

Obliczenia kwantowo- mechaniczne fazy skondensowanej

Prof. Marek Kręglewski

Zagadnienia

I. Podstawy eksperymentalne mechaniki kwantowej

1. Rozkład widmowy ciała doskonale czarnego
2. Zjawisko fotoelektryczne
3. Efekt Comptona
4. Widmo atomu wodoru

II. Podstawowe pojęcia mechaniki kwantowej

1. Hipoteza de Broglie'a
2. Dualizm falowo-korpuskularny
3. Zasada nieoznaczoności
4. Funkcja falowa
5. Normalizacja funkcji falowej
6. Gęstość prawdopodobieństwa
7. Operatory położenia i pędu
8. Operator energii całkowitej
9. Średnia kwantowo-mechaniczna
10. Równanie Schrödingera

Zagadnienia

III. Proste modele chemii kwantowej

1. Ruch cząstki swobodnej
2. Cząstka w pudle jednowymiarowym
 - a) kształt potencjału
 - b) zszywanie funkcji falowej na granicy obszarów
 - c) normalizacja funkcji falowej
 - d) energia cząstki w pudle
 - e) prawdopodobieństwo zaobserwowania cząstki w różnych częściach pudła potencjału
 - f) obliczenie średniej kwantowo-mechanicznej położenia i pędu
 - g) zasada wariacyjna
3. Cząstka w pudle dwuwymiarowym
 - a) Separacja dwuwymiarowego równania Schrödingera
 - b) Iloczynowa postać funkcji falowej
 - c) Energia cząstki
 - d) Degeneracja stanów
4. Przejście przez barierę potencjału
 - a) Modelowanie ścieżki reakcji
 - b) Energia aktywacji dla złożonych układów molekularnych

Zagadnienia

IV. Atom wodoru

1. Operator energii potencjalnej w atomie wodoru
2. Współrzędne środka masy
3. Separacja ruchu translacyjnego od ruchów względnych
4. Układ współrzędnych sferycznych
5. Element objętości dV dla całki we współrzędnych sferycznych
6. Schemat rozwiązania równania
7. Zbiór liczb kwantowych dla atomu wodoru
8. Wykres gęstości radialnej dla stanów $1s$ i $2s$

V. Atom wieloelektronowy

1. Doświadczenie Sterna-Gerlacha
2. Zasada nierozróżnialności jednakowych cząstek
3. Podstawowe własności bozonów i fermionów
4. Zakaz Pauliego
5. Hamiltonian dla atomu wieloelektronowego w przybliżeniu nieskończenie ciężkiego jądra
6. Atom helu
 - a) Funkcja falowa w przybliżeniu jednoelektronowym
 - b) Spinorbitale atomowe
 - c) Stany singletowe i tripletowe atomu helu
7. Atomy więcej niż dwuelektronowe
 - a) Wykładnikowa postać funkcji falowej
 - b) Poziomy energetyczne atomu w atomie wieloelektronowym
 - c) Wypadkowy spin układu elektronów
 - d) Reguła Hunda dla degeneracji orbitalnej

Zagadnienia

VI. Cząsteczka H_2^+

1. Definicja cząsteczki
2. Hamiltonian cząsteczki
3. Orbitale molekularne a orbitale atomowe
4. Wariacyjne rozwiązanie równania Schrödingera dla cząsteczki
5. Całka nakrywania
6. Całka rezonansowa
7. Orbitale wiążące i antywiążące
8. Energia całkowita cząsteczki H_2^+
 - a) odległość równowagowa R_e
 - b) energia wiązania D_e
9. Zastosowanie metody wariacyjnej do cząsteczki H_2^+
10. Atom zjednoczony

Zagadnienia

VII. Cząsteczki dwuatomowe

1. Cząsteczka wodoru
 - a) Hamiltonian dla cząsteczki wodoru
 - b) Diagram korelacyjny dla cząsteczki wodoru (atom zjednoczony a atomy rozdzielone)
 - c) Całki kulombowskie i wymienne
2. Wiązania σ i π w cząsteczce i ich symetria
3. Odpychanie walencyjne
4. Cząsteczki dwuatomowe heterojądrowe
5. Orbitale zhybrydyzowane
6. Efektywność mieszania orbitali atomowych

Zagadnienia

VIII. Obliczenia ab initio

1. Metoda Hartree-Focka
2. Wyznacznikowe funkcje falowe Slatera
3. Orbitale Gaussowskie a Slaterowskie
4. Metoda liniowych kombinacji orbitali atomowych (LCAO)
5. Centrowanie orbitali atomowych
6. Metoda Hartree-Focka dla układów zamkniętopowłokowych
7. Metoda pola samouzgodnionego (SCF LCAO MO)
8. Orbitale HOMO i LUMO
9. Bazy orbitali atomowych
10. Korelacja ruchów elektronów
11. Energia korelacji
12. Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)
13. Metoda sprzężonych klasterów (CC)
14. Rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta (MP2)

Zagadnienia

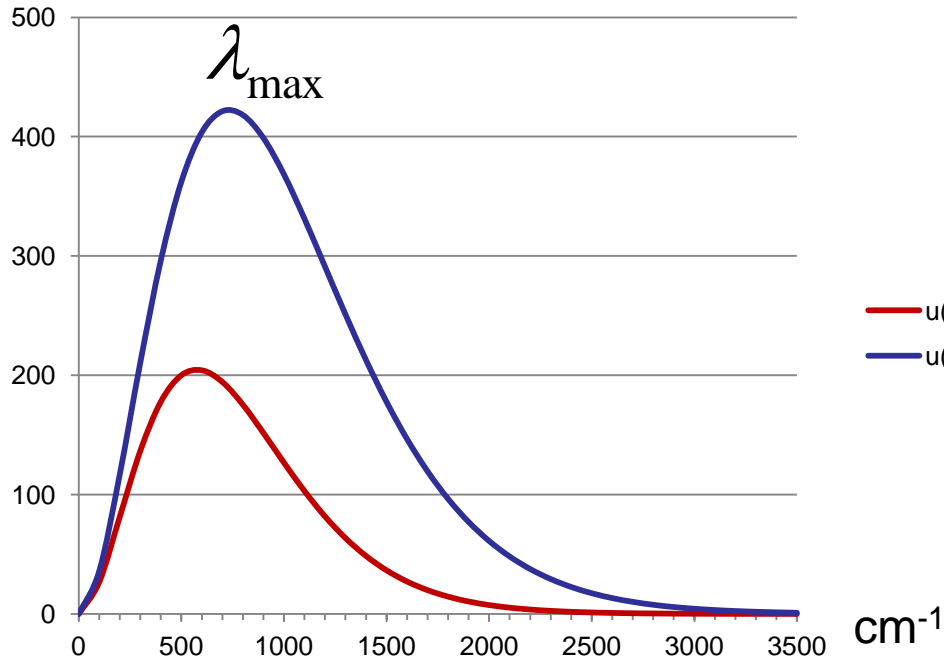
IX. Obliczanie dla ciała stałego

1. Kwantowo-chemiczne modele ciała stałego.
2. Symetria cząsteczki
3. Symetria translacyjna
4. Modelowanie właściwości fizykochemicznych cząsteczek w fazie stałej.
5. Struktura pasmowa stanów elektronowych.
6. Przewidywanie reaktywności centrów aktywnych.
7. Modelowanie i rola wiązań wodorowych
8. Kompleksy molekularne

Zalecana literatura

- 1) W.Kołos, Chemia kwantowa, PWN, Warszawa 1991.
- 2) L.Piela, Idee chemii kwantowej, PWN, Warszawa 2001
- 3) W.Kołos, J.Sadlej, Atom i cząsteczka, WNT, Warszawa 1998

Widmo ciała doskonale czarnego



Gęstość energii promieniowania:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} * \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{b}{T}$$

Hipoteza Plancka (1900):

$$\Delta E = h\nu$$

(kwant promieniowania)

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Widmo ciała doskonale czarnego (klasycznie)

Gęstość promieniowania $\frac{dU}{d\omega} = \rho(\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} \langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \Big|_0^{\infty} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta} \right) = \frac{\frac{1}{\beta^2}}{\frac{1}{\beta}} = \frac{\beta}{\beta^2} = \frac{1}{\beta}$$

$$\langle E \rangle = kT$$

Całkowita energia promieniowania (całkowanie czyli założenie ciągłości zmian energii)

$$U = \int_0^{\infty} \frac{2\omega^2}{\pi c^3} kT d\omega = \frac{2\omega^3}{3\pi c^3} kT \Big|_0^{\infty} \rightarrow \infty \quad \text{Katastrofa nadfioletowa}$$

Widmo ciała doskonale czarnego

Planck założył, że energia jest emitowana w sposób nieciągły

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n}}$$

$$E_n = n\varepsilon_0$$

$$\varepsilon_0 = \eta\omega$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-2\beta\varepsilon_0} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}}$$

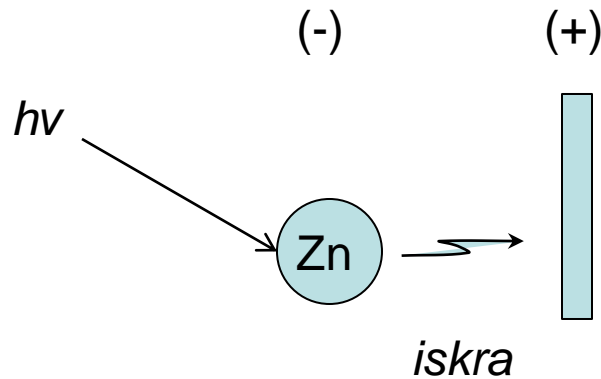
szereg geometryczny

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{-\beta\varepsilon_0} - 1}$$

$$u(\omega, T) = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{-\beta\varepsilon_0} - 1} = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{2\hbar}{\pi c^3} \frac{\omega^3}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

jednostki: $\text{J s s}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^2 = \text{J m}^{-2}$, czyli strumień energii przepływający przez powierzchnię 1 m^2

Efekt fotoelektryczny



Prawa Lenarda (1899 rok)

- 1) Liczba wyzwanych elektronów proporcjonalna do natężenia promieniowania
- 2) Maksymalna prędkość elektronów zależy od częstości promieniowania, nie od jego natężenia

Wzór Einsteina (1905 rok, nagroda Nobla w 1921):

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + W$$

„In fact, it seems to me that the observations on "black-body radiation", photoluminescence, the production of cathode rays by ultraviolet light and other phenomena involving the emission or conversion of light can be better understood on the assumption that the energy of light is distributed discontinuously in space. According to the assumption considered here, when a light ray starting from a point is propagated, the energy is not continuously distributed over an ever increasing volume, but it consists of a finite number of energy quanta, localised in space, which move without being divided and which can be absorbed or emitted only as a whole.”

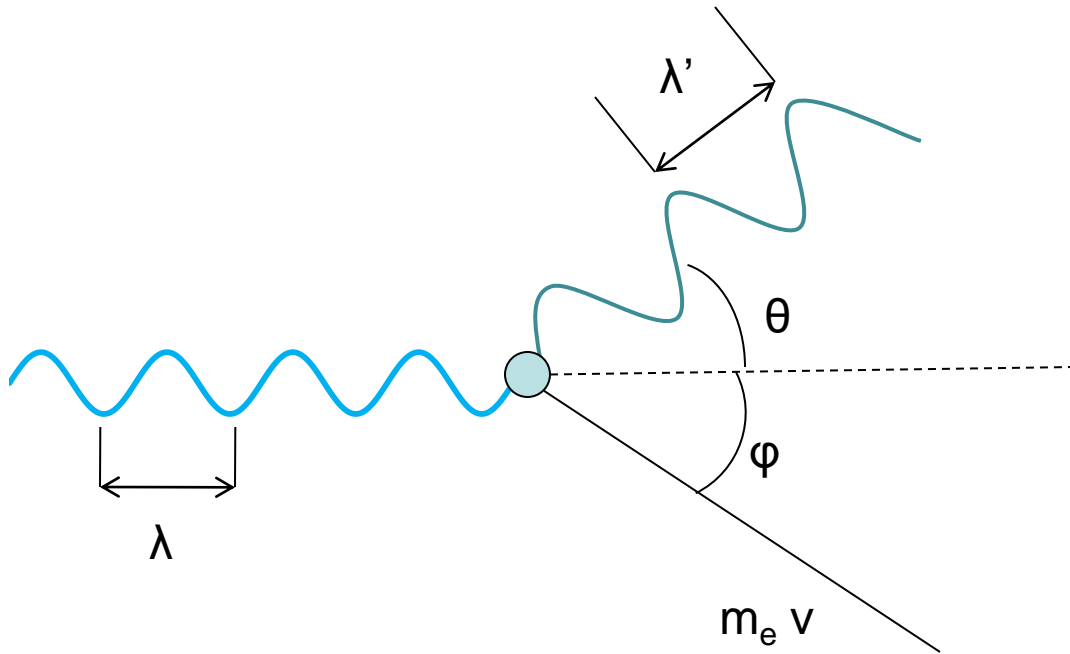
[Albert Einstein, 1905](#)

Photoelectric effect

Es scheint mir nun in der Tat, daß die Beobachtungen über die „schwarze Strahlung“, Photolumineszenz, die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und andere die Erzeugung bez. Verwandlung des Lichtes betreffende Erscheinungsgruppen besser verständlich erscheinen unter der Annahme, daß die Energie des Lichtes diskontinuierlich im Raume verteilt sei. Nach der hier ins Auge zu fassenden Annahme ist bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahles die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werden der Räume verteilt, sondern es besteht dieselbe aus einer endlichen Zahl von in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können.

"Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". Albert Einstein, Annalen der Physik. Vol. 322 No. 6 (1905): 132–148.

Efekt Comptona (1923)



$$\lambda' > \lambda$$

$$p_e = m_e v$$

$$p_f = h/\lambda$$

$$p_e = p_f$$

$$m_e v = h/\lambda$$

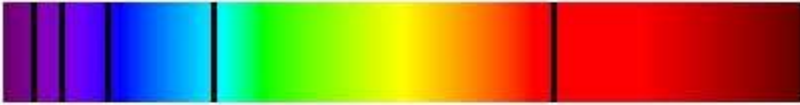
$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$$

$$\Delta\lambda = 2\Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

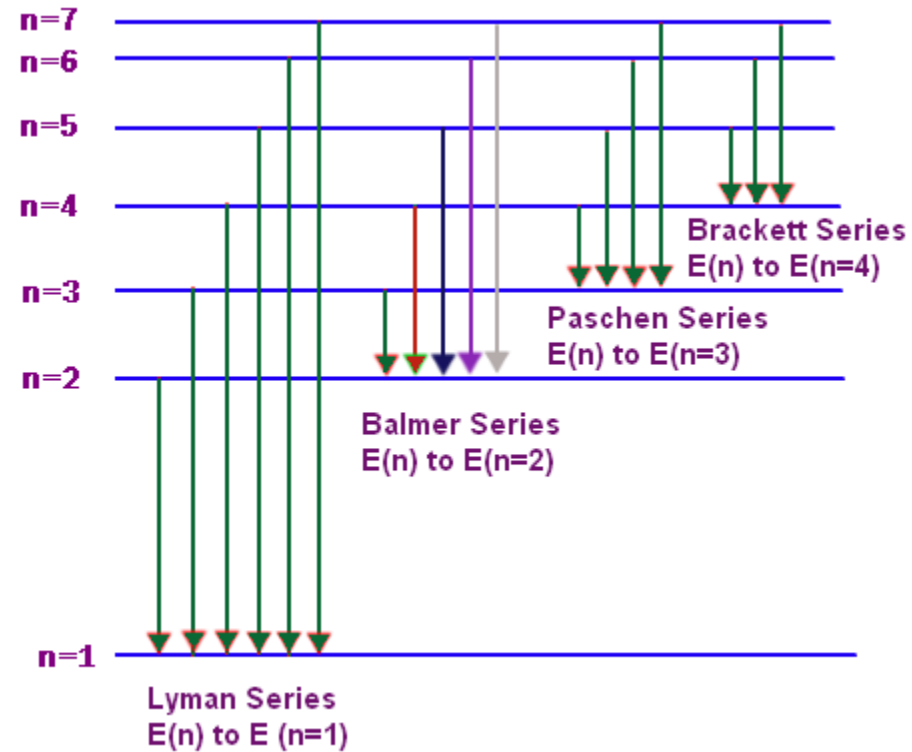
$$\Lambda = \frac{h}{m_e c} = 2,426 \cdot 10^{-12} m = 0,02426 \text{ \AA}$$

Widmo atomu wodoru

Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



$$\Delta E = T_i - T_j$$

$$\lambda = hc / \Delta E$$

$$[m] = \frac{[J * s] * [m / s]}{[J]}$$

Hipoteza de Broglie'a

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

$$m = 2\text{g}$$

$$v = 1000 \text{ m/s}$$

$$p = 2 \text{ kg m /s}$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

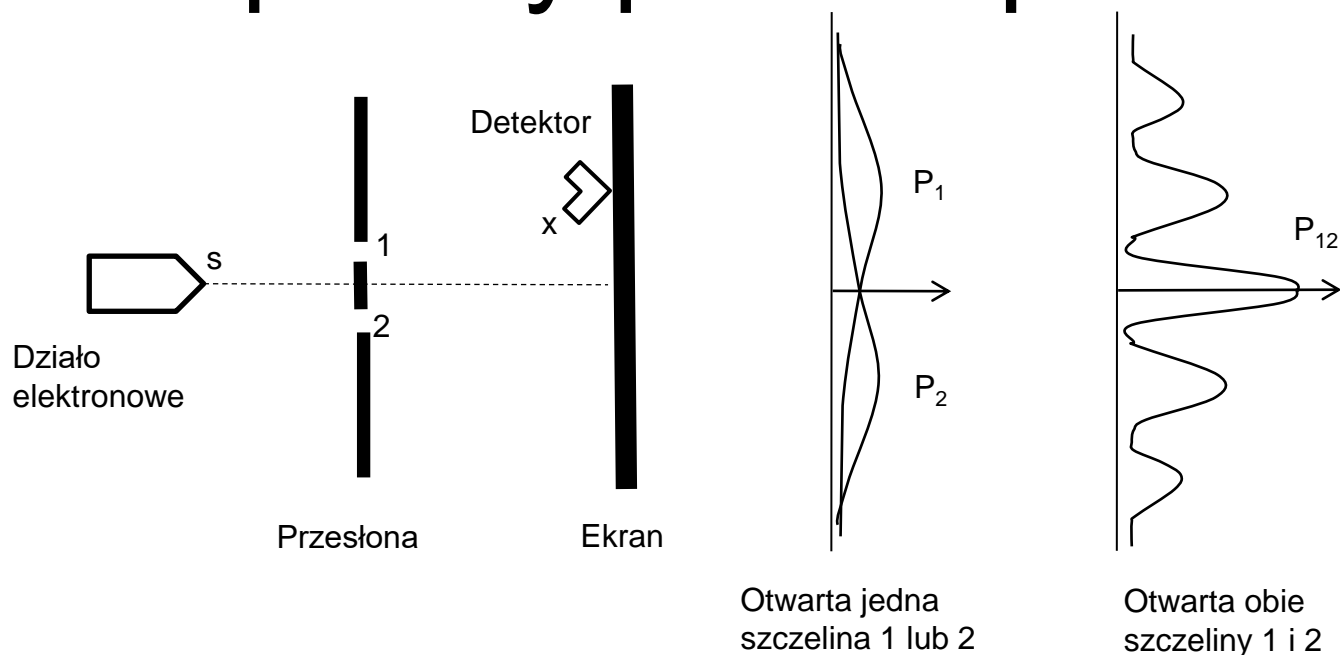
$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m /s}$$

$$\lambda = 6,62 \cdot 10^{-34} / 2 \text{ m} = 3,31 \cdot 10^{-25} \text{ nm}$$

Dualizm falowo-korpuskularny

Kluczowe założenie mechaniki kwantowej

Amplitudy prawdopodobieństwa



$$\langle \text{przybywa do } x | \text{opuszcza } s \rangle \equiv \langle x | s \rangle$$

Amplituda prawdopodobieństwa przejścia od s do x

$$\begin{aligned} \phi_1 &\equiv \langle x | 1 \rangle \langle 1 | s \rangle & P_1 &= |\phi_1|^2 & P_{12} &= |\phi_1 + \phi_2|^2 \\ \phi_2 &\equiv \langle x | 2 \rangle \langle 2 | s \rangle & P_2 &= |\phi_2|^2 & & \end{aligned}$$

W doświadczeniu obserwujemy prawdopodobieństwa, jednak w opisie zjawiska korzystamy ze składania amplitud prawdopodobieństwa

Zasada nieoznaczoności

$$\Delta p_x * \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E * \Delta t \geq \hbar$$

1923 - Werner Heisenberg (1932 – Nagroda Nobla)

Sformułowanie dokładne zasady nieoznaczoności

$$\langle \Delta p_x^2 \rangle * \langle \Delta x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Funkcja falowa

Postulat I

Wszystkie informacje o układzie można uzyskać z funkcji falowej Ψ

Kwadrat modułu funkcji falowej $|\Psi|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

Funkcja falowa musi być całkowalna z kwadratem

Operatory wielkości mechanicznych

Postulat II

Operatory położenia i pędu

$$\hat{x} = x *$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Operator jest określony przez jego działanie na funkcję

Operator wielkości złożonej powstaje przez zastąpienie w klasycznym wzorze na wielkość mechaniczną pędów p_x operatorami pędów \hat{p}_x

Operator energii całkowitej Hamiltonian

$$E_{całk} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{m\vec{v}^2}{2} + V(x, y, z) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(x, y, z) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V}(x, y, z)$$

Ewolucja czasowa funkcji

Postulat III

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

← ewolucja się w czasie

Jeżeli potencjał nie zmienia się w czasie to równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

gdzie E – energia stanu stacjonarnego, Ψ – funkcja własna

Wyniki pomiarów idealnych

Postulat IV

Jeżeli funkcja falowa Ψ jest funkcją własną operatora \hat{A}
(operator dowolnej wielkości fizycznej)

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \qquad \text{równanie własne}$$

To wynikiem pomiaru może być tylko odpowiednia wartość własna a .

Średnia wartość wielkości mechanicznej

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi dV}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dV}$$

$$\langle \hat{A} \rangle = a \qquad \text{gdy } \Psi \text{ jest funkcją własną operatora } \hat{A}$$

$$\langle \hat{A} \rangle \neq a \qquad \text{gdy } \Psi \text{ nie jest funkcją własną operatora } \hat{A}$$

Przykłady równania własnego

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$

\hat{A} – operator

a – wartość własna

$$-\frac{d^2}{dx^2} \sin x = -\frac{d}{dx} \cos x = 1 * \sin x$$

$x \in \langle 0, \pi \rangle$

$$\int_0^{\pi} (\sin x)^2 dx = \frac{\pi}{2}$$

$$\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} \quad a = 1$$

$$-\frac{d^2}{dx^2} e^{-x} = +\frac{d}{dx} e^{-x} = -1 * e^{-x}$$

$x \in \langle 0, \infty \rangle$

$$\int_0^{\infty} e^{-2x} dx = \frac{1}{2}$$

$$\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} \quad a = -1$$

$$-\frac{d^2}{dx^2} e^x = -\frac{d}{dx} e^x = -1 * e^x$$

$x \in \langle -\infty, 0 \rangle$

$$\int_{-\infty}^0 e^{2x} dx = \frac{1}{2}$$

$$\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} \quad a = -1$$

Funkcje niebędące funkcjami własnymi

$$-\frac{d^2}{dx^2}x^2 = -\frac{d}{dx}2x = 2 \quad \text{brak funkcji po prawej stronie}$$

$$-\frac{d^2}{dx^2}e^{-x^2} = +\frac{d}{dx}2xe^{-x^2} = (2 - 4x^2)e^{-x^2}$$

inna funkcja po prawej stronie

Spin cząstki

Postulat V

Spin – wewnętrzny moment pędu cząstki

Spin opisany jest swoją współrzędną (σ)

Mierzalne są kwadrat wielkości spinu

$$s(s + 1)\hbar^2$$

i jedna z jego składowych

$$m_s \hbar$$

$$m_s = -s, -s+1, \dots, +s$$

s jest charakterystyczne dla cząstki:

całkowite dla bozonów,

połówkowe dla fermionów

Symetria funkcji falowej

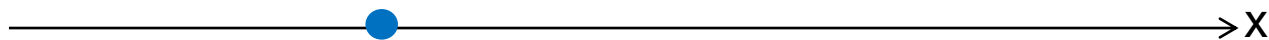
Postulat VI

Symetria dotyczy przenumrowania cząstek, czyli współrzędne cząstki 1 stają się współrzędnymi cząstki 2 i odwrotnie.

Dla fermionów $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

Dla bozonów $\Psi(1,2) = +\Psi(2,1)$

Cząstka swobodna



m – masa cząstki

$$E_{całk} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{mv_x^2}{2} + 0 = \frac{p_x^2}{2m} + 0$$

Wzór klasyczny

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) = \frac{\left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)\left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)}{2m} + 0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Operator energii

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x)$$

Ruch

$$\Psi(x) = Ne^{ikx} \quad \frac{d\Psi}{dx} = N(ik)e^{ikx} \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = N(ik)^2 e^{ikx} = -Nk^2 e^{ikx} \quad \text{w kierunku } +x$$

$$\Psi(x) = Ne^{-ikx} \quad \frac{d\Psi}{dx} = N(-ik)e^{-ikx} \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = N(-ik)^2 e^{-ikx} = -Nk^2 e^{-ikx} \quad \text{w kierunku } -x$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)(-Nk^2 e^{\pm ikx}) = ENe^{\pm ikx}$$

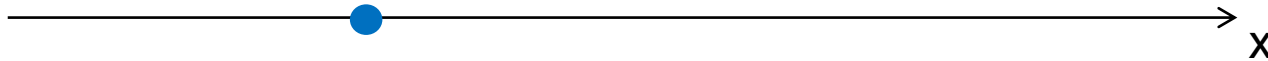
$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} Ne^{\pm ikx} = ENe^{\pm ikx}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Energia cząstki poruszającej się w kierunku $+x$ lub $-x$

Cząstka swobodna cd.

m – masa cząstki



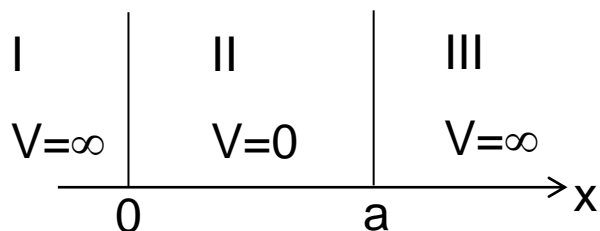
$$\hat{p}_x \Psi = p_x \Psi$$

$$-i\hbar \frac{d\Psi(x)}{dx} = p_x \Psi(x)$$

$\Psi(x) = Ne^{ikx}$	$\frac{d\Psi}{dx} = Nike^{ikx}$	$-i\hbar(Nike^{ikx}) = p_x(Ne^{ikx})$	$p_x = \hbar k$
$\Psi(x) = Ne^{-ikx}$	$\frac{d\Psi}{dx} = -Nike^{-ikx}$	$-i\hbar(-Nike^{-ikx}) = p_x(Ne^{-ikx})$	$p_x = -\hbar k$

Funkcja Ψ jest funkcją własną operatora energii i operatora pędu.

Cząstka w pudle potencjału



Cząstka o masie m

W obszarach I i III cząstka nie może się znaleźć, a zatem

$$\psi_I(x) = 0$$

$$\psi_{III}(x) = 0$$

W obszarze II ($x \in \langle 0, a \rangle$) równanie Schrödingera ma postać

$$\hat{H}\psi_{II} = E\psi_{II} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} = E\psi_{II}(x)$$

$$\psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

funkcja własna

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2$$

wartość własna

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Normalizacja funkcji

$$\psi_{II}(x) = N \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$N^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = N^2 \int_0^a \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right] dx =$$

$$= N^2 \frac{1}{2} \left[\int_0^a dx - \int_0^a \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) dx \right] =$$

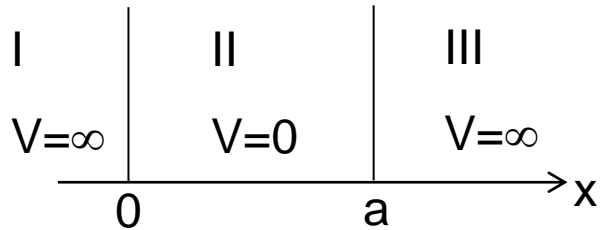
$$= N^2 \frac{1}{2} \left[x \Big|_0^a - \frac{a}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \Big|_0^a \right] = N^2 \frac{a}{2} = 1$$

$$N^2 = \frac{2}{a}$$

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

współczynnik normalizacji funkcji własnej

Warunki brzegowe dla funkcji



Ogólna postać funkcji

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x)$$

$$\psi(x) = N \sin(bx + c)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} N \sin(bx + c) = -\frac{\hbar^2 b}{2m} \frac{d}{dx} N \cos(bx + c) = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} N \sin(bx + c) \quad E = \frac{\hbar^2 b^2}{2m}$$

Warunki brzegowe

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(a) = 0$$

$$\psi(0) = N \sin(b \cdot 0 + c) = 0$$

$$\psi(a) = N \sin(b a) = 0$$

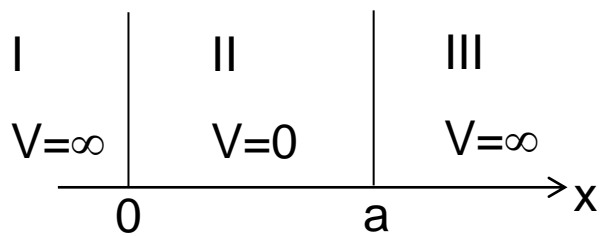
$$c = 0$$

$$ba = n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$b = \frac{n\pi}{a}$$

$$\psi(x) = N \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

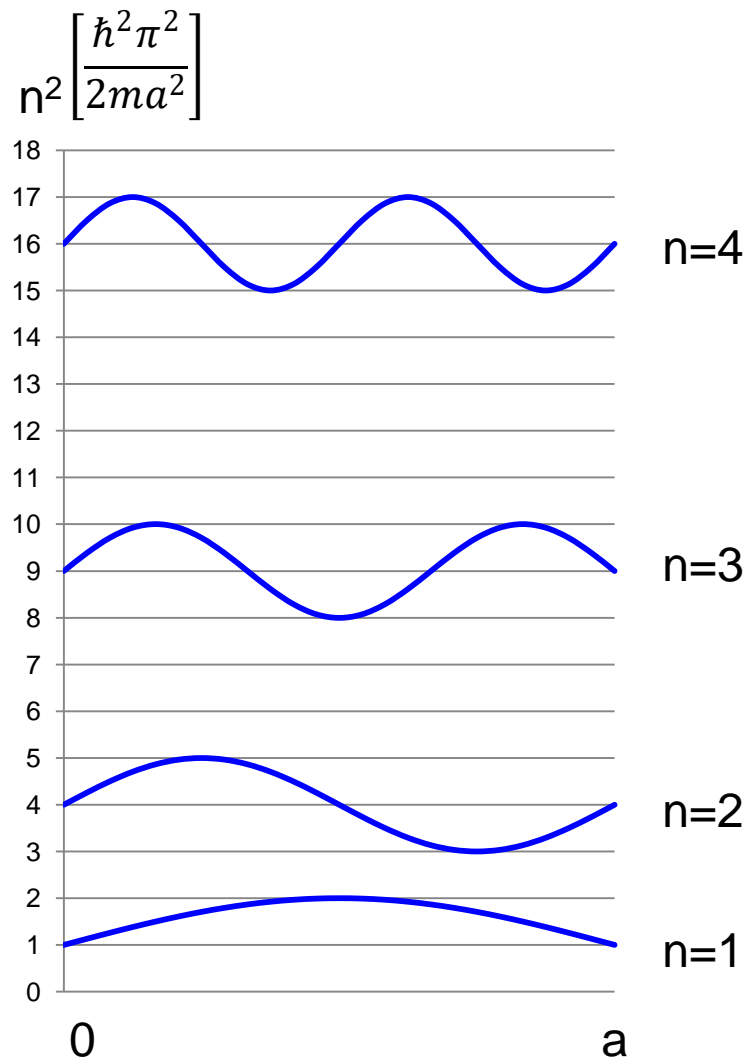
Cząstka w pudle potencjału



Obszar ruchu ograniczony do przedziału $\langle 0, a \rangle$.

$$\psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$



Wartości oczekiwane

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi dV}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dV}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_0^a \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int_0^a \psi^* \psi dV}$$

Wartość oczekiwana energii

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx}{\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx} = \frac{\frac{2}{a} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \left(\frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx}{\frac{2}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx} = \\ &= \frac{-\frac{2}{a} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx}{\frac{2}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \end{aligned}$$

Wartości oczekiwane

Wartość oczekiwana pędu

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_x \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = -i\hbar \frac{2}{a} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \\ &= -i\hbar \frac{1}{a} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) dx = 0\end{aligned}$$

Wartość oczekiwana kwadratu pędu

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_x^2 \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \hbar^2 \frac{2}{a} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \\ &= \hbar^2 \frac{2}{a} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right] dx = \frac{\hbar^2 \pi^2}{a^2} n^2\end{aligned}$$

Wartości oczekiwane

Wartość oczekiwana położenia

$$\begin{aligned}\langle \hat{x} \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) x \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a} \frac{1}{2} \int_0^a x \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right] dx \\ &= \frac{1}{a} \left[\int_0^a x dx - x \frac{a}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \Big|_0^a + \frac{a}{2n\pi} \int_0^a \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) dx \right] = \frac{1}{a} \left[\frac{a^2}{2} - 0 - 0 \right] = \frac{a}{2}\end{aligned}$$

Wartość oczekiwana kwadratu położenia

$$\begin{aligned}\langle \hat{x}^2 \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) x^2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \frac{1}{a} \int_0^a x^2 \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right] dx \\ &= \frac{1}{a} \left[\int_0^a x^2 dx - x^2 \frac{a}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \Big|_0^a + \frac{2a}{2n\pi} \int_0^a x \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) dx \right] \\ &= \frac{1}{a} \left[\int_0^a x^2 dx - 0 + \frac{a}{n\pi} x \left(\frac{a}{2n\pi}\right) \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \Big|_0^a - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{n\pi}\right)^2 \int_0^a \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) dx \right] = a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right)\end{aligned}$$

Sprawdzenie zasady nieoznaczoności Heisenberga dla cząstki w pudle:

Nieoznaczoności położenia i pędu

$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

$$\Delta p_x = p_x - \langle p_x \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p_x^2 \rangle &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \\ &= \langle (x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) \rangle \langle (p_x^2 - 2p_x\langle p_x \rangle + \langle p_x \rangle^2) \rangle = \\ &= (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) (\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2) = \\ &= \left[a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right) - \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right] \left[\frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{a^2} - 0 \right] = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right) \hbar^2 \pi^2 n^2 = \\ &= \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right) \hbar^2 \pi^2 n^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{1}{3} \pi^2 n^2 - 2 \right) > \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned}$$

Cząstka w pudle potencjału

Funkcja własna (dokładna) $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$

Funkcje próbne (przybliżone):

$$\phi_1(x) = Nx(a-x)$$

$$\phi_2(x) = Nx^2(a-x) \qquad \phi_3(x) = Nx(a-x)^2$$

$$\phi_4(x) = Nx^2(a-x)^2$$

Normalizacja:

$$N^2 \int_0^a [x(a-x)]^2 dx = N^2 \int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4) dx = N^2 \left(a^2 \frac{x^3}{3} - 2a \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} \right) \Big|_0^a = N^2 \left(\frac{a^5}{3} - 2 \frac{a^5}{4} + \frac{a^5}{5} \right) = N^2 \frac{a^5}{30} = 1$$

$$N^2 = \frac{30}{a^5} \qquad N = \sqrt{\frac{30}{a^5}} \qquad \phi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$$

$$N^2 \int_0^a [x^2(a-x)]^2 dx = N^2 \int_0^a (a^2x^4 - 2ax^5 + x^6) dx = N^2 \left(a^2 \frac{x^5}{5} - 2a \frac{x^6}{6} + \frac{x^7}{7} \right) \Big|_0^a = N^2 \left(\frac{a^7}{5} - \frac{a^7}{3} + \frac{a^7}{7} \right) = N^2 \frac{a^7}{105} = 1$$

$$N^2 = \frac{105}{a^7} \qquad N = \sqrt{\frac{105}{a^7}} \qquad \phi_2(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}} x^2(a-x)$$

$$N^2 \int_0^a [x(a-x)^2]^2 dx = N^2 \int_0^a (a^4x^2 - 4a^3x^3 + 6a^2x^4 - 4ax^5 + x^6) dx = N^2 \left(a^4 \frac{x^3}{3} - 4a^3 \frac{x^4}{4} + 6a^2 \frac{x^5}{5} - 4a \frac{x^6}{6} + \frac{x^7}{7} \right) \Big|_0^a = N^2 \left(\frac{a^7}{3} - a^7 + \frac{6a^7}{5} - 2 \frac{a^7}{3} + \frac{a^7}{7} \right) = N^2 \frac{a^7}{105} = 1$$

$$N^2 = \frac{105}{a^7} \qquad N = \sqrt{\frac{105}{a^7}} \qquad \phi_3(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}} x(a-x)^2$$

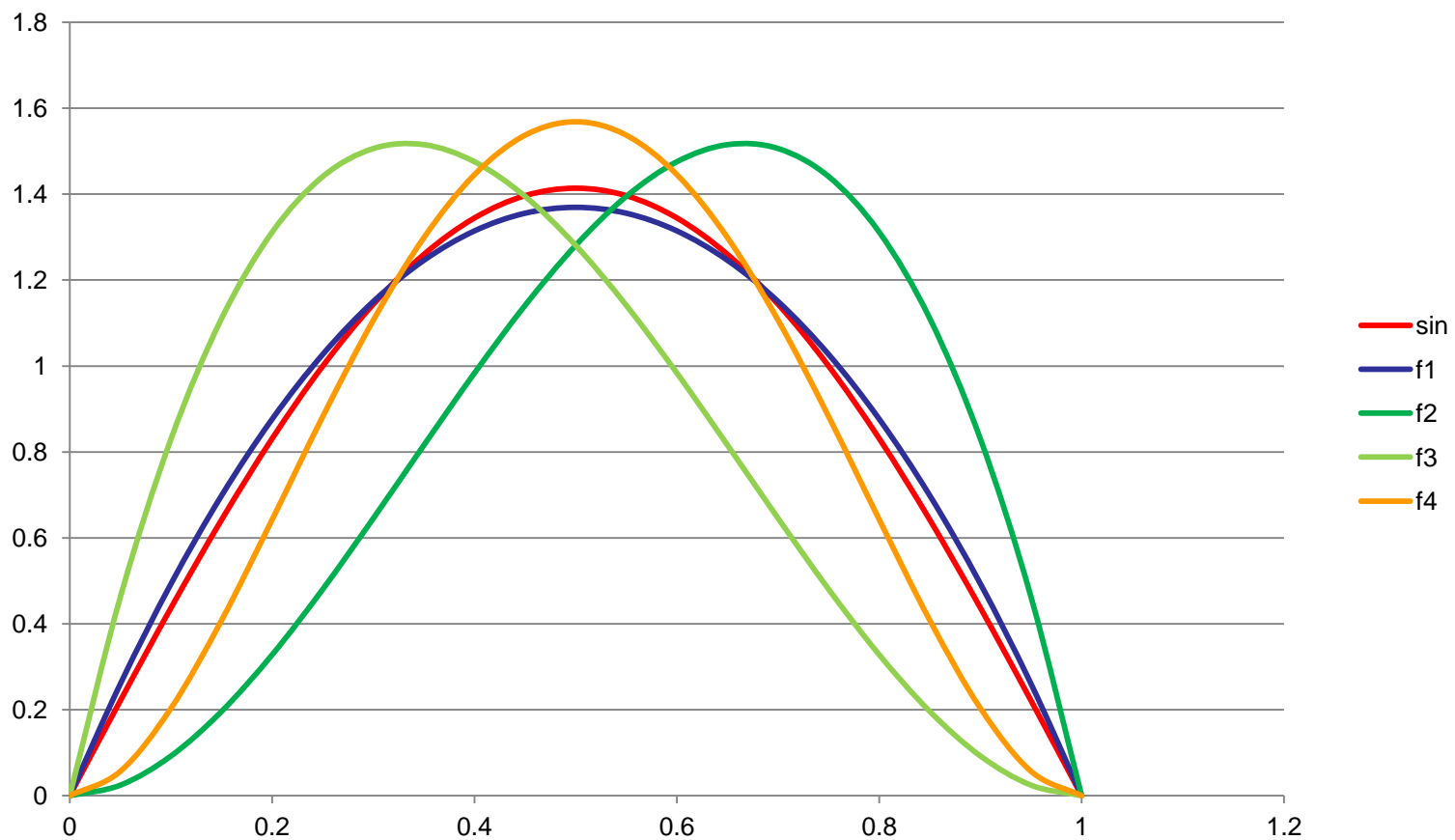
$$N^2 \int_0^a [x^2(a-x)^2]^2 dx = N^2 \int_0^a (a^4x^4 + 4a^2x^6 + x^8 - 4a^3x^5 + 2a^2x^6 - 4ax^7) dx = N^2 \int_0^a (x^8 - 4ax^7 + 6a^2x^6 - 4a^3x^5 + a^4x^4) dx =$$

$$= N^2 \left(\frac{x^9}{9} - 4a \frac{x^8}{8} + 6a^2 \frac{x^7}{7} - 4a^3 \frac{x^6}{6} + a^4 \frac{x^5}{5} \right) \Big|_0^a = N^2 a^9 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{2} + \frac{6}{7} - \frac{2}{3} + \frac{1}{5} \right) = N^2 \frac{a^9}{630} = 1$$

$$N^2 = \frac{630}{a^9} \qquad N = \sqrt{\frac{630}{a^9}} \qquad \phi_4(x) = \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2$$

Cząstka w pudle potencjału

Wykresy funkcji dokładnej i funkcji próbnych



Cząstka w pudle potencjału n=1

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

$$\phi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \quad \phi_2(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}} x^2(a-x) \quad \phi_3(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}} x(a-x)^2 \quad \phi_4(x) = \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2$$

$$\varepsilon = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\right] dx = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 9,87}{2ma^2}$$

$$\varepsilon = \int_0^a \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx = \frac{60}{a^5} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a x(a-x) dx = \frac{60}{a^5} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(a \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3}\right) \Big|_0^a = \frac{\hbar^2 10}{2ma^2}$$

$$\varepsilon = \int_0^a \sqrt{\frac{105}{a^7}} x^2(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{105}{a^7}} x^2(a-x) dx = \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a x^2(a-x)(2a-6x) dx$$

$$= \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a (2a^2 x^2 - 8ax^3 + 6x^4) dx = \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(2a^2 \frac{x^3}{3} - 8a \frac{x^4}{4} + 6 \frac{x^5}{5}\right) \Big|_0^a = \frac{\hbar^2 14}{2ma^2}$$

$$\varepsilon = \int_0^a \sqrt{\frac{105}{a^7}} x(a-x)^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{105}{a^7}} x(a-x)^2 dx = \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a x(a-x)^2 (-4a+6x) dx$$

$$= \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a (-4a^3 x + 14a^2 x^2 - 16ax^3 + 6x^4) dx = \frac{105}{a^7} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(-4a^3 \frac{x^2}{2} + 14a^2 \frac{x^3}{3} - 16a \frac{x^4}{4} + 6 \frac{x^5}{5}\right) \Big|_0^a = \frac{\hbar^2 14}{2ma^2}$$

$$\varepsilon = \int_0^a \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 dx = \frac{630}{a^9} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a x^2(a-x)^2 (2a^2 - 12ax + 12x^2) dx =$$

$$= \frac{630}{a^9} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int_0^a (-2a^4 x^2 + 16a^3 x^3 - 38a^2 x^4 + 36ax^5 - 12x^6) dx$$

$$= \frac{630}{a^9} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(-2a^4 \frac{x^3}{3} + 16a^3 \frac{x^4}{4} - 38a^2 \frac{x^5}{5} + 36a \frac{x^6}{6} - 12 \frac{x^7}{7}\right) \Big|_0^a = \frac{\hbar^2 12}{2ma^2}$$

Dwuwymiarowe pudło potencjału

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \right] \Psi(x, y) = E \Psi(x, y)$$

$$\Psi(x, y) = \psi_x(x) \psi_y(y)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \right] \psi_x(x) \psi_y(y) = E \psi_x(x) \psi_y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) \psi_y(y) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi_x(x) \psi_y(y) = E \psi_x(x) \psi_y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_y(y) \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \psi_x(x) \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = E \psi_x(x) \psi_y(y) \quad / \psi_x(x) \psi_y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_x(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_x(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = E_y$$

$$E_x + E_y = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) = E_x \psi_x(x)$$

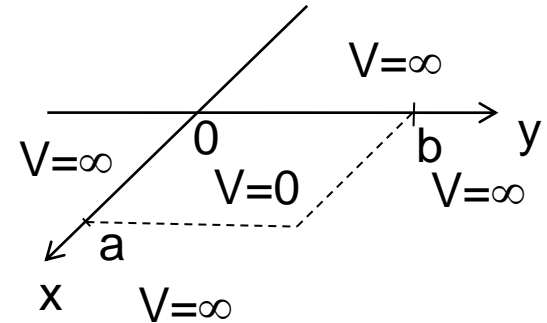
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = E_y \psi_y(y)$$

$$E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m a^2} \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$E_y = \frac{\hbar^2 \pi^2 k^2}{2m b^2} \quad \psi_k(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{k\pi}{b} y\right)$$

$$n=1,2,3,\dots$$

$$k=1,2,3,\dots$$



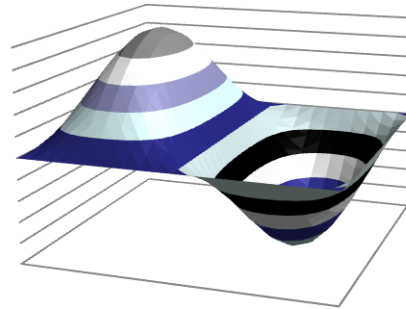
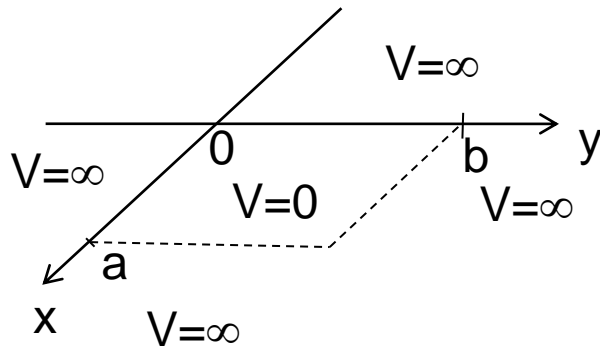
Dwuwymiarowe pudło potencjału

$$E_{n,k} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)$$

$$\Psi_{n,k}(x, y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{k\pi}{b} y\right)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$



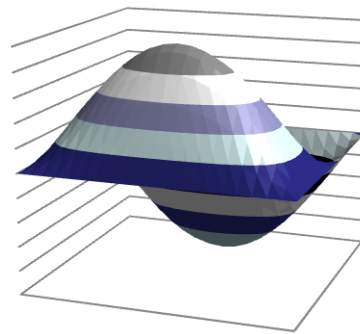
$$E_{1,2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{1^2}{a^2} + \frac{2^2}{a^2} \right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{5}{a^2}$$

$$\Psi_{1,2}(x, y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a} y\right)$$

Stany zdegenerowane:

$$a=b$$

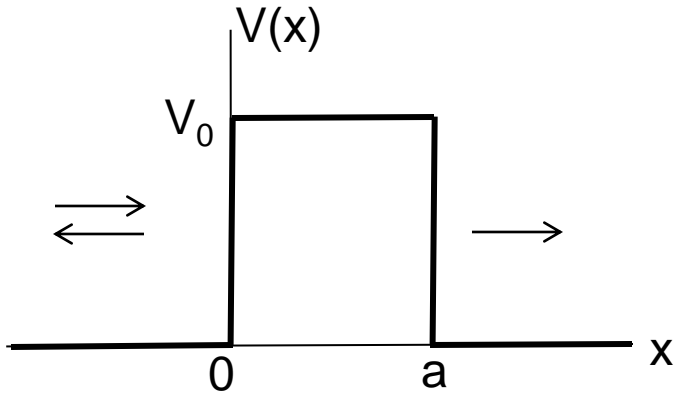
Wtedy $E_{1,2} = E_{2,1}$



$$E_{2,1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{2^2}{a^2} + \frac{1^2}{a^2} \right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{5}{a^2}$$

$$\Psi_{2,1}(x, y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} y\right)$$

Prostokątna bariera potencjału



Cząstka nadbiega z prawej strony z energią $E > 0$ i albo zawraca po odbiciu od bariery lub przechodzi przez barierę

W obszarze $x \leq 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

$$\Psi_{\text{I}}(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

W obszarze $x \geq a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

$$\Psi_{\text{III}}(x) = C e^{ikx}$$

$$k = + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Prostokątna bariera potencjału

W obszarze $0 < x < a$
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V_0 = E\Psi(x)$$

Rozwiązania dla 2 możliwych sytuacji

$E > V_0$ $\Psi_{II}(x) = F e^{i\alpha x} + G e^{-i\alpha x}$ $\alpha = + \left(\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$

$E \leq V_0$ $\Psi_{II}(x) = D e^{-\beta x}$ $\beta = + \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$

Warunki brzegowe dla funkcji

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \qquad \frac{d}{dx} \Psi_I(0) = \frac{d}{dx} \Psi_{II}(0)$$

$$\Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a) \qquad \frac{d}{dx} \Psi_{II}(a) = \frac{d}{dx} \Psi_{III}(a)$$

Prostokątna bariera potencjału

Współczynnik przejścia dla $E < V_0$

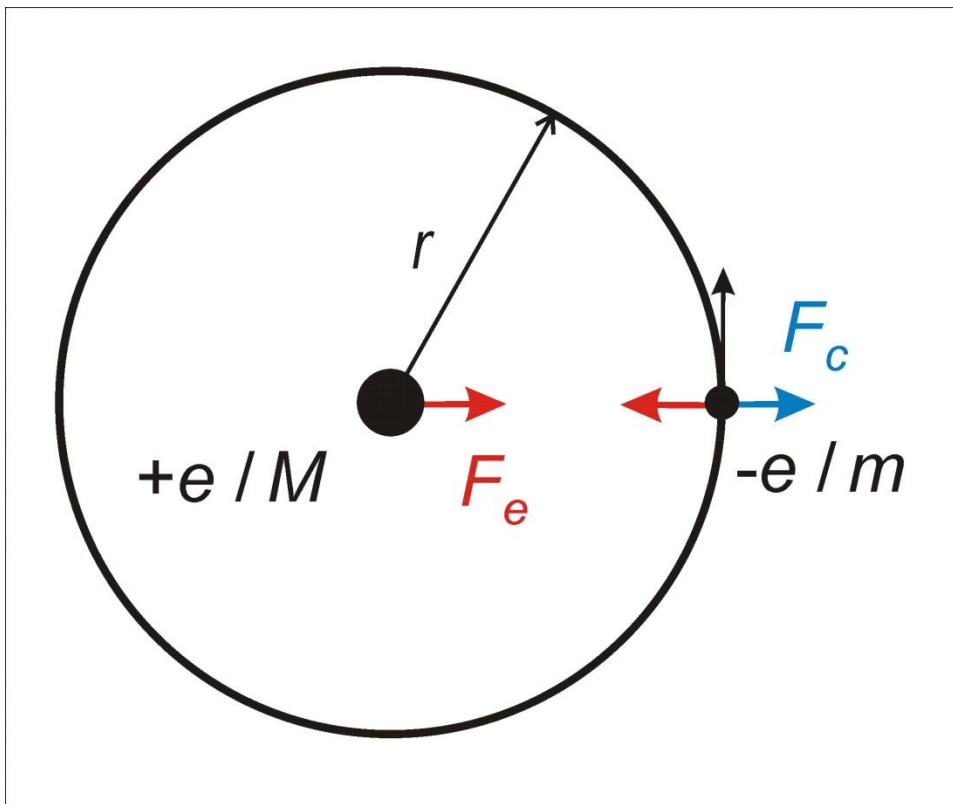
$$\left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\beta a)}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{\sinh(\beta a)}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} \right]^{-1}$$

Jaki byłby obraz klasyczny?

$$E \leq V_0 \quad \left| \frac{C}{A} \right|^2 = 0$$

$$E > V_0 \quad \left| \frac{C}{A} \right|^2 = 1$$

Atom wodoru – opis klasyczny



$$F_c = \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = F_e$$

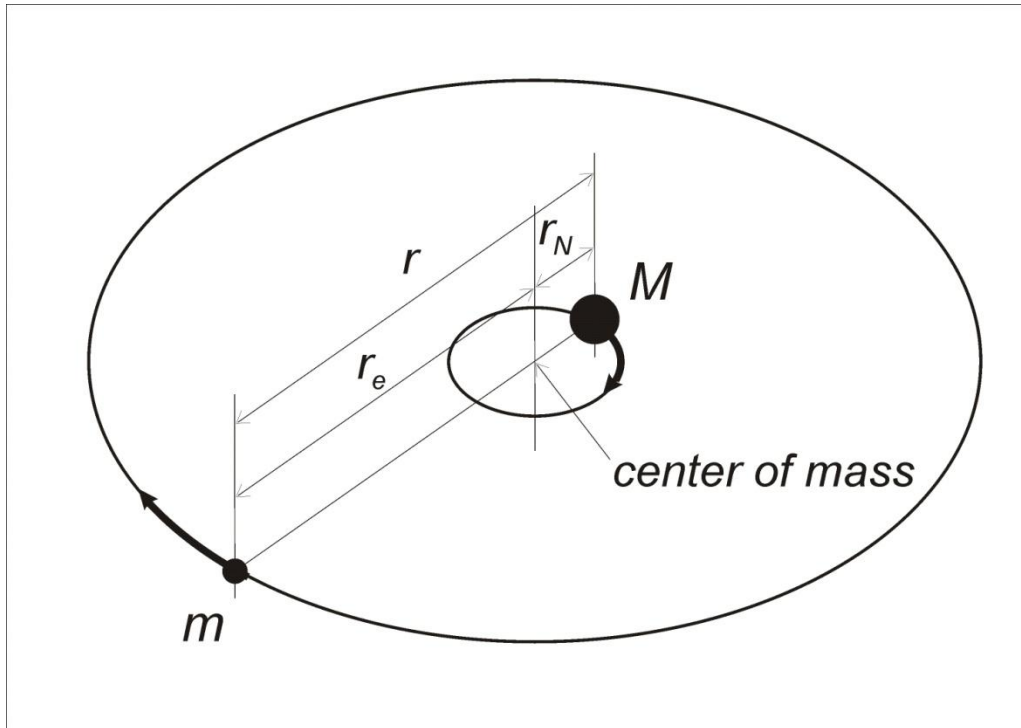
$$v = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0 mr)^{1/2}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

$$E = T + V \approx 13.6 \text{ eV}$$

$$\nu = \frac{1}{T} \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Zredukowana masa 2 ciał

⇒ ruch zredukowanej (efektywnej) masy wokół
środku masy



$$mr_e = Mr_N \quad r = r_e + r_N$$

$$m\omega r_e^2 + M\omega r_N^2 = n\eta$$

$$\frac{mM}{m+M} \omega r^2 = n\eta$$

$$\frac{mM}{m+M} = \mu$$

$$\mu / m = \begin{array}{l} 0.99945 \text{ (H)} \\ 0.99972 \text{ (D)} \end{array}$$

Atom wodoru 1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right] - \frac{e^2}{r}$$

$$r = \sqrt{(x_j - x_e)^2 + (y_j - y_e)^2 + (z_j - z_e)^2}$$

Współrzędne
środką masy:

$$X = \frac{M_j x_j + m_e x_e}{M_j + m_e}$$

$$Y = \frac{M_j y_j + m_e y_e}{M_j + m_e}$$

$$Z = \frac{M_j z_j + m_e z_e}{M_j + m_e}$$

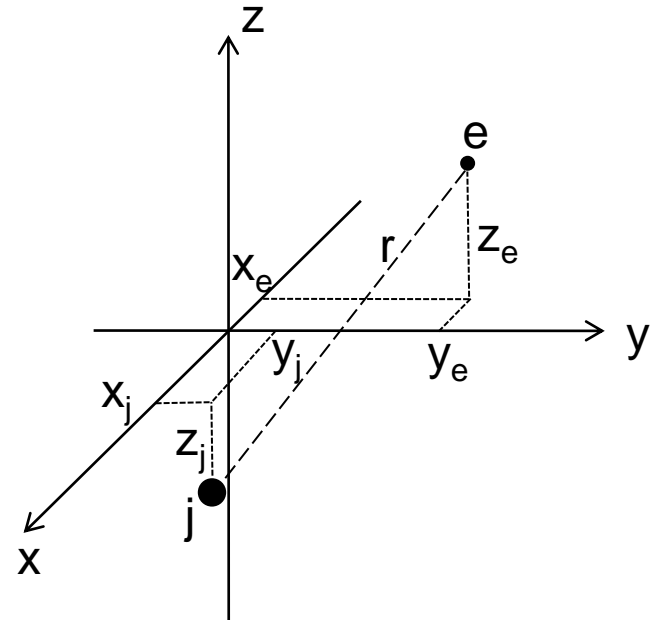
Współrzędne
względne:

$$x = x_e - x_j$$

$$y = y_e - y_j$$

$$z = z_e - z_j$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



$$\hat{H}\Psi(x_j, y_j, z_j, x_e, y_e, z_e) = E_c \Psi(x_j, y_j, z_j, x_e, y_e, z_e)$$

Atom wodoru 1a

Transformacja hamiltonianu do współrzędnych środka masy i względnych

$$\frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\partial X}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m}{m+M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} = \frac{\partial X}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{M}{m+M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \left(\frac{m}{m+M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{m^2}{(m+M)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m}{m+M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} = \left(\frac{M}{m+M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{M^2}{(m+M)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2M}{m+M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x}$$

$$- \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} \right]$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{M}{(m+M)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2}{m+M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{m}{(m+M)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{m+M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} \right]$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2(m+M)} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$$

Podobnie dla par współrzędnych $\{Y,y\}$, $\{Z,z\}$ a stąd:

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2(M_j + m_e)} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{r}$$

Atom wodoru 2

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(M_j + m_e)} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right]}_{H_{tr}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{r}}_{H_e}$$

$$\Psi(x_j, y_j, z_j, x_e, y_e, z_e) = \Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \Phi(X, Y, Z) \psi(x, y, z)$$

Równanie Schrödingera po separacji:

$$\hat{H}_{tr} \Phi(X, Y, Z) = E_{tr} \Phi(X, Y, Z)$$

$$\hat{H}_e \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

$$E_c = E_{tr} + E$$

Atom wodoru 3

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{r}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Równanie Schrödingera:

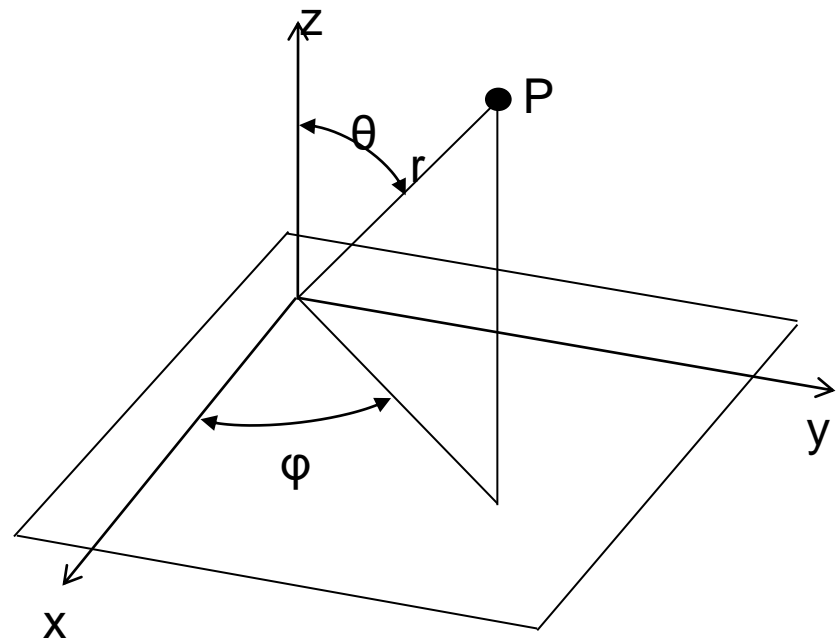
$$\hat{H}_e \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Współrzędne sferyczne:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$



$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi$$

Atom wodoru 4

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{r}$$

$$\hat{H}_e \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

równanie we
współrzędnych
sferycznych

Po separacji układ 3 równań:

$$-i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_m(\varphi) = m \hbar \Phi_m(\varphi)$$

równanie:
azymutalne

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta_{lm}(\theta) = l(l+1) \Theta_{lm}(\theta)$$

horyzontalne

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - l(l+1) \right] - \frac{e^2}{r} \right\} R_{nlm}(r) = E_n R_{nlm}(r)$$

radialne

Atom wodoru 5

Warunki brzegowe generujące liczby kwantowe

Równanie azymutalne:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Równanie horyzontalne:

$$\Theta(\theta) \quad \text{całkowalna z kwadratem} \quad l=0, 1, 2, 3, \dots \quad m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$$

Równanie radialne:

$$R(r) \quad \text{całkowalna z kwadratem} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad l=0, 1, \dots, n-1$$

$$\text{Energia atomu wodoru} \quad E = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -R_H \frac{1}{n^2} \quad R_H = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Atom wodoru 6

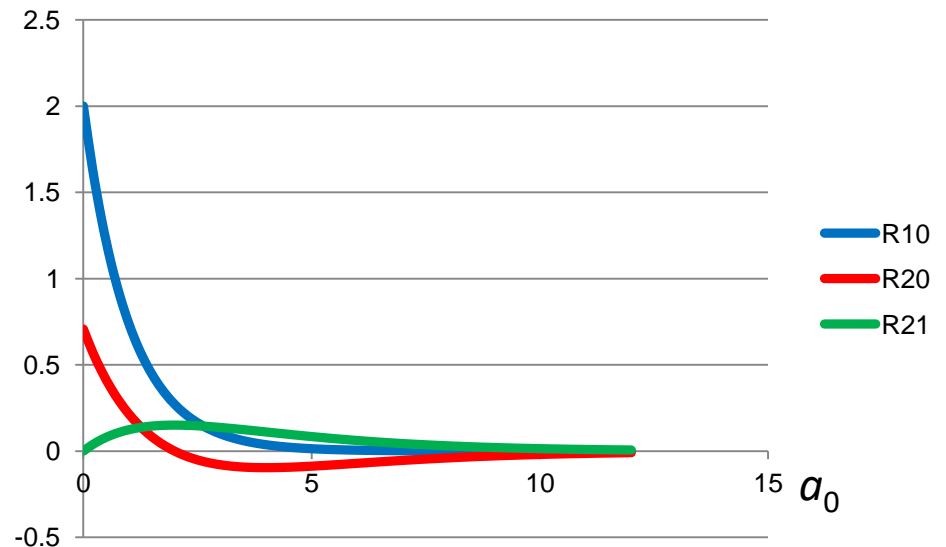
Funkcje falowe dla atomu wodoru $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

Funkcje radialne:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0}$$

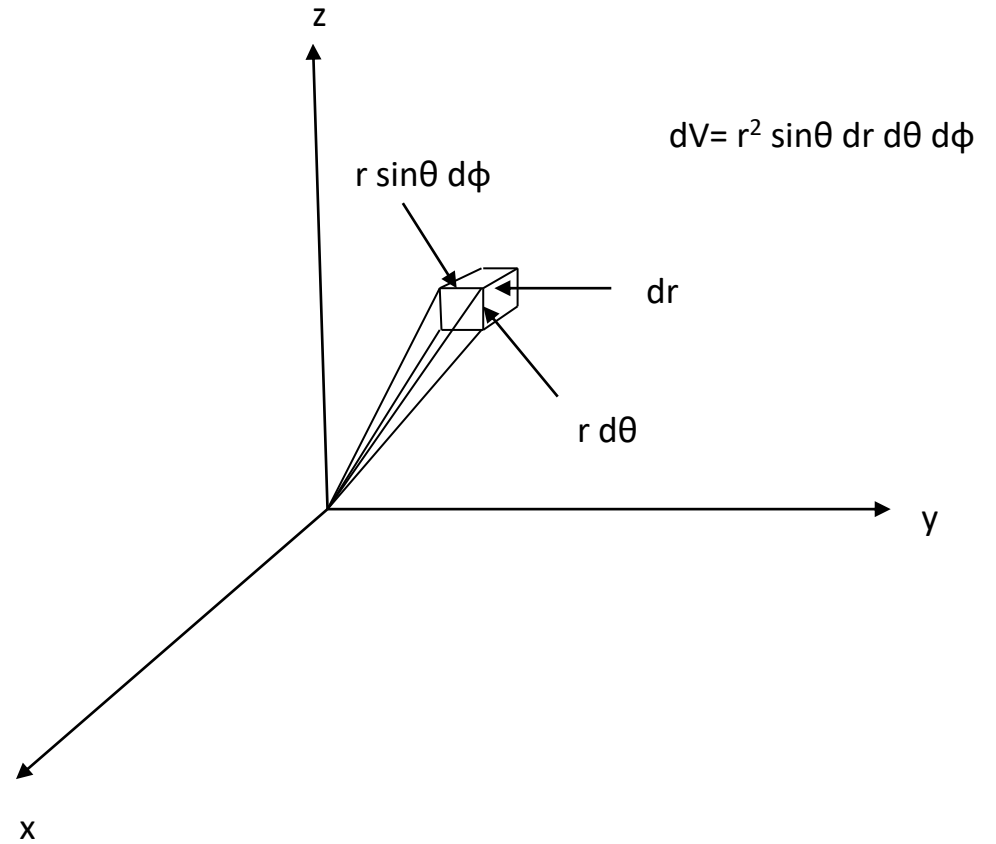
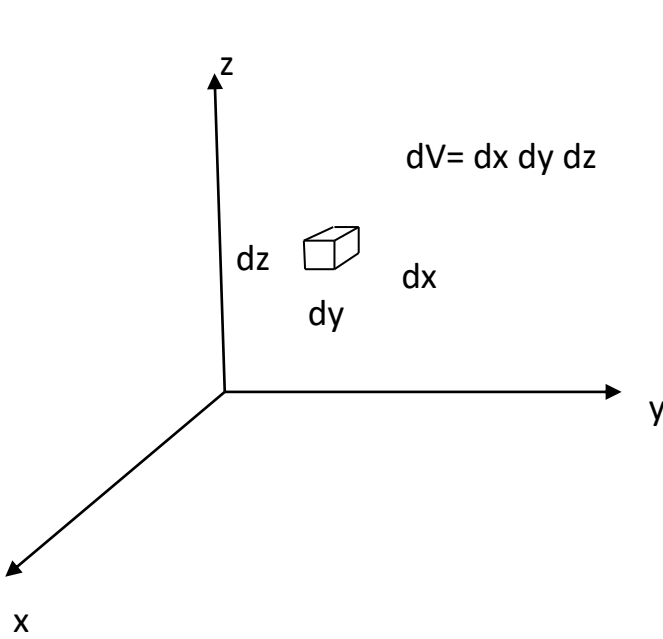


$$a_0 = 0,529 \text{ \AA} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

promień Bohra

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

Element objętości dV



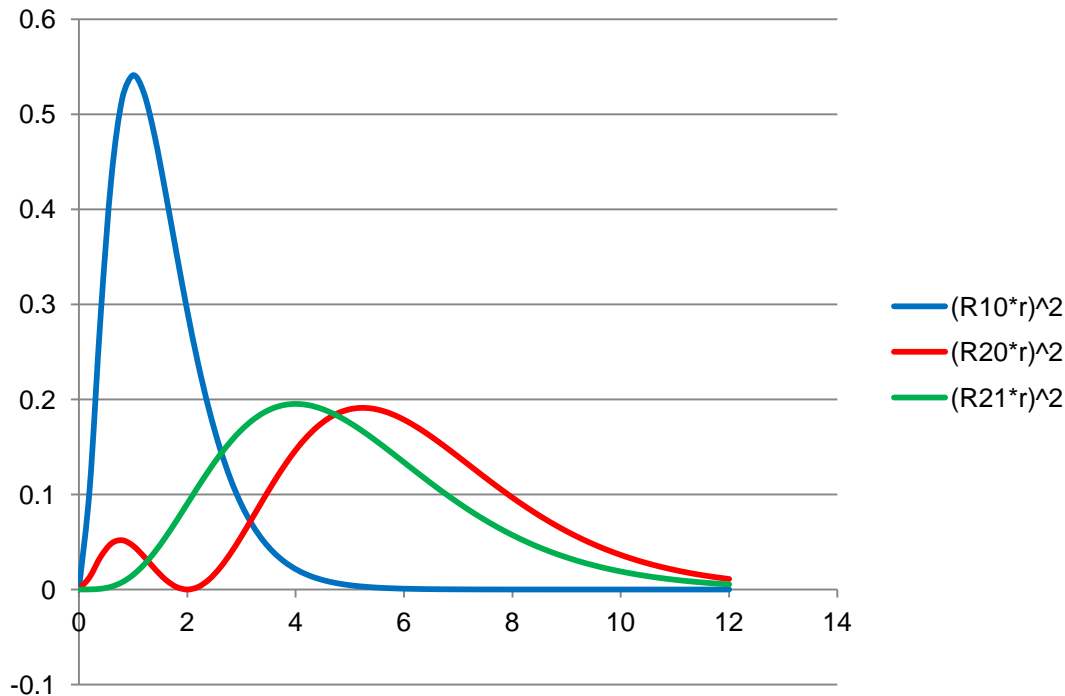
Atom wodoru 7

Element objętości: $dV = dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$

Całka normalizacji:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

Radialna gęstość prawdopodobieństwa: $R^2(r) r^2$



Ciekawe:

Dla $l=n-1$ jedno
jedyne maksimum
dla $r=n^2 \cdot a_0$

Atom wodoru 8

Warstwica orbitalu: zbiór wszystkich punktów w przestrzeni, którym odpowiada ta sama, zadana wartość orbitalu, ε .

Kontur orbitalu (powierzchnia graniczna orbitalu): powierzchnia najmniejszej figury geometrycznej, na zewnątrz której wartość orbitalu jest wszędzie mniejsza co do modułu od zadanej, małej, dodatniej wartości.

Kontur gęstości prawdopodobieństwa: powierzchnia najmniejszej figury geometrycznej, na zewnątrz której gęstość prawdopodobieństwa jest wszędzie mniejsza co do modułu od zadanej, małej, dodatniej wartości ε .

Dla orbitalu 1s:

$$\frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0} = \varepsilon$$

$$r = -\frac{a_0}{2Z} \ln \frac{\varepsilon \pi a_0^3}{Z^3}$$

Gdy $\varepsilon = 0,01 a_0^{-3}$, wówczas:

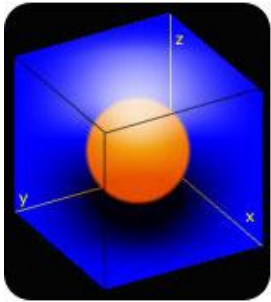
$r=1,73 a_0$ dla atomu wodoru,

$r=1,38 a_0$ dla jonu He^+ ,

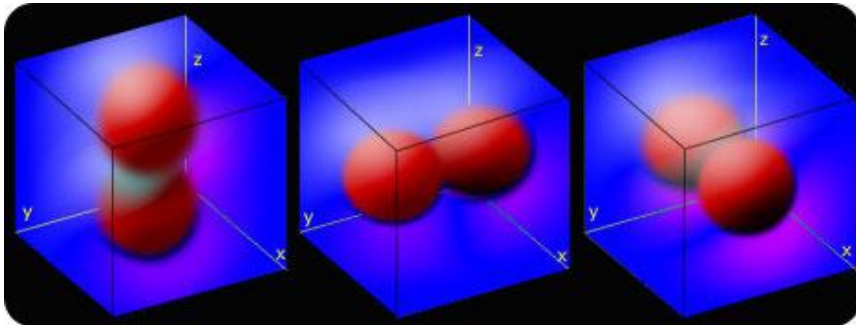
$r=1,13 a_0$ dla jonu Li^{2+} .

Atom wodoru 9

Jakościowe kontury orbitali typu s, p, d



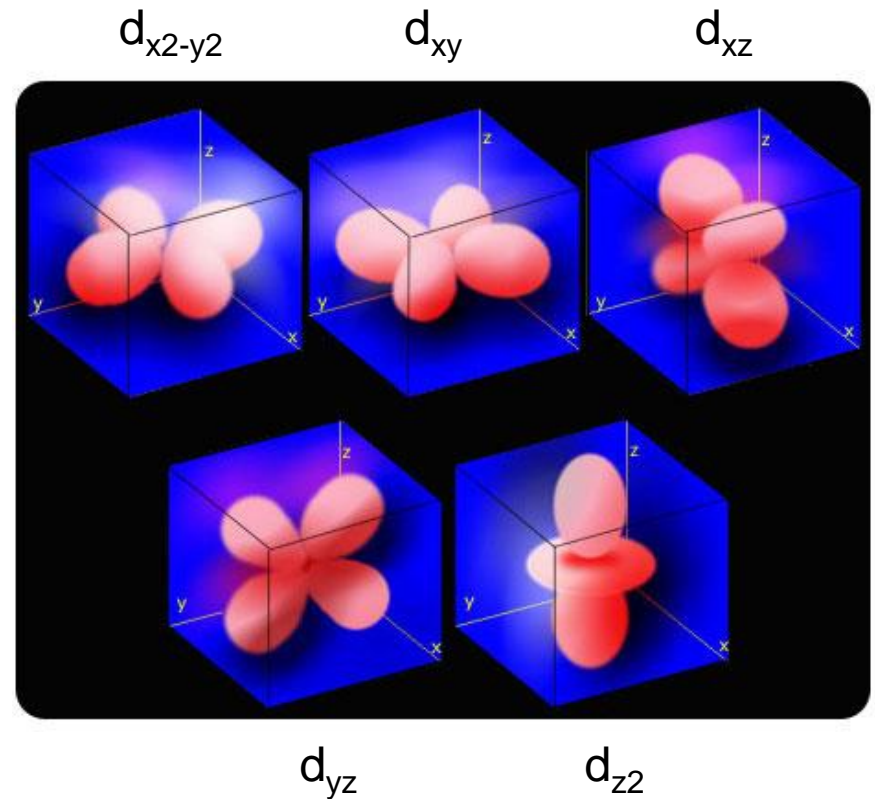
s



p_z

p_y

p_x



$d_{x^2-y^2}$

d_{xy}

d_{xz}

d_{yz}

d_{z^2}

Atom wodoru 10

Orbitale atomowe

$$\psi_{100} = N_{1s} e^{-Zr/a_0}$$

$$N_{1s} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$$

$$\psi_{200} = N_{2s} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$N_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$$

$$\psi_{210} = N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$$

$$N_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2}$$

$$\psi_{211} = \frac{1}{\sqrt{2}} N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Kombinacje liniowe orbitali atomowych

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{211} + \psi_{21-1})$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}} (\psi_{211} - \psi_{21-1})$$

$$2p_x = N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \frac{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}{2} = N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \varphi = N_{2p} x e^{-Zr/2a_0}$$

$$2p_y = N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \frac{(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})}{2i} = N_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \varphi = N_{2p} y e^{-Zr/2a_0}$$

Spin

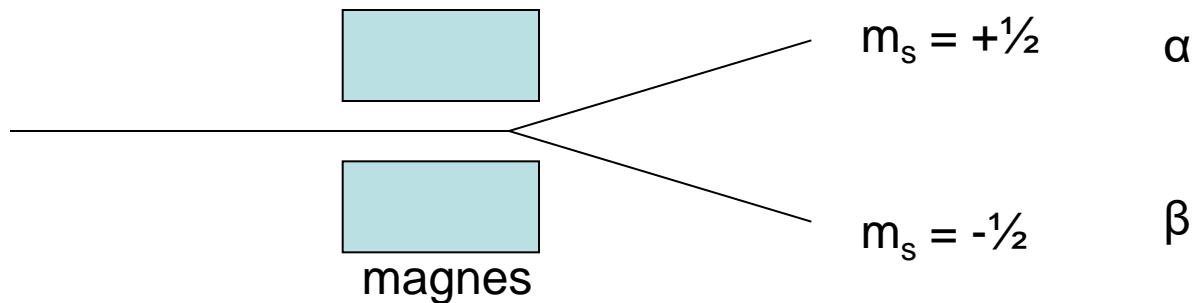
Doświadczenie Sterna Gerlacha

Wiązka atomów srebra przepuszczana przez pole magnetyczne

Konfiguracja elektronowa srebra

Ag: $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^63d^{10}/4s^24p^64d^{10}/5s^1$

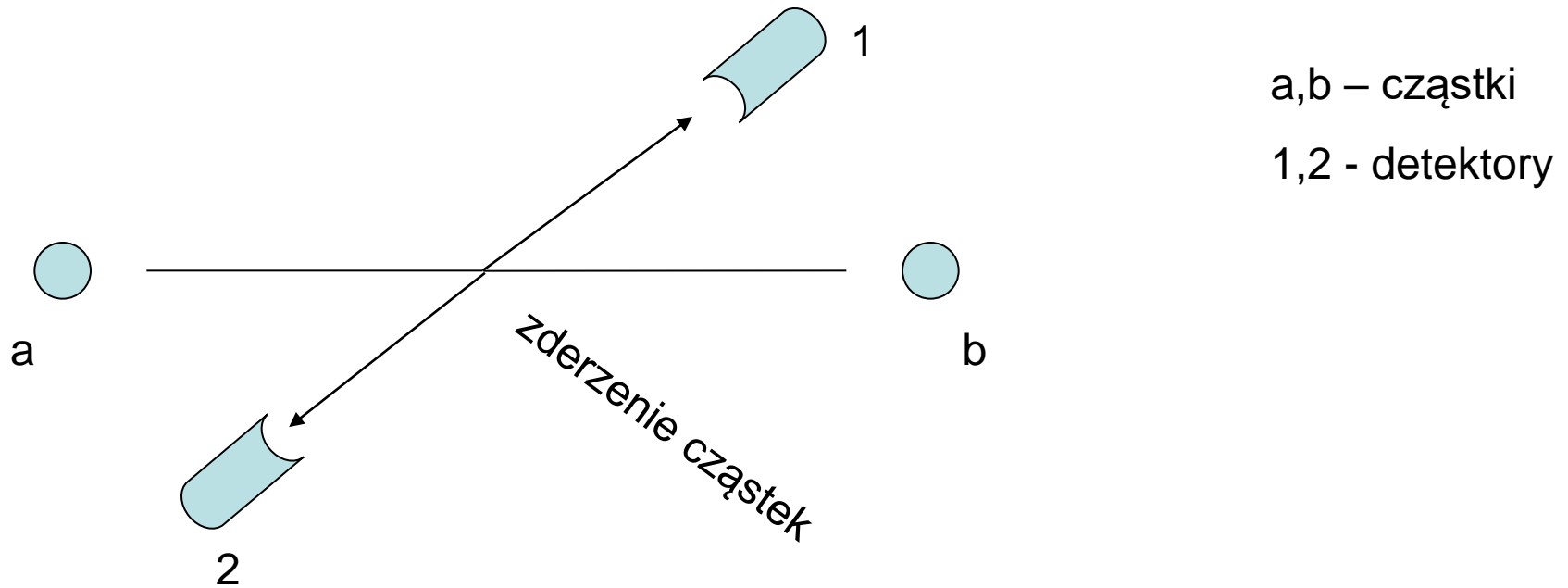
Stany elektronu



Spinorbital

$$\varphi_{nlmm_s} = \psi_{nlm} \sigma_{m_s}$$

Zasada nierozróżnialności jednakowych cząstek



Prawdopodobieństwo zarejestrowania cząstek różnych $P_1 = |\varphi_a(1) \varphi_b(2)|^2$

$$P_2 = |\varphi_a(2) \varphi_b(1)|^2$$

Gdy cząstki jednakowe $P_1 = P_2$, zatem $\varphi_a(1) \varphi_b(2) = \pm \varphi_a(2) \varphi_b(1)$

Cząstki interferują ze sobą

Zasada nierozróżnialności jednakowych cząstek

Amplituda rozpraszania jednakowych cząstek:

Bozony $\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)$ spin całkowity

Fermiony $\varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1)$ spin połowkowy

Funkcja falowa dla fermionów jest antysymetryczna:

$$\Phi(1,2,3,\dots) = -\Phi(2,1,3,\dots)$$

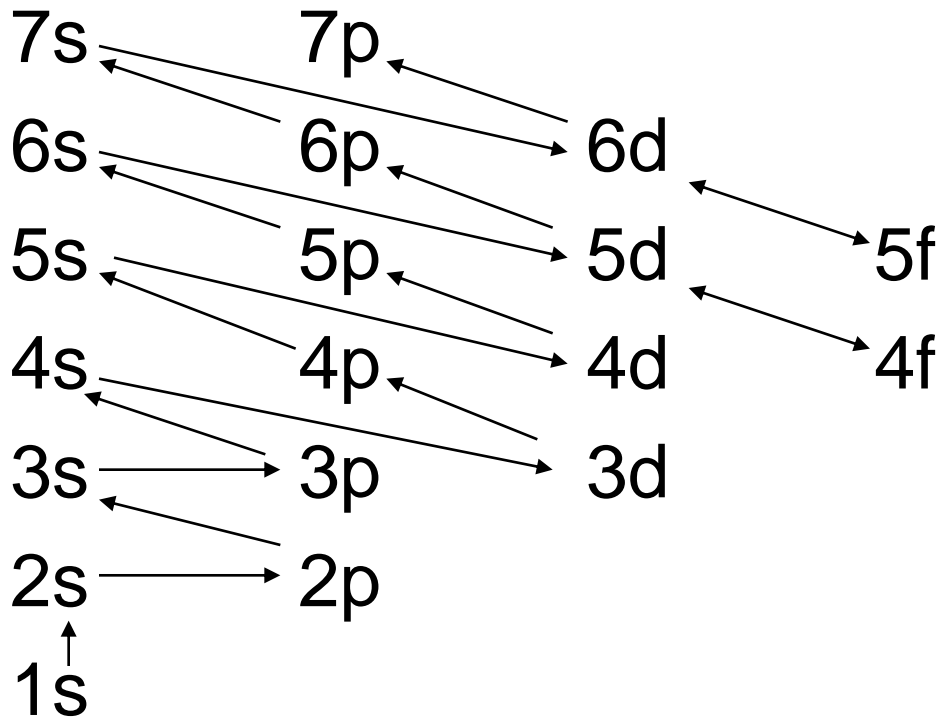
Jeżeli fermiony zajmują te same stany czyli $1=2$, to $\varphi_a(1) \varphi_b(1) - \varphi_a(1) \varphi_b(1) \equiv 0$

Jest to treść zakazu Pauliego.

Funkcja falowa dla bozonów jest symetryczna

Bozony dążą do obsadzenia tego samego stanu – stąd nadciekłość helu ^4He

Atom wieloelektronowy



Powłoki elektronowe:

$n = 1, 2, 3, \dots \rightarrow K, L, M, \dots$

$l = 0, 1, 2, \dots \rightarrow s, p, d, \dots$

Reguła Hunda:

W wypadku degeneracji orbitalnej najniższą energię ma stan o maksymalnej multipletowości

Atomy wieloelektronowe

Term widmowy $^{2S+1}L_J$

$2S+1$ to multipletowość, gdzie S to całkowity spin orbitalu

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

Atom węgla C konfiguracja elektronowa $1s^2 2s^2 2p^2$

Zapełnione powłoki dają $S = 0$

l_1	l_2	s_1	s_2	m_1	m_2	M_L	L	M_S	S
1	1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	2	2	0	0
		$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	0	1	1	+1,0,-1, 0	1
		$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	-1	0	0	+1,0,-1, 0	0
		$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0		0	
		$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0	-1	-1		+1,0,-1, 0	
		$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	-2		0	

Termy: $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, ^1S_0$

Atom helu 1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right] - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad \Delta - \text{laplasjan}$$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{2e^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Hamiltonian elektronowy w przybliżeniu nieskończenie ciężkiego jądra

$$\hat{H}_e(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{2e^2}{r_i}$$

$\hat{H}_e(i)\psi_n(i) = E_n\psi_n(i)$ Hamiltonian jednoelektronowy

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_2(2)$$

Przybliżenie jednoelektronowe

$$\varphi_1(1) = \psi_1(1)\sigma_1(1)$$

Spinorbital=orbital*funkcja_spinowa

$$\Phi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)$$

Antysymetryzowana funkcja wieloelektronowa

$$\Phi(2,1) = \varphi_1(2)\varphi_2(1) - \varphi_2(2)\varphi_1(1)$$

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

Atom helu 2

$\Phi(1,2) = \Psi(1,2)\sigma(1,2)$ Funkcja spinorbitalna = funkcja przestrzenna * funkcja spinowa

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)] = \Psi_s(2,1)$$

Symetria funkcji przestrzennej

$$\Psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] = -\Psi_a(2,1)$$

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

$$\sigma_s(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) = +\sigma_s(2,1)$$

$$\sigma_s(1,2) = \beta(1)\beta(2) = +\sigma_s(2,1)$$

Symetria funkcji spinowej

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

$$\Phi_{\text{singlet}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

oraz

$$\Phi_{\text{triplet}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right.$$

Funkcje

singletowa (S=0)

i trypletowa (S=1)

Atom wieloelektronowy

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{ne^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

Wyznacznikowa postać antysymetryzowanej funkcji falowej dla atomu helu

$$\Phi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Antysymetryzowana funkcja dla układu n elektronów spełniająca zakaz Pauliego – podstawa przybliżenia jednoelektronowego

E_{HF} : Energia Hartree-Focka – najniższa energia uzyskana w ramach przybliżenia jednoelektronowego

$$E_{\text{korelacji}} = E_{\text{dokładna}} - E_{\text{HF}}$$

Energia korelacji

Metoda wariacyjna

Jak rozwiązać równanie Schrödingera, gdy nieznana jest postać dokładna funkcji falowej? Szukamy energii najbliższej energii stanu podstawowego i odpowiadającej jej przybliżonej funkcji falowej.

Jeżeli Φ jest tożsame z ψ , to ε jest równe E_0 .

Jeżeli Φ jest przybliżeniem ψ , to ε jest większe od E_0 .

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi dV}{\int \Phi^* \Phi dV}$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$$

Metoda kombinacji liniowych:

Najlepszej funkcji Φ szukamy w postaci kombinacji liniowej funkcji φ_i , które nazywamy bazą funkcyjną.

Minimalizując ε ze względu na współczynniki c_i :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, N$$

uzyskujemy układ N równań na współczynniki c_i :

$$c_i (H_{ii} - \varepsilon) + \sum_{j \neq i} c_j (H_{ij} - S_{ij} \varepsilon) = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, N$$

Metoda wariacyjna

$$\varepsilon = \frac{\int (\sum_{i=1}^N c_i \varphi_i)^* \hat{H} \sum_{j=1}^N c_j \varphi_j dV}{\int (\sum_{i=1}^N c_i \varphi_i)^* \sum_{j=1}^N c_j \varphi_j dV}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dV}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j dV} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}}$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dV$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dV$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, N$$

Z warunku na minimum ε uzyskujemy układ N równań na współczynniki c_i :

$$c_i (H_{ii} - \varepsilon) + \sum_{j \neq i} c_j (H_{ij} - S_{ij} \varepsilon) = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, N$$

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (1)

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{a^7}} x(a-x)$$

Funkcje bazowe φ_1 i φ_2 są unormowane, tzn. $S_{11}=1$ i $S_{22}=1$.

$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2$$

Układ równań wiekowych:

$$\Phi(x) = c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$$

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2(H_{12} - S_{12}\varepsilon) = 0 \\ c_1(H_{21} - S_{21}\varepsilon) + c_2(H_{22} - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

Warunki istnienia rozwiązań układu równań liniowych jednorodnych:

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

$$H_{12} = H_{21} \quad S_{12} = S_{21} = S$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - S\varepsilon \\ H_{12} - S\varepsilon & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Normalizacja funkcji $\Phi(x)$:

$$\int \Phi^*(x)\Phi(x)dx = \int \Phi^2(x)dx = \int [c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)]^2 dx = c_1^2 \int \varphi_1^2 dx + c_2^2 \int \varphi_2^2 dx + 2c_1c_2 \int \varphi_1\varphi_2 dx = 1$$

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$$

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (2)

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2(H_{12} - S\varepsilon) = 0 \\ c_1(H_{12} - S\varepsilon) + c_2(H_{22} - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$$

$$c_2 = -c_1 \frac{H_{11} - \varepsilon}{H_{12} - S\varepsilon}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - S\varepsilon \\ H_{12} - S\varepsilon & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{11} - \varepsilon)(H_{22} - \varepsilon) - (H_{12} - S\varepsilon)^2 = 0$$

$$(1 - S^2)\varepsilon^2 - (H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S)\varepsilon + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

$$\Delta = (H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S)^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}^2) =$$

$$= (H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2 + 4S(H_{11}H_{22}S - H_{11}H_{12} - H_{22}H_{12})$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2(1 - S^2)} \left[H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S - \sqrt{\Delta} \right]$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2(1 - S^2)} \left[H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S + \sqrt{\Delta} \right]$$

Dla każdej wyznaczonej energii ε_1 lub ε_2 rozwiązujemy układ równań na współczynniki c_1 i c_2 .

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (3)

Obliczenie całek w równaniach:

$$\begin{aligned} S_{12} = S_{21} = S &= \int_0^a \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 dx = \frac{\sqrt{30 * 630}}{a^7} \int_0^a x^3(a^3 - 3a^2x + 3ax^2 - x^3) dx = \\ &= \frac{30\sqrt{21}}{a^7} \left[a^3 \frac{x^4}{4} - 3a^2 \frac{x^5}{5} + 3a \frac{x^6}{6} - \frac{x^7}{7} \right]_0^a = 30\sqrt{21} \left[\frac{1}{4} - \frac{3}{5} + \frac{1}{2} - \frac{1}{7} \right] = 30\sqrt{21} \frac{35 - 84 + 70 - 20}{140} = \frac{3\sqrt{21}}{14} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int_0^a \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 dx = \frac{\hbar^2 \sqrt{30 * 630}}{2m a^7} \int_0^a (ax - x^2)(-2a^2 + 12ax - 12x^2) dx \\ &= \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^7} \int_0^a (-2a^3x + 12a^2x^2 - 12ax^3 + 2a^2x^2 - 12ax^3 + 12x^4) dx \\ &= \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^7} \left[-2a^3 \frac{x^2}{2} + 14a^2 \frac{x^3}{3} - 24a \frac{x^4}{4} + 12 \frac{x^5}{5} \right]_0^a = \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^2} \left[-1 + \frac{14}{3} - 6 + \frac{12}{5} \right] = \frac{\hbar^2 2\sqrt{21}}{2m a^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{21} &= \int_0^a \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx = \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^7} \int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4) dx \\ &= \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^7} \left[2a^2 \frac{x^3}{3} - 4a \frac{x^4}{4} + 2 \frac{x^5}{5} \right]_0^a = \frac{\hbar^2 30\sqrt{21}}{2m a^2} \left[\frac{2}{3} - 1 + \frac{2}{5} \right] = \frac{\hbar^2 2\sqrt{21}}{2m a^2} \end{aligned}$$

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (4)

Obliczenie całek w równaniach:

$$H_{12} = H_{21} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\sqrt{21}}{a^2}$$

$$S = \frac{3\sqrt{21}}{14}$$

Całki energetyczne
wyrażamy w jednostkach $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$

$$H_{11} = \int_0^a \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx = \frac{\hbar^2 10}{2ma^2}$$

$$H_{22} = \int_0^a \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sqrt{\frac{630}{a^9}} x^2(a-x)^2 dx = \frac{\hbar^2 12}{2ma^2}$$

Układ równań wiekowych:

$$c_1(10 - \varepsilon) + c_2(2\sqrt{21} - \varepsilon 3\sqrt{21}/14) = 0$$

$$c_1(2\sqrt{21} - \varepsilon 3\sqrt{21}/14) + c_2(12 - \varepsilon) = 0$$

$$\begin{vmatrix} 10 - \varepsilon & 2\sqrt{21} - \frac{3\sqrt{21}}{14} \varepsilon \\ 2\sqrt{21} - \frac{3\sqrt{21}}{14} \varepsilon & 12 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Rozwiązanie:

$$\left(1 - \frac{9 \cdot 21}{196}\right) \varepsilon^2 - (10 + 12 - 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{21} \cdot 3 \cdot \sqrt{21}/14) \varepsilon + 10 \cdot 12 - 4 \cdot 21 = 0$$

$$\frac{1}{28} \varepsilon^2 - 4\varepsilon + 36 = 0$$

$$\Delta = 16 - 4 \cdot (1/28) \cdot 36 = 76/7$$

$$\sqrt{\Delta} = 3,295017884$$

$$\varepsilon_1 = (4 - 3,295017884) \cdot (28/2) = 9,869719621$$

$$\varepsilon_2 = (4 + 3,295017884) \cdot (28/2) = 102,13025038$$

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (5)

Obliczenie współczynników kombinacji liniowej: $c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$

$$\varepsilon_1 = 9,869719621$$

$$c_2 = -c_1 \frac{H_{11} - \varepsilon}{H_{12} - S\varepsilon}$$

$$c_2 = -c_1 \frac{10 - 9,869719621}{2 * \sqrt{21} - 9,869719621 * 3 * \sqrt{21} / 14}$$

$$c_2 = 0,247271562c_1$$

$$c_1 = \sqrt{\frac{1}{1 + 0,247271562^2 + 2 * 0,247271562 * 2 * \sqrt{21} / 14}}$$

$$c_1 = 0,80405626$$

$$c_2 = 0,19882025$$

$$\Phi_1 = 0,80405626\varphi_1 + 0,19882025\varphi_2$$

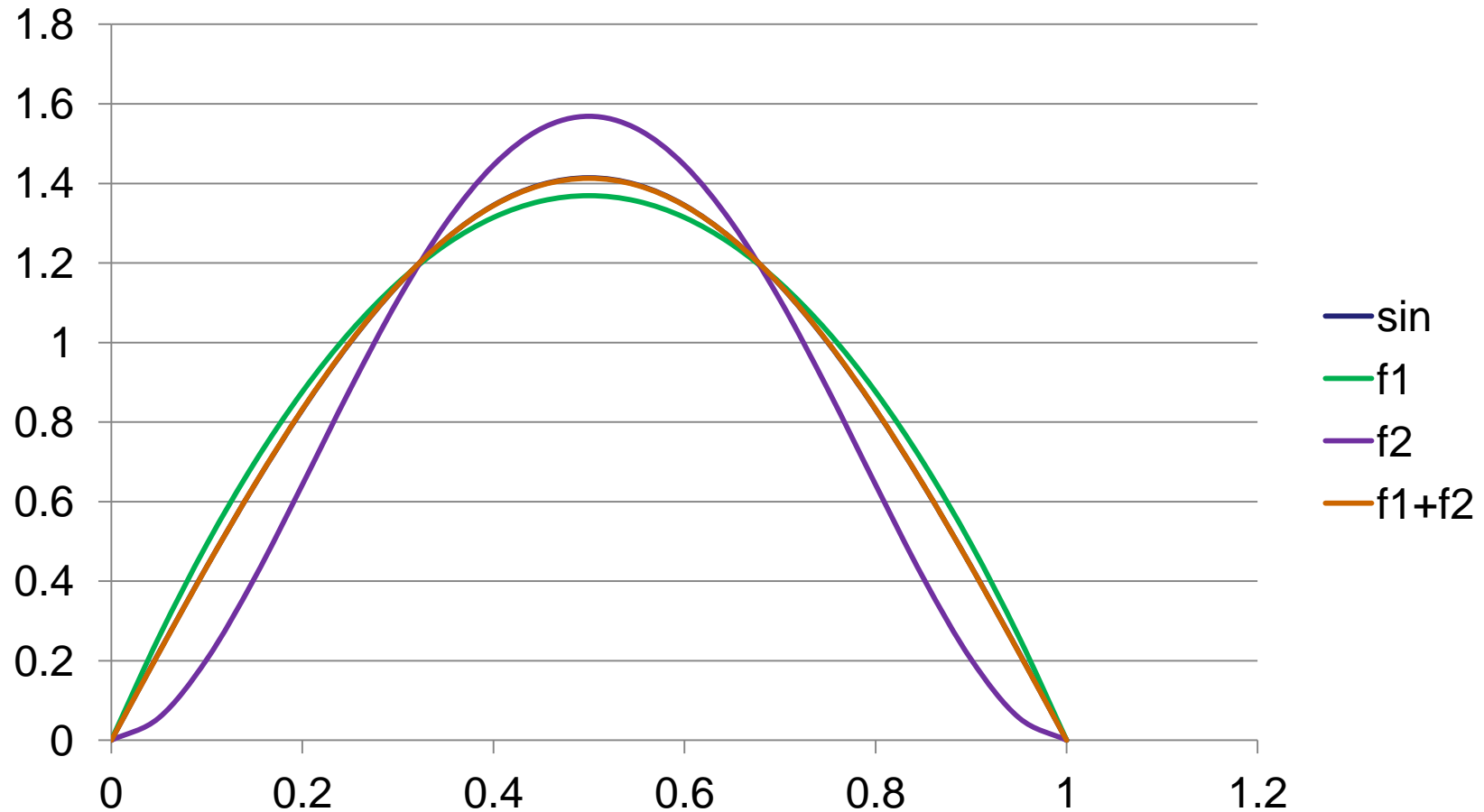
Dokładna wartość E_1 dla cząstki w pudle [w jednostkach $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$]

$$E_1 = \pi^2 = 9,869604401$$

$$\varepsilon_1 > E_1$$

Metoda wariacyjna dla cząstki w pudle (6)

Wykresy funkcji:



Funkcja $\sin(x)$ i kombinacja liniowa funkcji φ_1 i φ_2 pokrywają się w skali rysunku

Metoda Hartree-Focka dla atomu

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\phi_p(i) = \varphi_p(i) \sigma_p(i)$$

$$\sigma_p = \alpha \text{ lub } \beta$$

$$\hat{F}(i) \phi_p(i) = \varepsilon_p \phi_p(i)$$

$$p = 1, 2, 3, \dots, n$$

energia orbitalna

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1}$$

← operator jednoelektronowy

$$\hat{J}(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j(2) dV_2 \right] \phi_i(1)$$

operatory dwuelektronowe:

← kulombowski

$$\hat{K}(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) dV_2 \right] \phi_j(1)$$

← wymienny

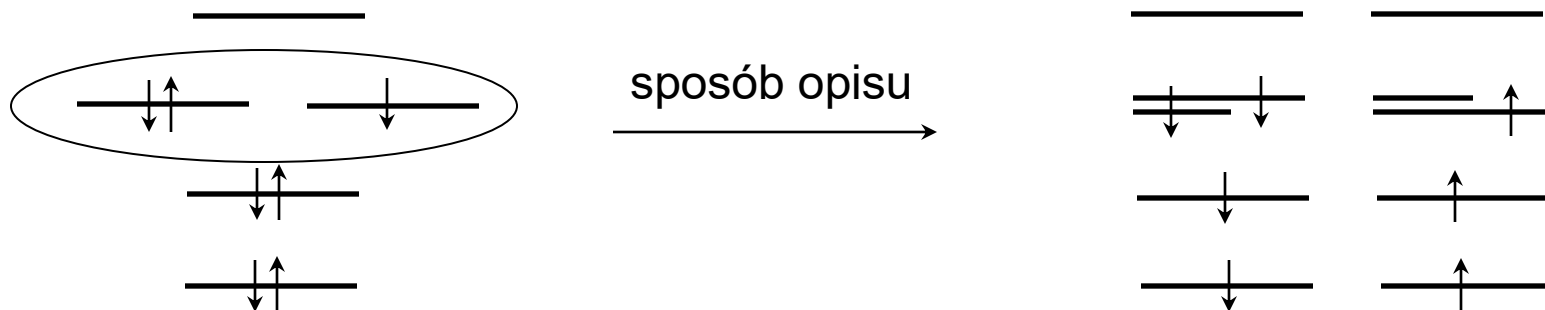
Nieograniczona metoda Hartree-Focka (UHF – Unrestricted HF)

$$\phi_p(i) = \varphi_p(i)\sigma_p(i) \quad \sigma_p = \alpha \text{ lub } \beta$$

gdzie: φ_p jest rzeczywista, a liczby elektronów ze spinami α i β są różne

Stosowana dla układów otwartopowłokowych

(inne energie orbitalne dla spinów α i β)



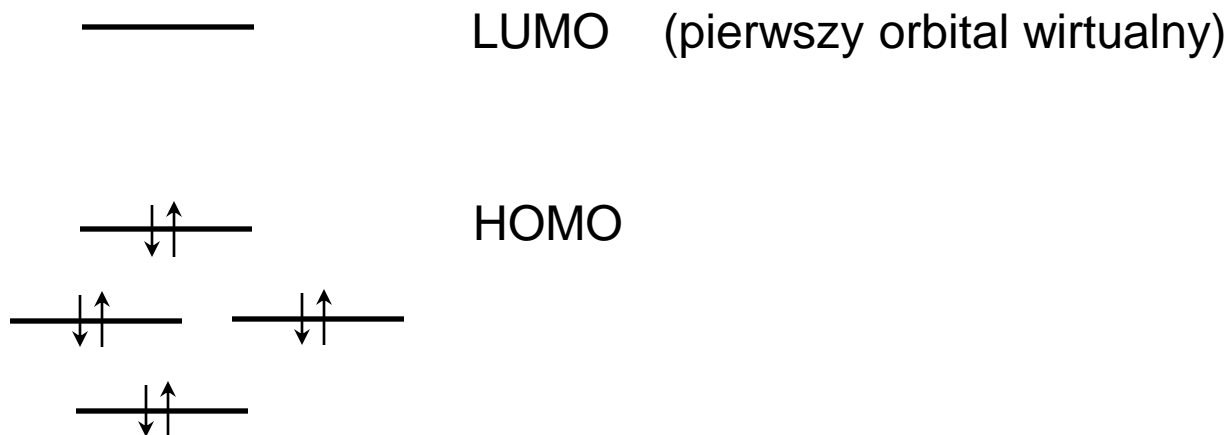
Ograniczona metoda Hartree-Focka (RHF – Restricted HF)

Parzysta liczba elektronów, równe liczba elektronów opisanych funkcjami spinowymi α i β , obsadzonych orbitali jest dwa razy mniej niż obsadzonych spinorbitali.

$$\phi_{2p-1}(i) = \varphi_p(i)\alpha(i)$$

$$\phi_{2p}(i) = \varphi_p(i)\beta(i)$$

Spinorbitali jest tyle, ile elektronów, natomiast na jeden orbital przypadają dwa elektrony.



Bazy funkcyjne 1

Metoda Hartree-Focka-Roothana SCF-LCAO-MO

Przybliżenie jednoelektronowe:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\phi_i(k) = \varphi_i(k) \sigma_i(k) \quad \sigma_i = \alpha \text{ lub } \beta$$

Metoda LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Funkcje jednoelektronowe jako liniowe kombinacje funkcji bazy:

$$\varphi_i(1) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(1)$$

Bazy funkcyjne 2

W cząsteczce: rozwinięcie orbitali molekularnych $\varphi_i(r)$
na funkcje bazowe - orbitale atomowe $\chi_j(r)$

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\vec{r})$$

Orbitale atomowe $\chi_j(r)$ są zazwyczaj centrowane na jądrach atomowych

Orbital atomowy AO = część radialna \times część kątowa

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

Bazy funkcyjne 3

Część kątowna $l=$	0	1	2	3
	s	p	d	f

AO grupujemy w powłoki o określonym l mające tę samą część radialną

Część radialna – 2 rodzaje baz:

slaterowskie $R(r) = \text{wielomian}(r) * \exp(-ar)$

gaussowskie $R(r) = \text{wielomian}(r) * \exp(-ar^2)$

Właściwą asymptotykę dla małych i dużych r mają funkcje slaterowskie, ale obliczenia całek z r_{12} są bardzo czasochłonne i dlatego stosuje się częściej funkcje gaussowskie.

Liniowa Kombinacja Orbitali Atomowych - LCAO

$$\psi_j(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=1}^K a_{jk} \chi_k(r, \theta, \varphi)$$

χ_i mogą być orbitalami:

Slatera (STO)

$$N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Gaussa (GTO)

$$N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

Skontraktowanymi Gaussa (CGTO)

$$c_1 \text{GTO}_1 + c_2 \text{GTO}_2 + \dots$$

Skontraktowane bazy gaussowskie

$$\chi_j(r) = \sum_{k=1}^K a_{jk} G_k(r)$$

gdzie:

χ_j jest skontraktowanym orbitalem typu gaussowskiego CGTO

G_k jest prymitywnym orbitalem Gaussa PGTO

Współczynniki rozwinięcia ustalone przez twórców oprogramowania, nie podlegają optymalizacji w trakcie obliczeń SCF.

[Przykład w Excelu](#)

Wybór baz funkcyjnych

Baza minimalna (single zeta SZ)

po jednej funkcji radialnej $R(r)$ dla orbitalu danej podpowłoki

Przykład:

atom C $1s^2 2s^2 2p^2$

Baza: jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 1s

jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 2s

jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 2p

Czyli 5 funkcji bazy

X_{1s} , X_{2s} , X_{2px} , X_{2py} , X_{2pz}

Wybór baz funkcyjnych

Baza double zeta (DZ)

po dwie funkcje radialne $R(r)$ dla orbitalu danej podpowłoki

Przykład:

atom C $1s^2 2s^2 2p^2$

Baza: dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 1s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2p

Czyli 10 funkcji bazy

$X_{1s;1}$, $X_{1s;2}$, $X_{2s;1}$, $X_{2s;2}$, $X_{2px;1}$, $X_{2px;2}$, $X_{2py;1}$, $X_{2py;2}$, $X_{2pz;1}$, $X_{2pz;2}$

Wybór baz funkcyjnych

Baza double zeta valence (DZV)

po jednej funkcji radialnej $R(r)$ dla orbitali powłok wewnętrznych

po dwie funkcje radialne $R(r)$ dla orbitali powłok walencyjnych

Przykład:

atom C $1s^2 2s^2 2p^2$

Baza: jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 1s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2p

Czyli 9 funkcji bazy

X_{1s} , $X_{2s;1}$, $X_{2s;2}$, $X_{2px;1}$, $X_{2px;2}$, $X_{2py;1}$, $X_{2py;2}$, $X_{2pz;1}$, $X_{2pz;2}$

Wybór baz funkcyjnych

Analogicznie baza triple zeta valence (TZV)

po jednej funkcji radialnej $R(r)$ dla orbitali powłok wewnętrznych

po trzy funkcje radialne $R(r)$ dla orbitali powłok walencyjnych

Przykład:

atom C $1s^2 2s^2 2p^2$

Baza: jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 1s

trzy funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2s

trzy funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2p

Czyli 13 funkcji bazy

X_{1s} , $X_{2s;1}$, $X_{2s;2}$, $X_{2s;3}$, $X_{2px;1}$, $X_{2px;2}$, $X_{2px;3}$, $X_{2py;1}$, $X_{2py;2}$, $X_{2py;3}$, $X_{2pz;1}$, $X_{2pz;2}$, $X_{2pz;2}$

Wybór baz funkcyjnych

Funkcje polaryzacyjne – dodatkowe funkcje dla orbitali nieobsadzonych

Przykład:

atom C $1s^2 2s^2 2p^2$

Baza double zeta valence polaryzacyjna(DZVP)

Baza: jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitalu 1s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2s

dwie funkcje radialne dla reprezentacji orbitalu 2p

jedna funkcja radialna dla reprezentacji orbitali 3d

Czyli 15 funkcji bazy

1 funkcja 1s, 2 funkcje 2s, 2 funkcje 2p_x, 2 funkcje 2p_y, 2 funkcje 2p_z,

dodatkowo 6 funkcji 3d (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2})

Wybór baz funkcyjnych

Funkcje dyfuzyjne – dodatkowe funkcje radialne o małym wykładniku tzn. rozciągające się daleko od jąder

Stosowane dla anionów

Bazy Pople'owskie

6-31G VDZ

funkcje rdzenia: 1 kontrakcja z 6 prymitywów Gaussowskich

funkcje walencyjne: 2 kontrakcje (z 3 i 1 prymitywów)

3-21G VDZ tyle samo kontrakcji lecz mniej prymitywów

6-311G VTZ

funkcje rdzenia: 1 kontrakcja z 6 prymitywów Gaussowskich

funkcje walencyjne: 3 kontrakcje (z 3, 1 i 1 prymitywów)

Typowy opis bazy funkcyjnej

STO-2G

BASIS="STO-2G"

H 0

S 2 1.00
1.30975638 0.43012850
0.23313597 0.67891353

C 0

S 2 1.00
27.38503303 0.43012850
4.87452205 0.67891353

SP 2 1.00

1.13674819 0.04947177 0.51154071
0.28830936 0.96378241 0.61281990

Prymitywny orbital Gaussa

$$GTO = \frac{2\alpha}{\pi^{0,75}} e^{-\alpha r^2} = N_\alpha e^{-\alpha r^2}$$

$$\text{Dla H (1s): } \psi_{1s}^H = 0,43012850 * N_\alpha e^{-1,30975638r^2} + 0,67891353 * N_\alpha e^{-0,23313597r^2}$$

$$\text{Dla C (1s): } \psi_{1s}^C = 0,43012850 * N_\alpha e^{-27,38503303r^2} + 0,67891353 * N_\alpha e^{-4,87452205r^2}$$

$$\text{(2s): } \psi_{2s}^C = 0,04947177 * N_\alpha e^{-1,13674819r^2} + 0,96378241 * N_\alpha e^{-0,28830936r^2}$$

$$\text{(2p}_z\text{): } \psi_{2p}^C = 0,51154071 * N_\alpha e^{-1,13674819r^2} + 0,61281990 * N_\alpha e^{-0,28830936r^2}$$

Bazy Pople'owskie

Dla większych baz uzupełnienie o funkcje polaryzacyjne (o wyższym l)

6-31G* = 6-31(d) = VDZP

funkcje rdzenia: 1 kontrakcja z 6 prymitywów Gaussowskich

funkcje walencyjne: 2 kontrakcje (z 3 i 1 prymitywów)

funkcje polaryzacyjne: 1 kontrakcja z 1 prymitywu

Funkcje dyfuzyjne:

6-31+G* j.w. + funkcja o niskim wykładniku (dalekozasięgowa)

Podsumowanie

Dobra baza – należy poszukiwać wskazówek w literaturze lub własnym doświadczeniu (różne bazy dla różnych własności)

Rutynowe obliczenia – bazy \geq VDZP

Bazy Gaussowskie:

- Pople'owskie 6-311G(d)

(dla H zwykle nie dodajemy funkcji polaryzacyjnych p)

- dla obliczeń z uwzględnieniem korelacji (MP2, CI)

correlation consistent cc-pVnZ (n=D,T,Q,5,...)

augmented aug-cc-pVnZ

Jon H_2^+

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}$$

$$\varepsilon \int \psi^* \psi dV = \int \psi^* \hat{H} \psi dV$$

$$\varepsilon \int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b)^2 dV = \int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) \hat{H} (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) dV$$

$$\varepsilon \left[c_1^2 \int \chi_a^2 dV + c_2^2 \int \chi_b^2 dV + 2c_1 c_2 \int \chi_a \chi_b dV \right] = c_1^2 \int \chi_a \hat{H} \chi_a dV + c_2^2 \int \chi_b \hat{H} \chi_b dV + 2c_1 c_2 \int \chi_a \hat{H} \chi_b dV$$

$$\varepsilon [c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S] = c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1 c_2 H_{ab}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} [c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S] + \varepsilon [2c_1 + 2c_2 S] = 2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} [c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S] + \varepsilon [2c_2 + 2c_1 S] = 2c_2 H_{bb} + 2c_1 H_{ab}$$

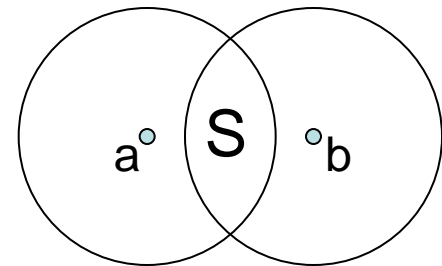
$$H_{aa} = H_{bb}$$

$$E[2c_1 + 2c_2 S] = 2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}$$

$$E[2c_2 + 2c_1 S] = 2c_2 H_{aa} + 2c_1 H_{ab}$$

$$c_1 (H_{aa} - E) + c_2 (H_{ab} - SE) = 0$$

$$c_1 (H_{ab} - SE) + c_2 (H_{aa} - E) = 0$$



Jon H_2^+

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - SE)^2 = 0$$

$$H_{aa} - E = \pm(H_{ab} - SE)$$

$$H_{aa} - E = -H_{ab} + SE$$

$$E + SE = H_{aa} + H_{ab}$$

$$E_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

$$H_{aa} - E = H_{ab} - SE$$

$$E - SE = H_{aa} - H_{ab}$$

$$E_- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$

$$H_{aa} \approx E_H = -R \frac{1}{n^2} < 0$$

$$H_{ab} \leq 0$$

$$S \ll 1$$

$$E_+ < E_-$$

Z identyczności obu centrów a i b wynika $c_1^2 = c_2^2$ czyli $c_1 = \pm c_2$

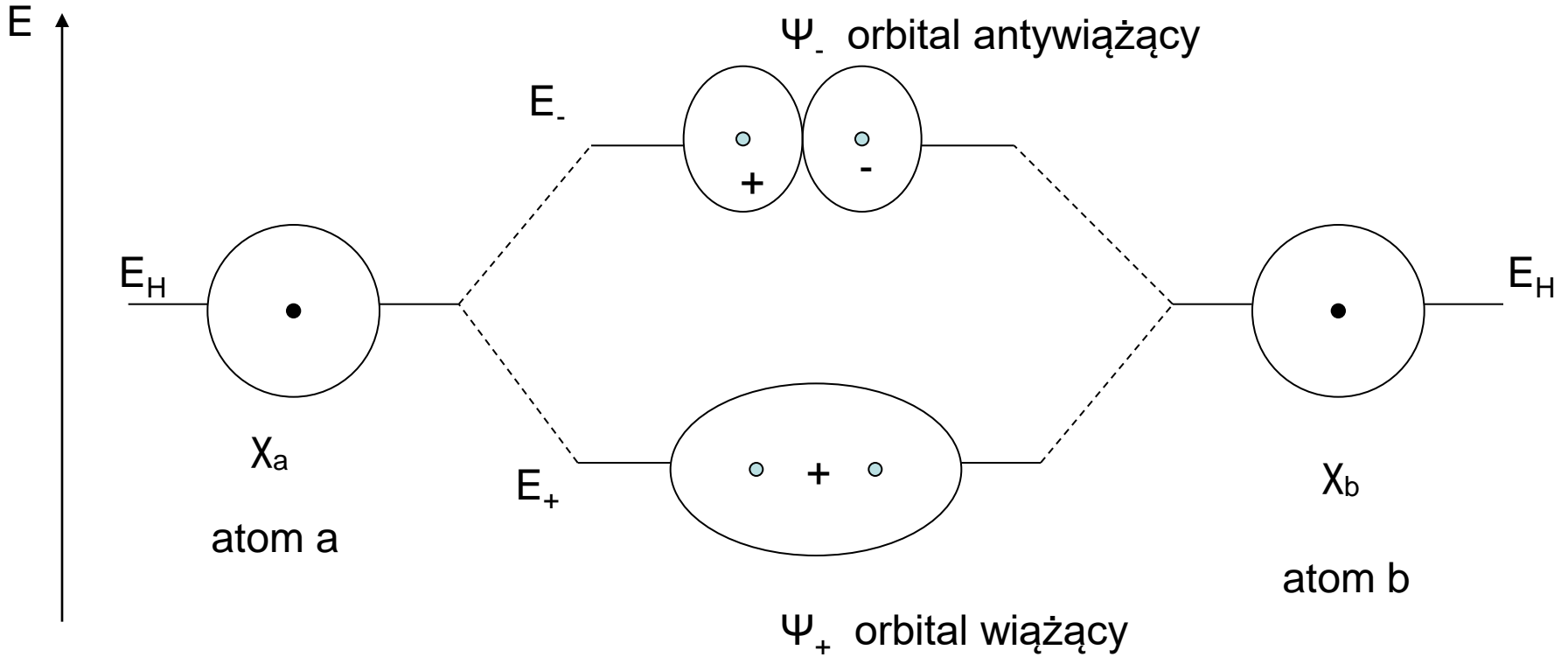
$$\text{dla } E_+ \rightarrow \psi_+ = c_1 \chi_a + c_1 \chi_b = N_+ (\chi_a + \chi_b)$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

$$\text{dla } E_- \rightarrow \psi_- = c_1 \chi_a - c_1 \chi_b = N_- (\chi_a - \chi_b)$$

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$

Jon H_2^+

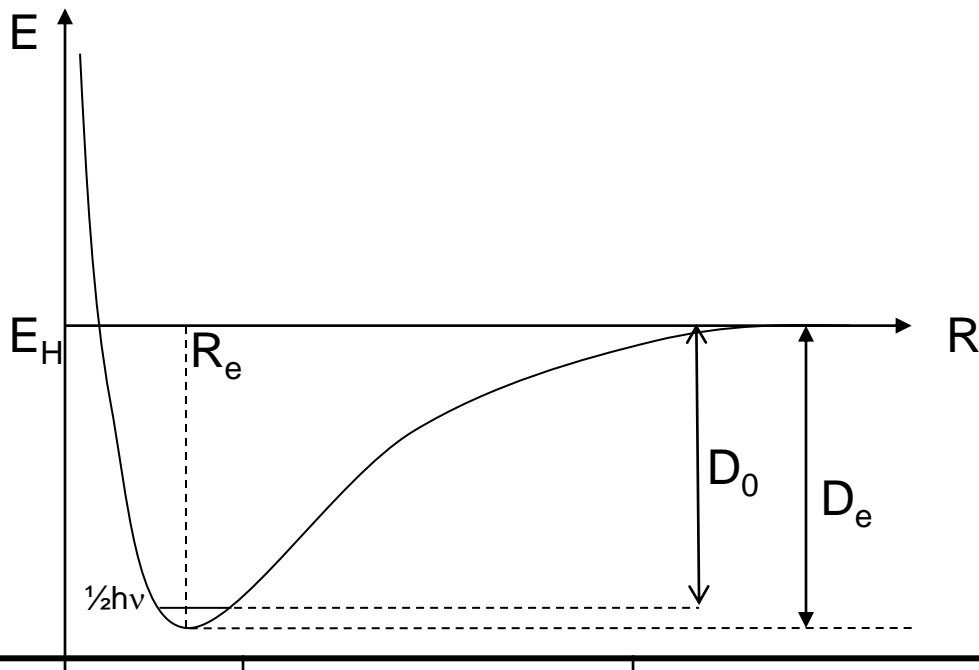


Jeżeli R maleje, to $|H_{ab}|$ rośnie

Jon H_2^+

Energia całkowita cząsteczki :

$$E_c = E_+ + \frac{e^2}{R}$$



D_0 – energia dysocjacji

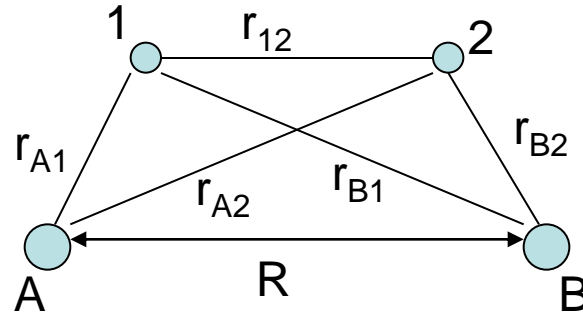
D_e – energia wiązania

	D_e	R_e
Doświadczalne	2,793 eV	1,057 Å
Obliczone	1,78 eV	1,32 Å
Obliczone war	2,35 eV	1,06 Å

$$\chi_a = N e^{-r/a_0}$$

$$\chi_a = N e^{-\zeta r/a_0} \quad \zeta = 1,24$$

Cząsteczka H₂



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + \frac{e^2}{|\vec{R}|} - \frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}}$$

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \vec{R}) = E\Psi(\{r\}, \vec{R})$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera: $R_{AB} = \text{const}$ $\Psi(\{r\}, \vec{R}) = \psi_e(\{r\}; R)\Psi_{vr}(\vec{R})$

Przybliżenie jednoelektronowe:

1 ◦ ◦ 2

2 ◦ ◦ 1

A ○ ○ B

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

A ○ ○ B

$$\Psi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2)$$

$$\Psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1)$$

Separacja równania Schrödingera dla cząsteczki

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{vr}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{|\vec{R}|}$$

$$\hat{H}_e \psi_e(\{r\}; R) = E_e \psi_e(\{r\}; R) \quad \text{Równanie elektronowe}$$

$$\hat{H}_{vr} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_e(R)$$

$$\hat{H}_{vr} \Psi_{vr}(\vec{R}) = E_{vr} \Psi_{vr}(\vec{R}) \quad \text{Równanie wibracyjno-rotacyjne}$$

Cząsteczka H₂

Wyznacznik Slatera

$$\psi = N \begin{vmatrix} \varphi_A(1)\alpha(1) & \varphi_A(2)\alpha(2) \\ \varphi_B(1)\beta(1) & \varphi_B(2)\beta(2) \end{vmatrix} = N[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Energia całkowita:

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=i}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$
$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} \right] \varphi_i(1) dV_1$$
$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) dV_1 dV_2$$
$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i^*(2) \varphi_j(2) dV_1 dV_2$$

Energia orbitalna:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

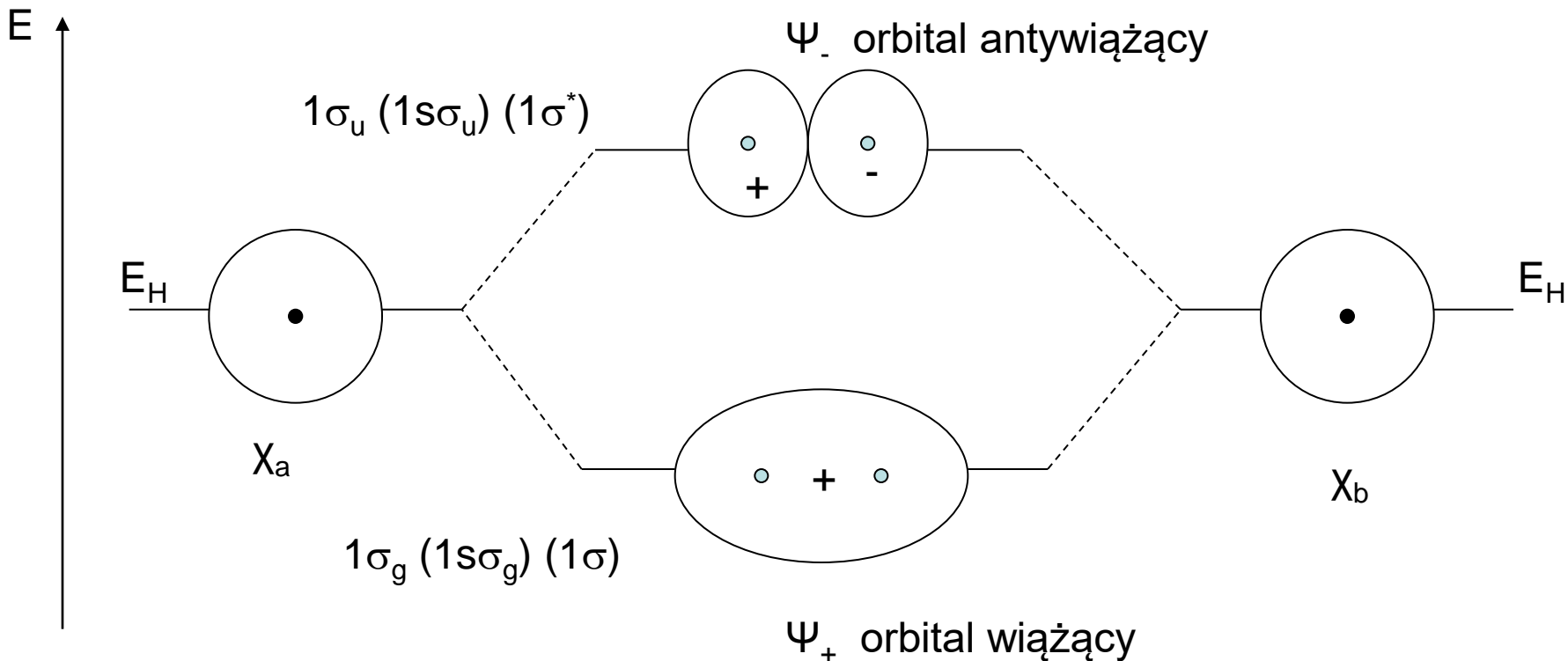
Średnia energia odpychania elektronów:

$$V_{ee} = \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Całkowita energia elektronowa nie jest równa sumie energii orbitalnych

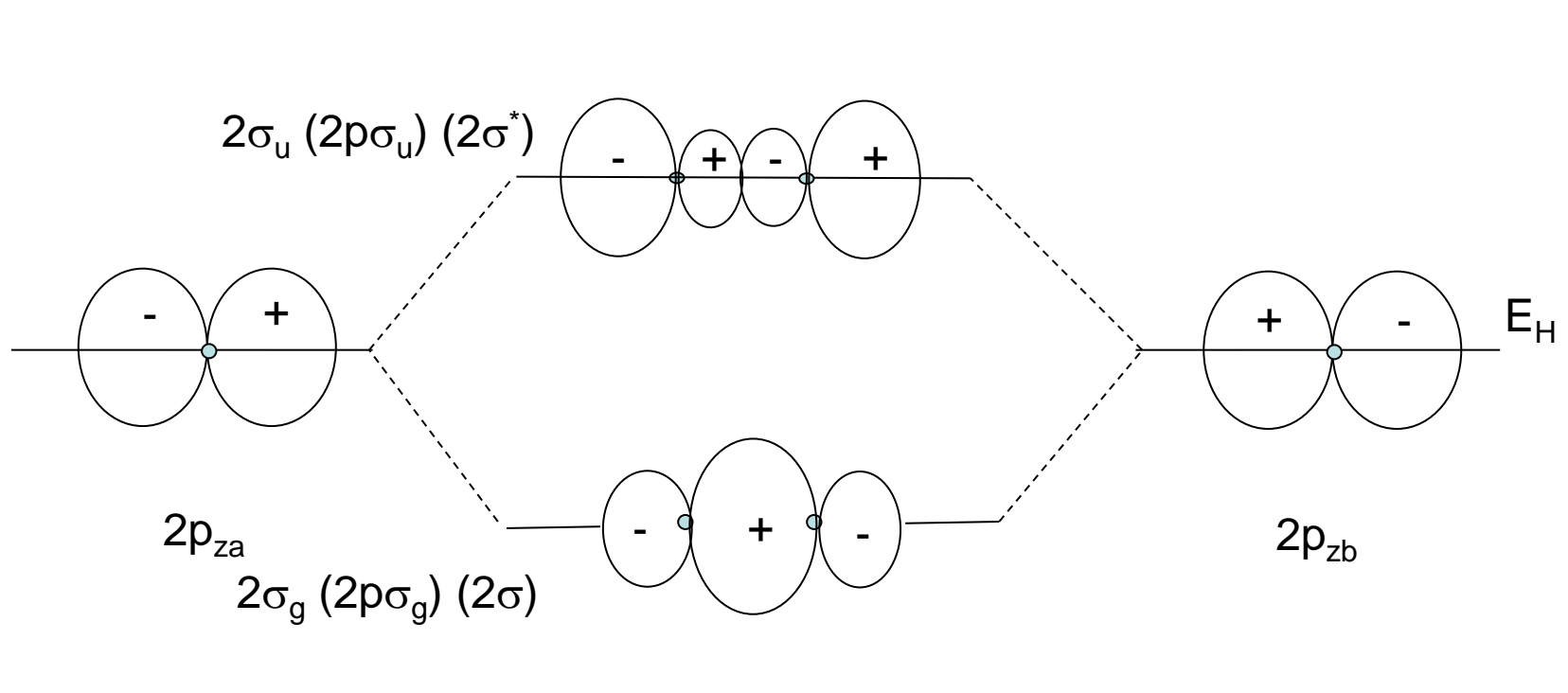
$$E_e = \sum_i^{n/2} 2\varepsilon_i - V_{ee}$$

Symetria orbitali molekularnych H₂

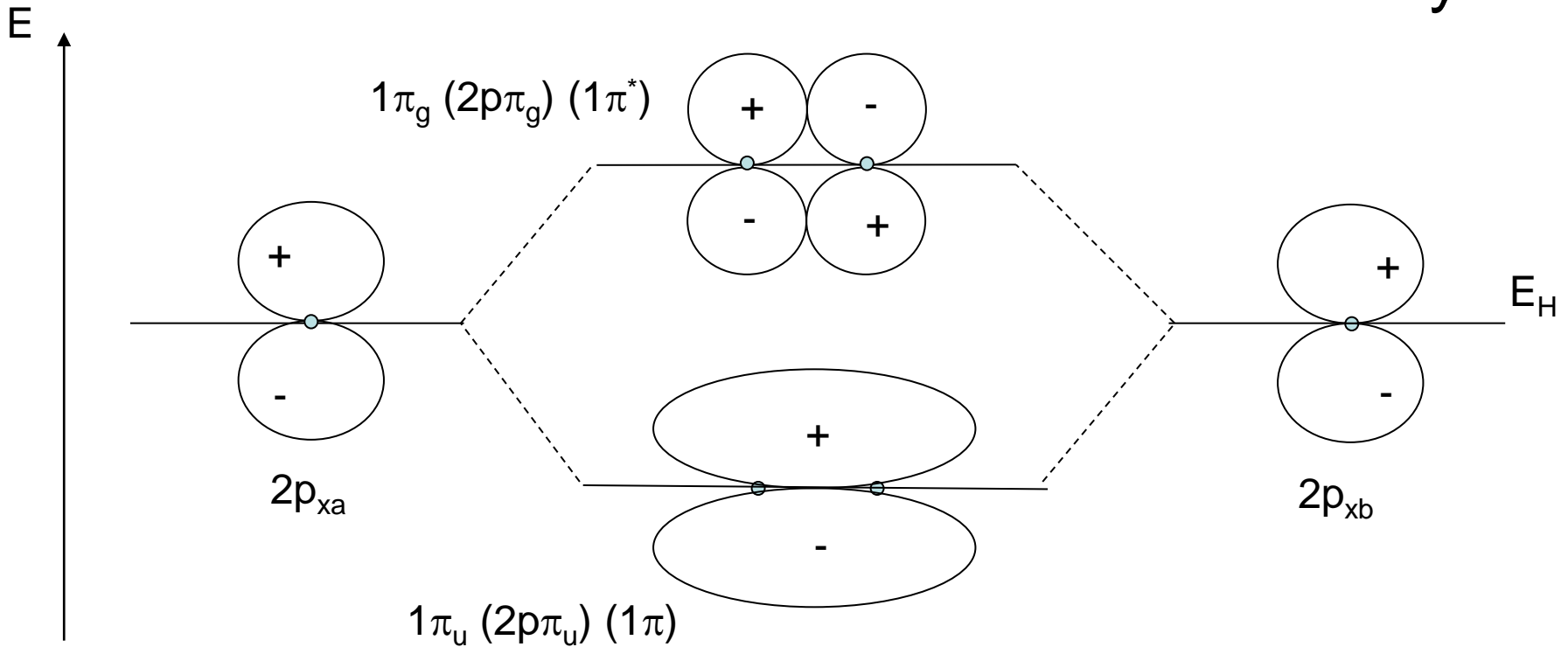


Indeksy dolne g oraz u wskazują na symetrię względem odbicia w środku symetrii

Symetria orbitali molekularnych powstających z orbitali p



Symetria orbitali molekularnych powstających z orbitali p_x (p_y)



Dla określenia symetrii wiązania bada się symetrię względem odbicia w płaszczyźnie prostopadłej do osi wiązania i względem obrotu wokół osi wiązania

Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczki azotu

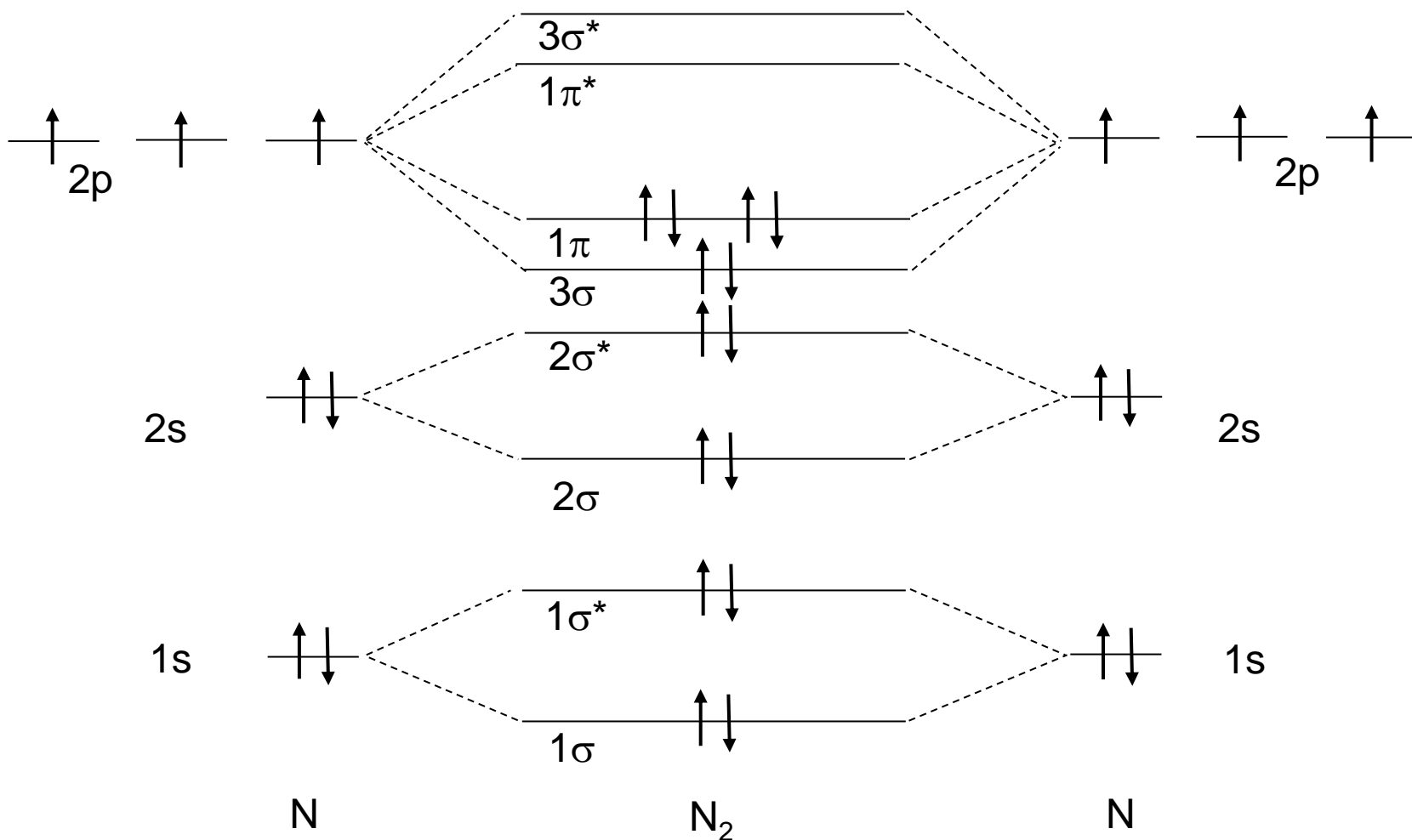


Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczki tlenu

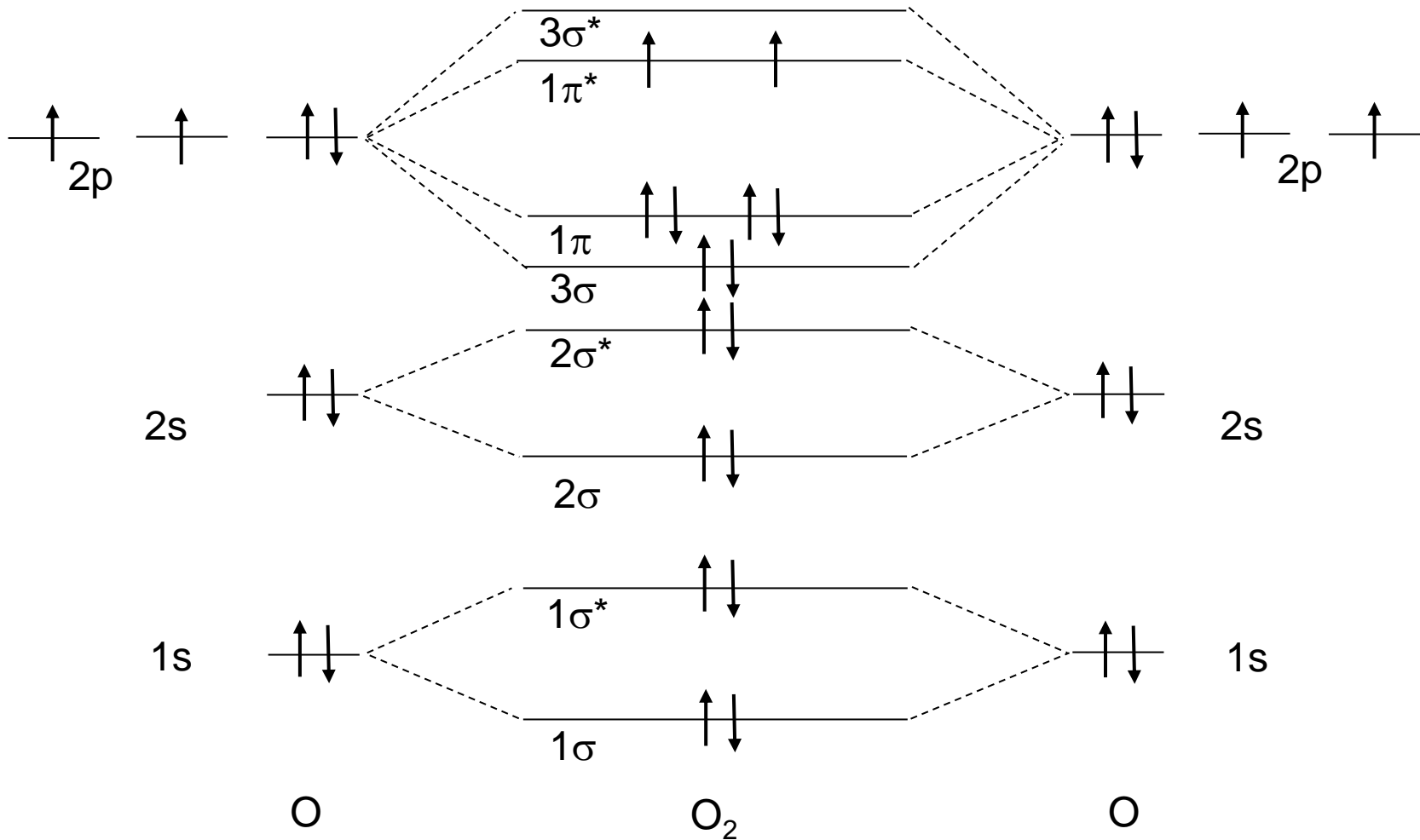
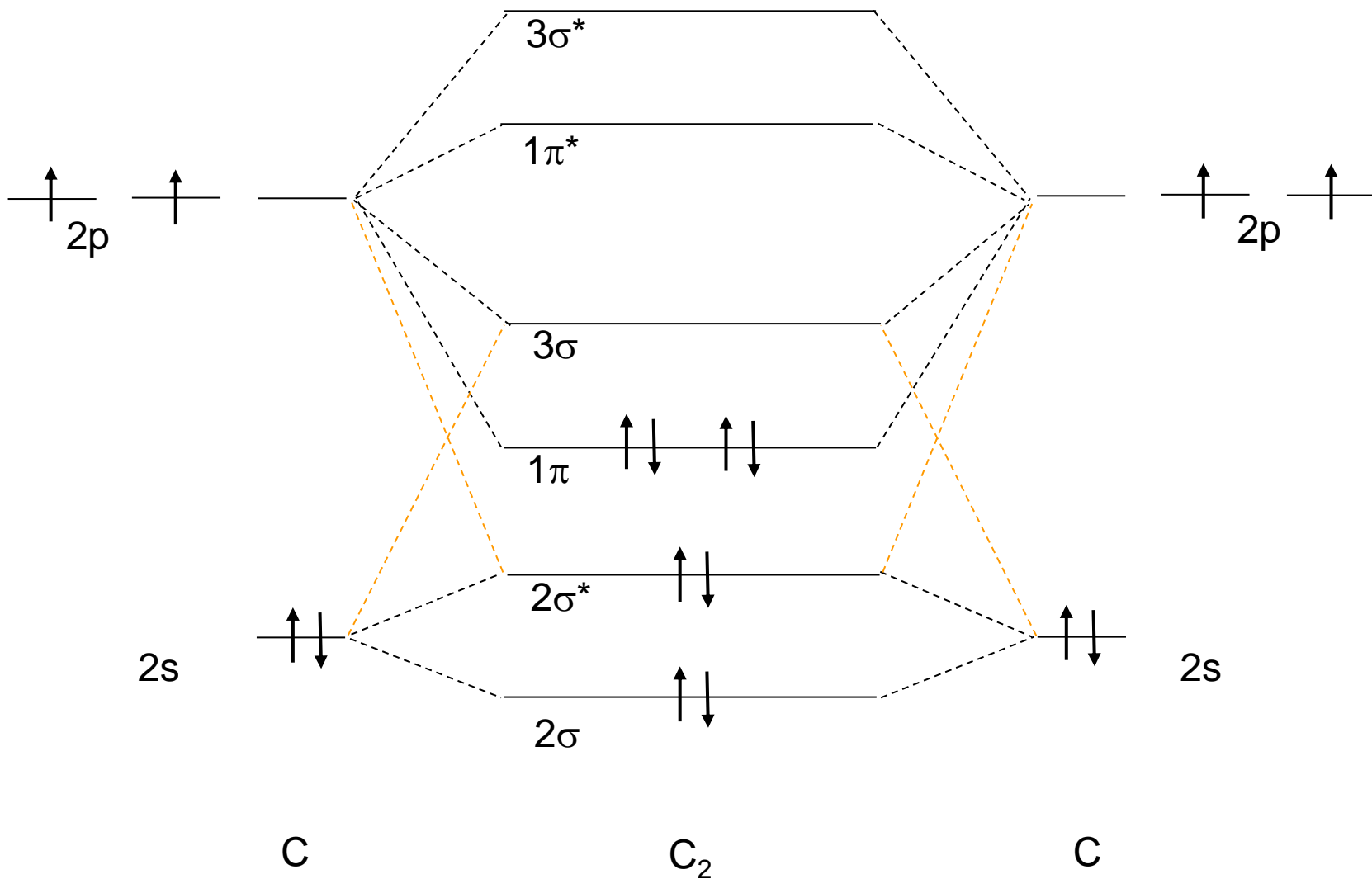
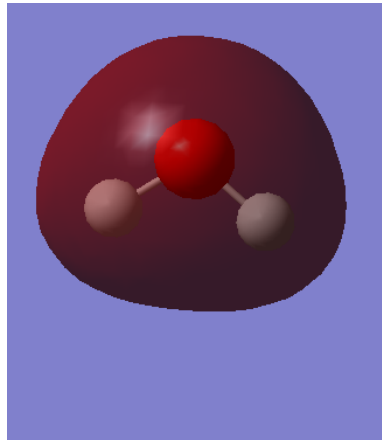


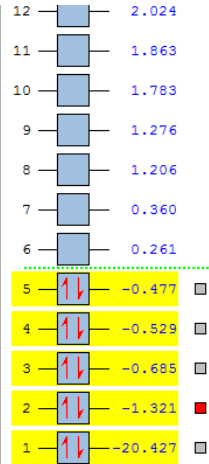
Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczki węgla C_2



Wiązania w H₂O

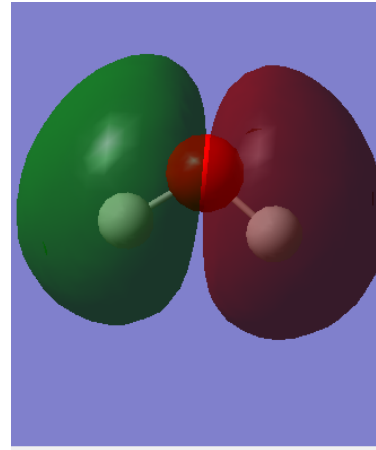


Alpha MO (MO = 2); Isovalue = 0.02

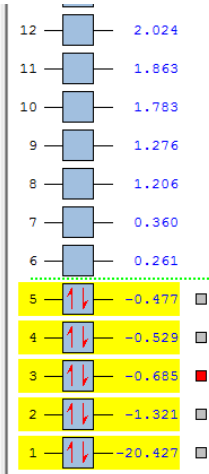


2σ

2s_O+1s_H

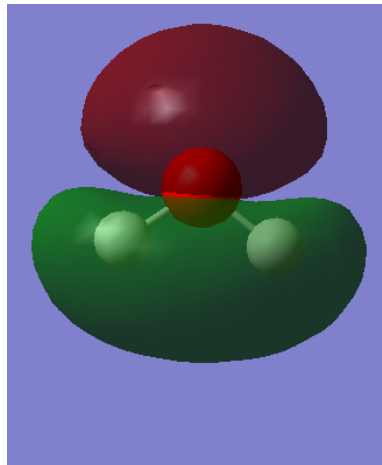


Alpha MO (MO = 3); Isovalue = 0.02

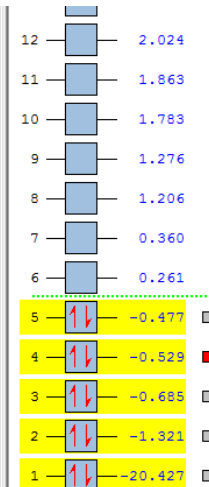


3σ

2p_O+1s_H

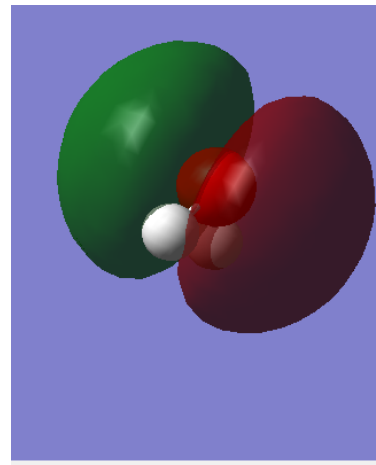


Alpha MO (MO = 4); Isovalue = 0.02

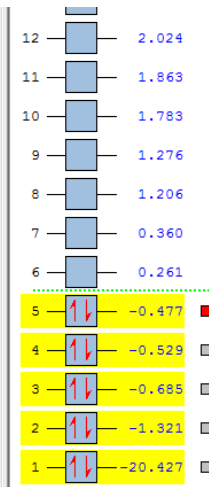


4σ

2p_O+1s_H



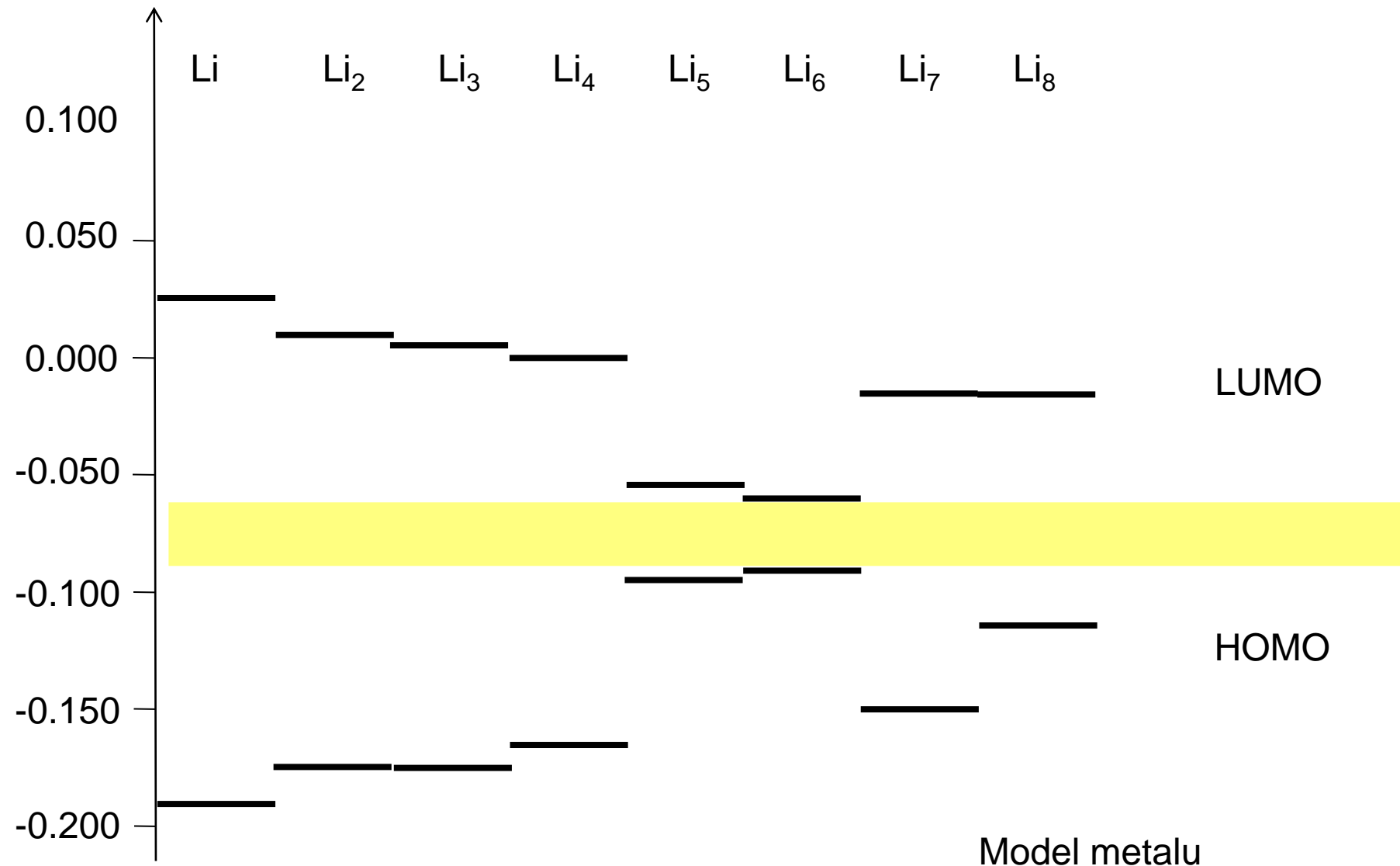
Alpha MO (MO = 5); Isovalue = 0.02



1n

2p_O

Łańcuch atomów litu - MO



Oddziaływania cząsteczek

cząsteczka A + cząsteczka B → kompleks AB

energia oddziaływania:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Jest to przybliżenie supermolekularne

Kompleks HCOOH + H₂O

Energie układów [a.u.]				
Baza	Geometria	HCOOH	H ₂ O	HCOOH + H ₂ O
dla HCOOH	optym.	-187.70019910		
dla H ₂ O	optym.		-75.58595973	
dla HCOOH + H ₂ O	optym.	-187.70671783	-75.59484158	-263.31946243
dla HCOOH + H ₂ O	bez optym.	-187.70518332	-75.59398694	

Błąd superpozycji bazy

BSSE – Basis Set Superposition Error

Wyliczone efekty energetyczne

zmiana energii substratów wynikająca z zastosowania bazy kompleksu przy zachowaniu geometrii obliczonej w bazie cząsteczki

$$\Delta E_{\text{Bazy}} (\text{HCOOH}) = -187.70518332 - (-187.70019910) = -0.00498422 \text{ a.u.} = -13.0861 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{Bazy}} (\text{H}_2\text{O}) = -75.59398694 - (-75.58595973) = -0.00802721 \text{ a.u.} = -21.0754 \text{ kJ/mol}$$

zmiana energii substratów w wyniku optymalizacji geometrii w bazie kompleksu

$$\Delta E_{\text{deform}} (\text{HCOOH}) = -187.70671783 - (-187.70518332) = -0.00153451 \text{ a.u.} = -4.0289 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{deform}} (\text{H}_2\text{O}) = -75.59484158 - (-75.59398694) = -0.00085464 \text{ a.u.} = -2.2439 \text{ kJ/mol}$$

Energia wiązania kompleksu (geometria wszystkich składników optymalizowana w bazie kompleksu):

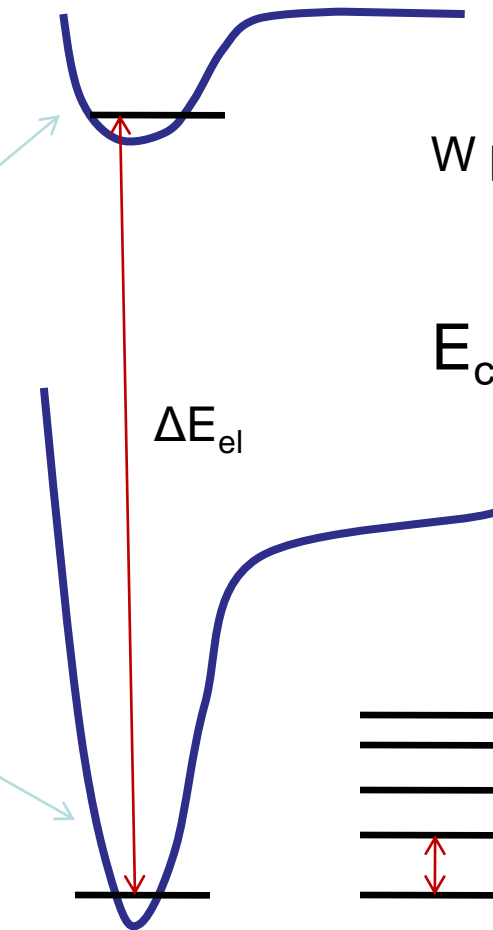
$$\Delta E_{\text{kompleksu}} (\text{HCOOH-H}_2\text{O}) = -263.31946243 - (-187.70671783 - 75.59484158) = -0.01790302 \text{ a.u.} = -47.0044 \text{ kJ/mol}$$

Cząsteczkowe poziomy energetyczne

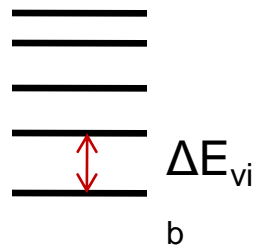
W przybliżeniu Borna – Oppenheimera

$$E_{\text{cząsteczki}} = E_{\text{el}} + E_{\text{wib}} + E_{\text{rot}}$$

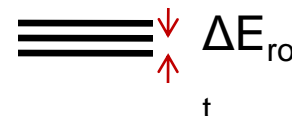
Różne stany elektronowe



Elektronowe



Wibracyjne



Rotacyjne

$$\Delta E \approx 2 \times 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda \approx 500 - 100 \text{ nm}$$

VIS – UV

$$10^2 - 5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$100 - 2 \text{ } \mu\text{m}$$

IR

$$0.1 - 10 \text{ cm}^{-1} \text{ (3 - 300 GHz)}$$

$$10 \text{ cm} - 1 \text{ mm}$$

MW

Równanie wibracyjno-rotacyjne

$$\hat{H}_{vr} = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B + E_e(R)$$

$$\hat{H}_{vr}(\vec{R})\Psi_{vr}(\vec{R}) = E_{vr}\Psi_{vr}(\vec{R})$$

Separacja ruchu wibracyjnego i rotacyjnego:

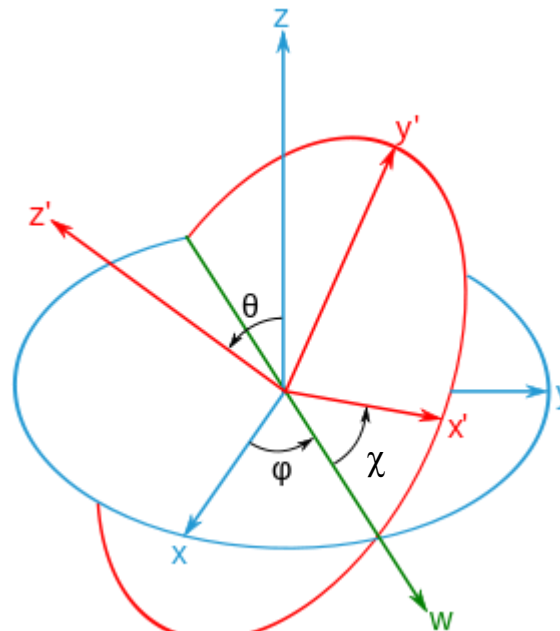
$$\Psi_{vr}(\vec{R}) = \Psi_v(R)\Psi_r(\chi, \theta, \varphi)$$

$$\hat{H}_v\Psi_v(R) = E_v\Psi_v(R)$$

$$\hat{H}_r\Psi_r(\chi, \theta, \varphi) = E_r\Psi_r(\chi, \theta, \varphi)$$

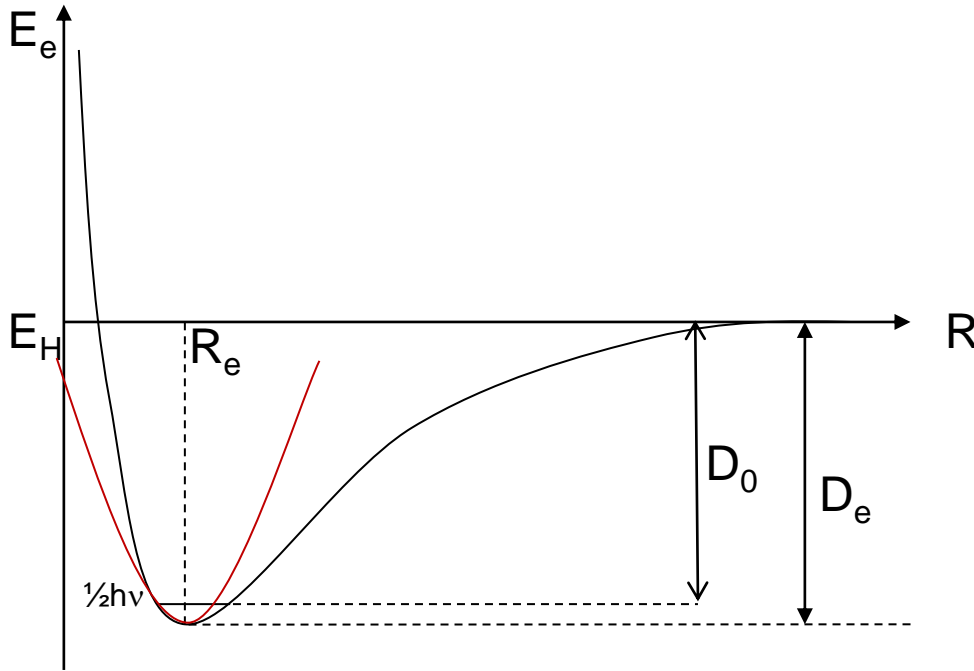
Energia całkowita cząsteczki w przybliżeniu adiabatycznym

$$E = E_e + E_v + E_r$$



Kąty Eulera

Energia wibracyjna (E_v)



W pobliżu minimum krzywą energii potencjalnej przybliżamy parabolą, co prowadzi do równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego

Oscylator harmoniczny

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Psi_n(x) = e^{-\frac{1}{2}x^2} H_n(x)$$

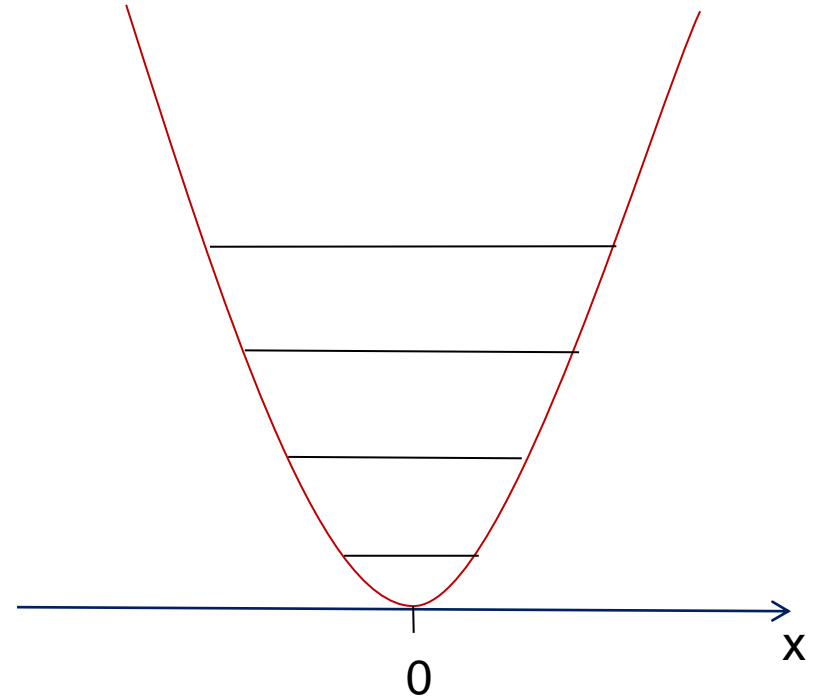
↖ Wielomian Hermite'a

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\hbar\omega = h\nu$$



Oscylator harmoniczny 2-wymiarowy

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\Psi(x,y)}{dx^2} + \frac{d^2\Psi(x,y)}{dy^2} \right] + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)\Psi(x,y) = E\Psi(x,y)$$

$$x = r \cos \varphi \quad 0 < r < \infty$$

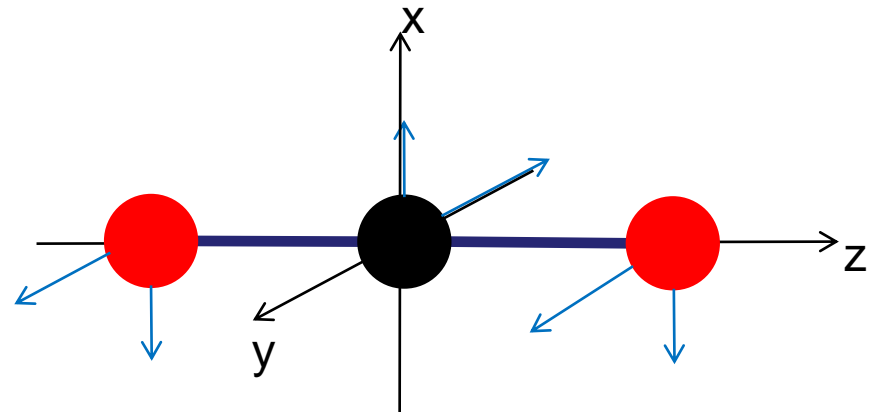
$$y = r \sin \varphi \quad 0 < \varphi < 2\pi$$

$$\Psi_{n,l}(r, \varphi) = N_{n,l} e^{-r^2/2} r^{|l|} L_{(n+|l|)/2}^{|l|}(r) e^{il\varphi}$$

$$E = \hbar\omega(n + 1)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$l = n, n - 2, \dots, -n + 2, -n$$



Współrzędne wibracyjne

3N współrzędnych dla przemieszczeń jąder w układzie (x,y,z)

$$d_{i\alpha}; i = 1, 2, \dots, K, N, \alpha = x, y, z$$

to 3N-6 niezależnych współrzędnych wibracyjnych

$$r_k; k = 1, 2, \dots, K, 3N - 6$$

+ 3 współrzędne translacyjne

+ 3 współrzędne rotacyjne

6 warunków Eckarta $\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{a}_i = 0$ $\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i) = 0$

oznacza:

- 1) cząsteczkowy układ współrzędnych związany ze środkiem masy cząsteczki
- 2) osie układu (x,y,z) powiązane z elementami geometrycznymi cząsteczki

Hamiltonian wibracyjny

Układ $3N-6$ niezależnych oscylatorów harmoniczných HO (we współrzędnych normalnych Q)

równanie
$$-\frac{\eta}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi_v^0}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \Psi_v^0 = E_v^0 \Psi_v^0$$

funkcja falowa
$$\Psi_v^0 = \Psi_{v_1}(Q_1) \Psi_{v_2}(Q_2) \dots \Psi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6})$$

energia
$$E_v^0 = E_v^{(1)} + E_v^{(2)} + \Lambda + E_v^{(3N-6)} = \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu(v_k + \frac{1}{2})$$

dwuwymiarowy (zdegenerowany) HO $h\nu(v_k + 1)$

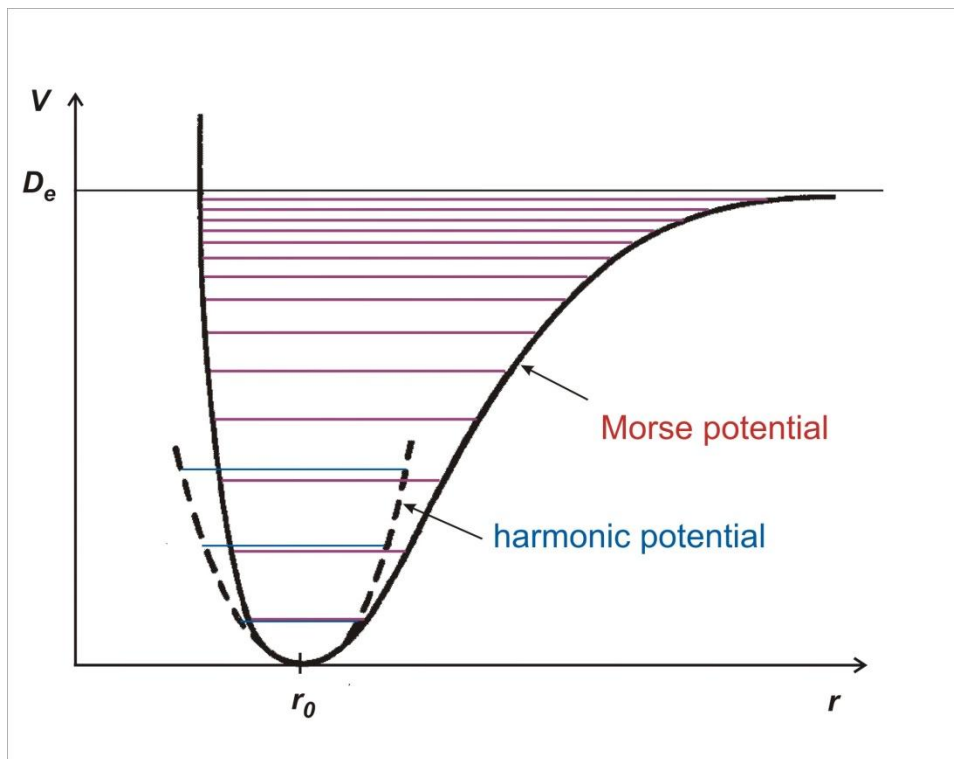
trójwymiarowy (zdegenerowany) HO $h\nu(v_k + \frac{3}{2})$

Wibracje w potencjale Morse'a

potencjał Morse – bliższy rzeczywistości niż harmoniczny

uwzględnia anharmoniczność i energię dysocjacji

dokładne rozwiązanie równania Schrödingera z potencjałem Morse'a



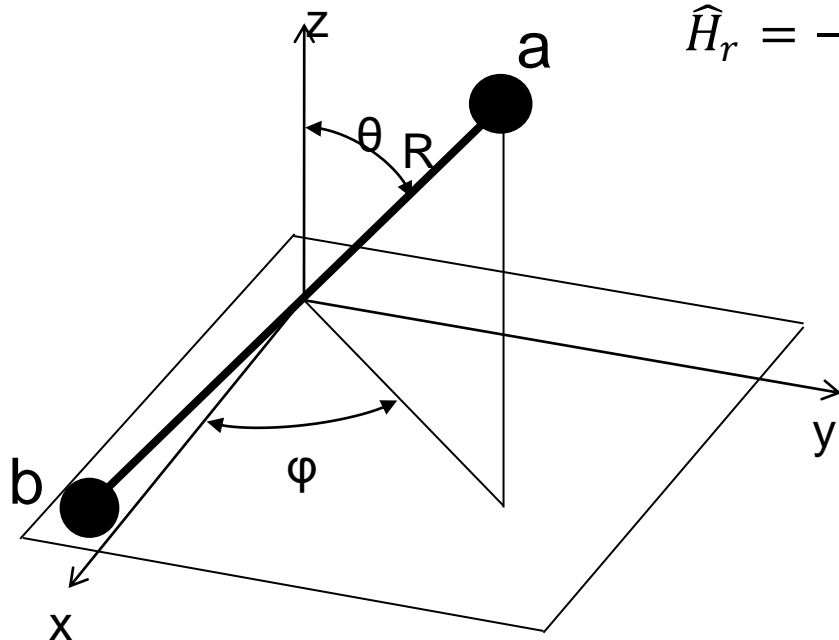
$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2$$

$$\alpha = \left(\frac{k}{2D_e} \right)^{1/2} \quad k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r_0}$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega x_e$$

$$\omega x_e = \frac{\alpha \hbar}{2\mu}$$

Rotator sztywny (E_r)



$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{H}_r(\theta, \varphi) Y_J^M(\theta, \varphi) = E_r Y_J^M(\theta, \varphi)$$

$$E_r(J) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$M = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J$$

masa

zredukowana:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

($2J+1$) – krotna degeneracja każdego stanu rotacyjnego

Rotator sztywny (E_r)

$$E_r(J) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots$$

Moment
bezwładności

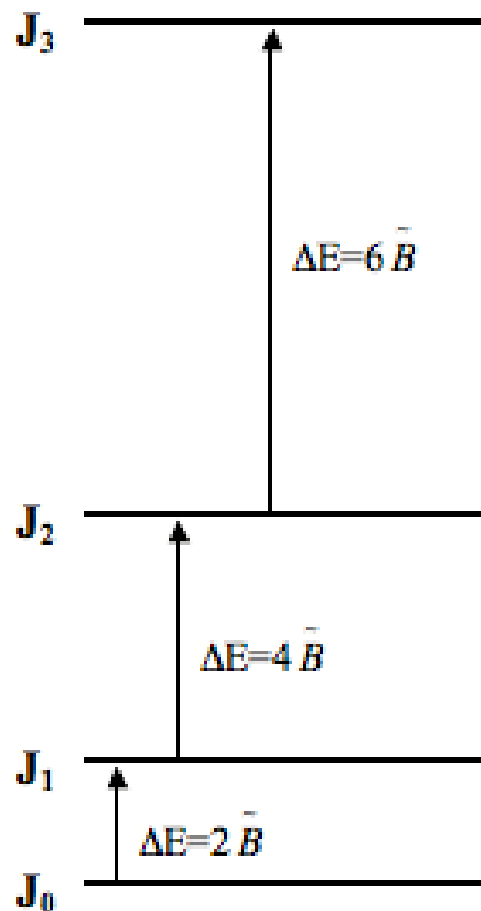
$$I = \mu R^2$$

Stała rotacyjna B

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$E_J = BJ(J+1)$$

Poziomy energetyczne rotatora

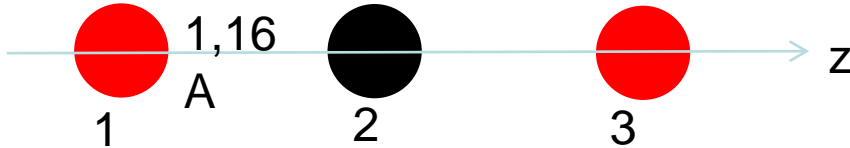


$$E_J = BJ(J + 1)$$

Moment bezwładności - CO₂

$$I_x = \sum_{i=1}^n m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

Współrzędne jąder mierzone w układzie środka masy cząsteczki



$$I = 7,1501E-42 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

$$B = 7,7772E-28 \text{ J}$$

$$B/(hc) = 0,3915 \text{ cm}^{-1}$$

$$B\cdot c = 1,1737E+06 \text{ s}^{-1} = 1,1737 \text{ MHz}$$

Stałe:

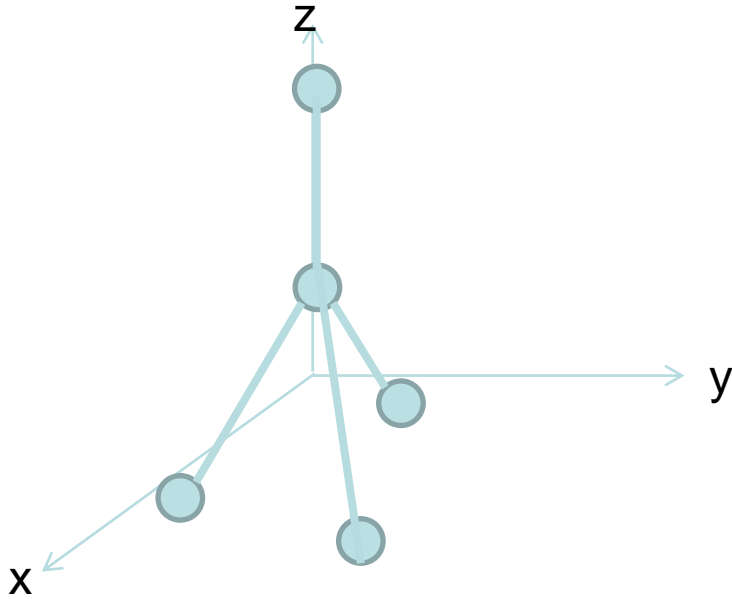
$$m_u = 1,660538921E-27 \text{ kg}$$

$$\hbar = 1,0545919E-34 \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 299792400 \text{ m/s}$$

$$hc = 1,9865E-25 \text{ J}\cdot\text{m} = 1,9865E-27 \text{ J}\cdot\text{cm}$$

Rotacja bryły sztywnej



$$\hat{H}_{rot}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{J}_x^2}{I_{xx}^0} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_{yy}^0} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_{zz}^0} \right)$$

Bąk symetryczny

$$I_{xx}^0 = I_{yy}^0 > I_{zz}^0 \quad / \quad I_{xx}^0 = I_{yy}^0 < I_{zz}^0$$

wydłużony/spłaszczony

Bąk asymetryczny

$$I_{xx}^0 \neq I_{yy}^0 \neq I_{zz}^0$$

Bąk sferyczny

$$I_{xx}^0 = I_{yy}^0 = I_{zz}^0$$

Rotator liniowy

$$I_{xx}^0 = I_{yy}^0, \quad I_{zz}^0 = 0$$

Stałe rotacyjne

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_B} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad A \geq B \geq C$$

Wyrażone w jednostkach energii (Joule)

Aby wyrazić je w cm^{-1} należy każdą podzielić przez (hc)

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad A \geq B \geq C$$

Energia rotacji bąka symetrycznego wydłużonego

$$I_{xx}^0 = I_{yy}^0 > I_{zz}^0$$

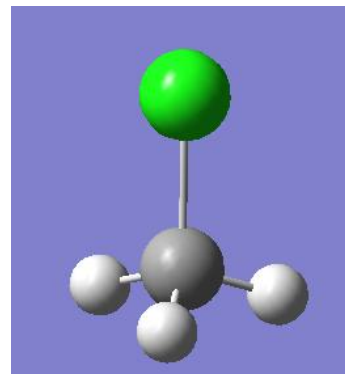
$$E_{J,k} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_{yy}^0} + \left(\frac{1}{I_{zz}^0} - \frac{1}{I_{yy}^0} \right) k^2 \right] \quad k = -J, -J+1, \dots, J$$

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_{zz}}$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{yy}}$$

$$A \geq B$$

Przykład: chlorometan



$$E_{J,k} = BJ(J+1) + (A-B)k^2$$

Energia rotacji bąka symetrycznego spłaszczonego

$$I_{xx}^0 = I_{yy}^0 < I_{zz}^0$$

$$E_{J,k} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_{yy}^0} + \left(\frac{1}{I_{zz}^0} - \frac{1}{I_{yy}^0} \right) k^2 \right]$$

$$k = -J, -J+1, \dots, J$$

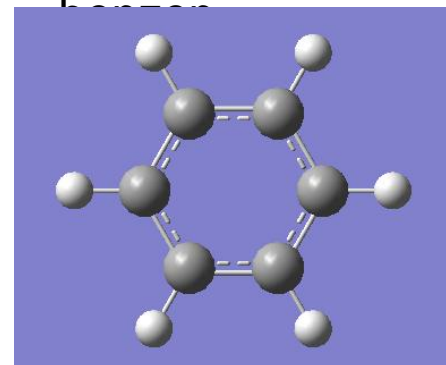
$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{yy}}$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2I_{zz}}$$

$$B \geq C$$

$$E_{J,k} = BJ(J+1) + (C-B)k^2$$

Przykład:



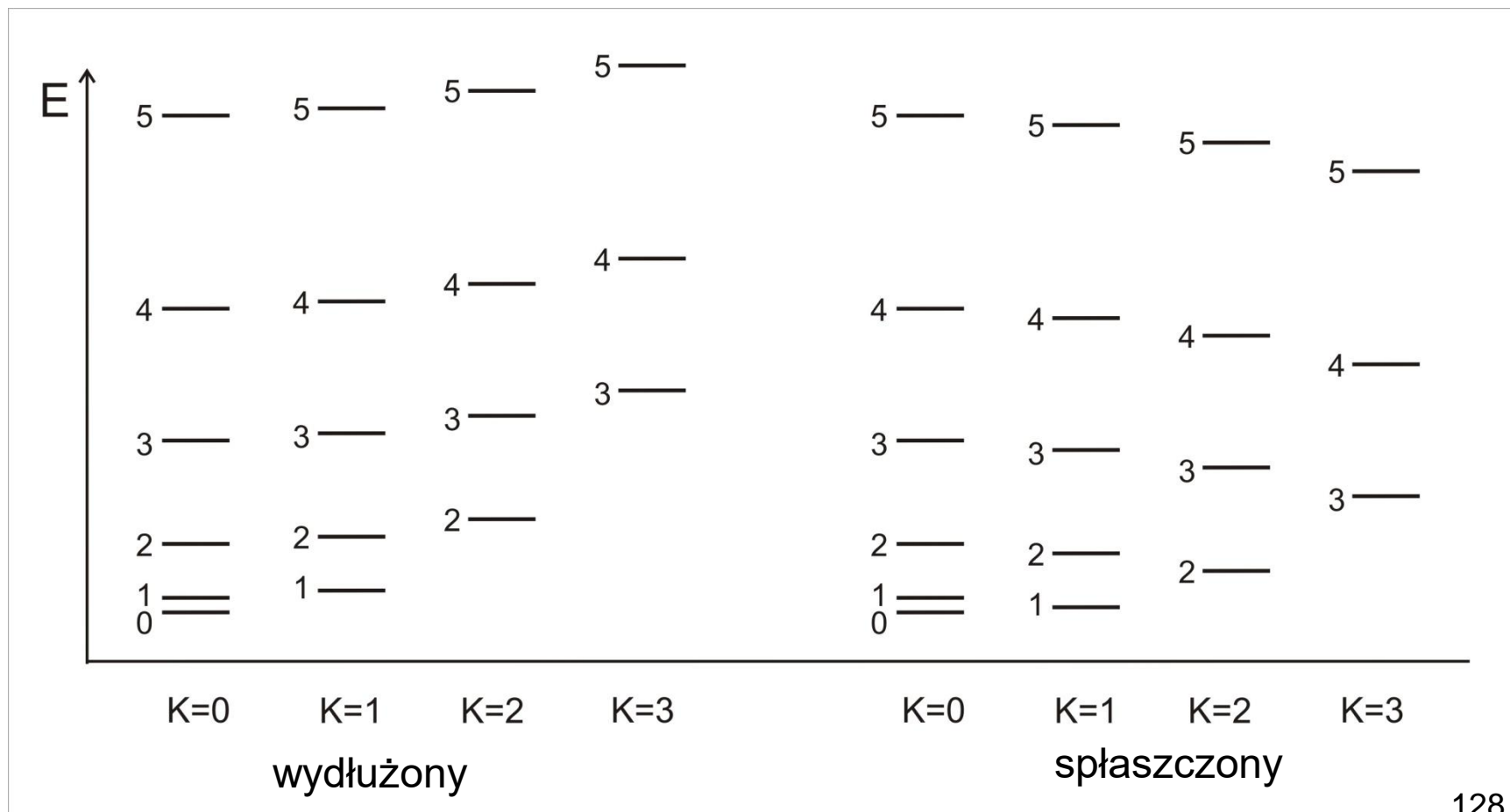
Bąk symetryczny

$$E_{J,k_a}^0 = BJ(J+1) + (A-B)k^2$$

$$A > B$$

$$E_{J,k_c}^0 = BJ(J+1) + (C-B)k^2$$

$$C < B$$



Hamiltonian wibracyjno-rotacyjny dla dwuatomowej cząteczki`

$$E_{vib-rot}(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega x_e + BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2$$

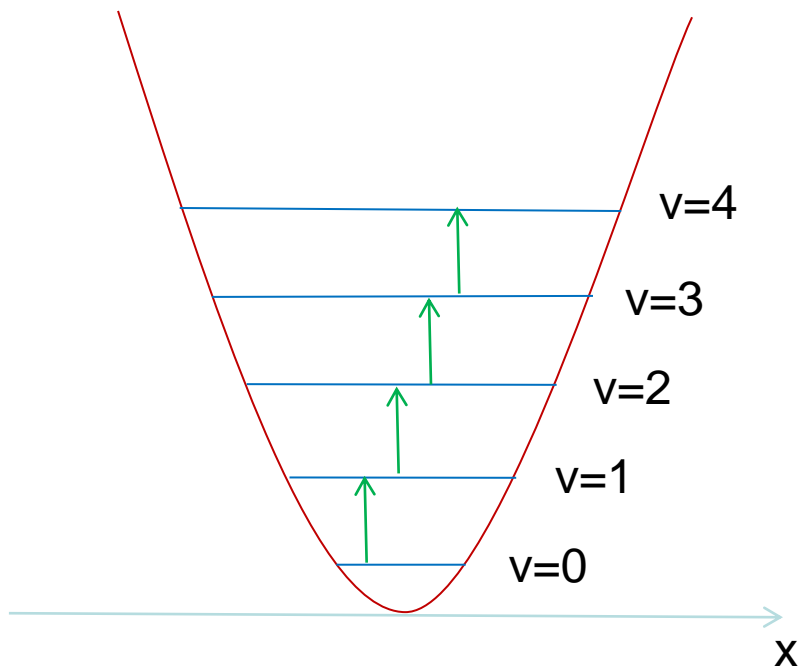
człon harmoniczny

człon anharmoniczny
wynikający z nieharmonicznego
potencjału

człon opisujący
rotację sztywnej
cząteczki

człon uwzględniający
niesztwność cząteczki

Wibracyjne reguły wyboru



$$\Delta v = +1$$

Oznaczenie przejścia

$$v' \leftarrow v''$$

stan wyższy \leftarrow stan niższy

Przejście podstawowe
(fundamental bands):

$$v' \leftarrow v'' = 1 \leftarrow 0$$

Przejścia gorące (hot bands):

$$v' \leftarrow v'' = 2 \leftarrow 1$$

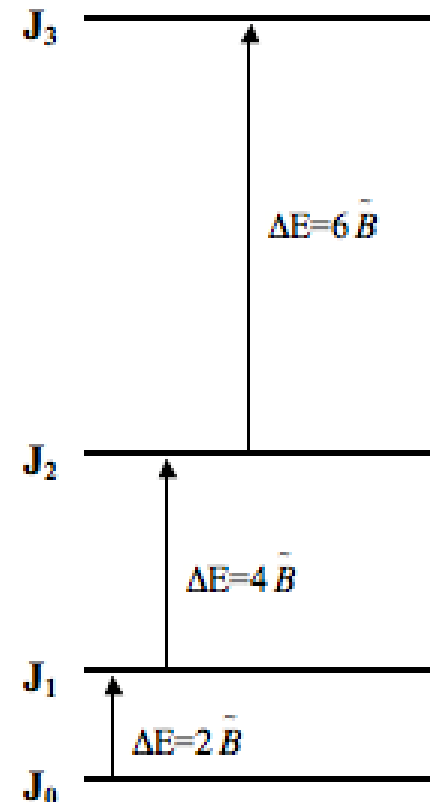
$$v' \leftarrow v'' = 3 \leftarrow 2$$

Gdy potencjał jest anharmoniczny możliwe także przejścia $\Delta v = +2, +3$, nadtony (overtones), np. $v' \leftarrow v'' = 2 \leftarrow 0$

Rotacyjne reguły wyboru

Przejścia w ramach jednego stanu wibracyjnego

$$\Delta J = +1$$



Przejs̄cia wibracyjno-rotacyjne

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$E_{vib-rot}(0, J) = \frac{1}{2}v_0 + B'' J(J+1) - D'' J^2(J+1)^2$$

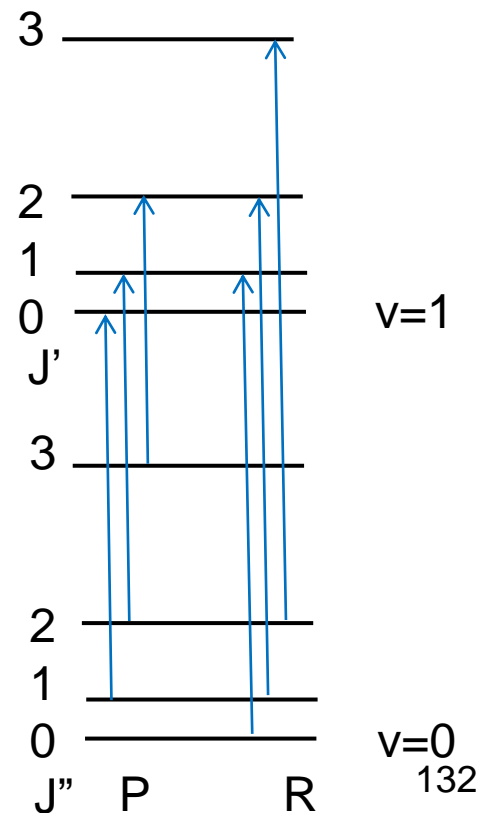
$$E_{vib-rot}(1, J) = \frac{3}{2}v_0 + B' J(J+1) - D' J^2(J+1)^2$$

Gałąź P: $\Delta v = +1$, $J-1 \leftarrow J$

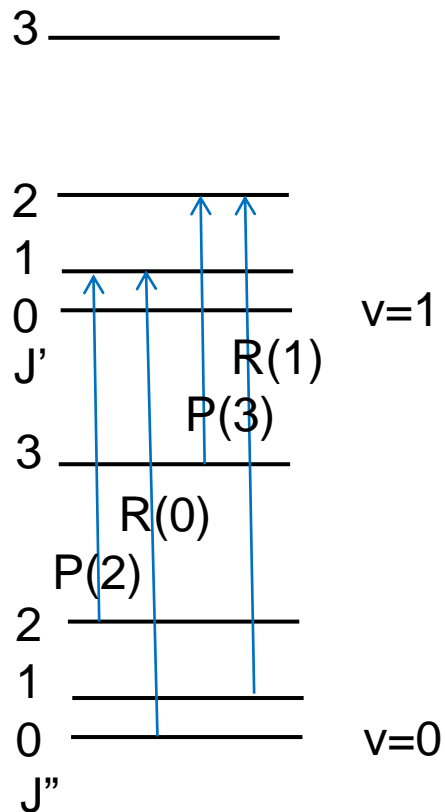
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{vib-rot}(1, J-1) - E_{vib-rot}(0, J) = \\ &= v_0 + B'(J-1)J - D'(J-1)^2 J^2 - B'' J(J+1) + D'' J^2(J+1)^2 = \\ &= v_0 + -(B'+B'')J + (B'-B''-D'+D'')J^2 + 2(D'+D'')J^3 + \dots \end{aligned}$$

Gałąź R: $\Delta v = +1$, $J+1 \leftarrow J$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{vib-rot}(1, J+1) - E_{vib-rot}(0, J) = \\ &= v_0 + B'(J+1)(J+2) - D'(J+1)^2(J+2)^2 - B'' J(J+1) + D'' J^2(J+1)^2 = \\ &= v_0 + (2B'-4D')(J+1) + (B'-B''-4D')J(J+1) + \dots \end{aligned}$$



Kombinacje różnicowe w stanie podstawowym



Różnice energii $E(v,J)$ w stanie podstawowym:

$$E(0,2)-E(0,0)=R(0)-P(2)$$

$$E(0,3)-E(0,1)=R(1)-P(3)$$

$$E(0,4)-E(0,2)=R(2)-P(4)$$

...

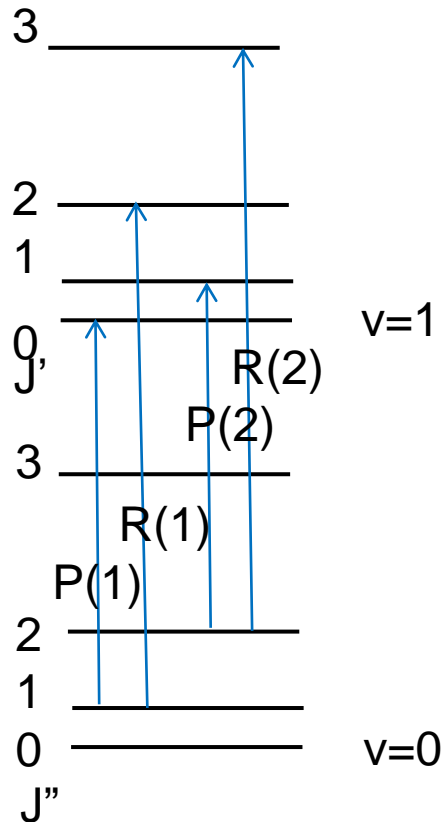
$$E(0,J+2)-E(0,J)=B_0[(J+2)(J+3)-J(J+1)]-D_0[(J+2)^2(J+3)^2-J^2(J+1)^2]=R(J)-P(J+2)$$

Obserwując dostatecznie dużo przejść w gałęziach P i R mających wspólne poziomy we wzbudzonym stanie wibracyjnym, można określić metodą najmniejszych kwadratów stałe rotacyjne B_0 i D_0 dla stanu podstawowego.

GSCD – przykład $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

P	v'	J'	v''	J''	R	v'	J'	v''	J''	R-P(exp)	obl	(e-o)^2
2135.5473	2	1	1	2	2147.0823	2	1	1	0	11.5350	11.5349	3.53E-09
2131.6326	2	2	1	3	2150.8571	2	2	1	1	19.2245	19.2244	7.74E-09
2127.6832	2	3	1	4	2154.5967	2	3	1	2	26.9135	26.9131	1.23E-07
2123.6999	2	4	1	5	2158.3008	2	4	1	3	34.6009	34.6009	1.52E-09
2119.6819	2	5	1	6	2161.9694	2	5	1	4	42.2875	42.2873	6.16E-08
2115.6301	2	6	1	7	2165.6022	2	6	1	5	49.9721	49.9720	5.07E-09
2111.5442	2	7	1	8	2169.1991	2	7	1	6	57.6549	57.6549	1.44E-12
2107.4244	2	8	1	9	2172.7599	2	8	1	7	65.3355	65.3356	4.67E-09
2103.2709	2	9	1	10	2176.2846	2	9	1	8	73.0137	73.0137	1.93E-09
2099.0838	2	10	1	11	2179.7730	2	10	1	9	80.6892	80.6891	4.58E-09
2094.8635	2	11	1	12	2183.2249	2	11	1	10	88.3614	88.3614	1.6E-09
2090.6098	2	12	1	13	2186.6402	2	12	1	11	96.0304	96.0304	6.92E-10
2086.3231	2	13	1	14	2190.0188	2	13	1	12	103.6957	103.6956	3.61E-09
2082.0034	2	14	1	15	2193.3603	2	14	1	13	111.3569	111.3569	2.04E-09
2077.6508	2	15	1	16	2196.6648	2	15	1	14	119.0140	119.0140	1.37E-11
2073.2656	2	16	1	17	2199.9322	2	16	1	15	126.6666	126.6665	1.01E-08
2068.8479	2	17	1	18	2203.1620	2	17	1	16	134.3141	134.3142	3.86E-09
2064.3980	2	18	1	19	2206.3547	2	18	1	17	141.9567	141.9567	9.85E-11
2059.9158	2	19	1	20	2209.5094	2	19	1	18	149.5936	149.5938	3.62E-08
2055.4015	2	20	1	21	2212.6266	2	20	1	19	157.2251	157.2252	4.77E-09
2050.8552	2	21	1	22	2215.7057	2	21	1	20	164.8505	164.8505	1.11E-09
2046.2770	2	22	1	23	2218.7466	2	22	1	21	172.4696	172.4696	1.1E-10
2041.6677	2	23	1	24	2221.7494	2	23	1	22	180.0817	180.0820	1.19E-07
2037.0262	2	24	1	25	2224.7141	2	24	1	23	187.6879	187.6876	8.75E-08
2032.3539	2	25	1	26	2227.6397	2	25	1	24	195.2858	195.2860	3.1E-08
2027.6500	2	26	1	27	2230.5270	2	26	1	25	202.8770	202.8769	1.79E-08
2022.9153	2	27	1	28	2233.3754	2	27	1	26	210.4601	210.4600	1.41E-08
											$\Sigma=$	5.46E-07

Kombinacje różnicowe w stanie wzbudzonym



Różnice energii $E(v,J)$ w stanie wzbudzonym:

$$E(1,2)-E(1,0)=R(1)-P(1)$$

$$E(1,3)-E(1,1)=R(2)-P(2)$$

$$E(1,4)-E(1,2)=R(3)-P(3)$$

...

$$E(1,J+1)-E(1,J-1)=B_1[(J+1)(J+2)-(J-1)J]-D_1[(J+1)^2(J+2)^2-(J-1)^2J^2]=R(J)-P(J)$$

Obserwując dostatecznie dużo przejść w gałęziach P i R mających wspólne poziomy we podstawowym stanie wibracyjnym, można określić metodą najmniejszych kwadratów stałe rotacyjne B_1 i D_1 dla stanu wzbudzonego.

USCD – przykład $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

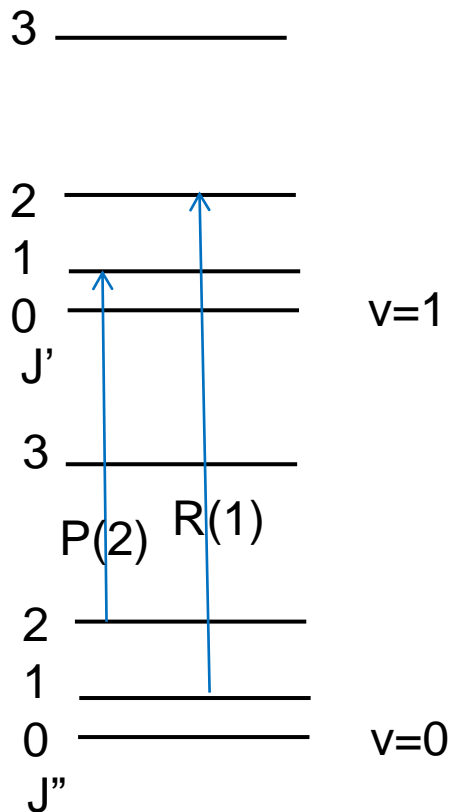
P	v'	J'	v''	J''	R	v'	J'	v''	J''	R-P(exp)	obl	(e-o)^2
2135.5473	2	1	1	2	2154.5967	2	3	1	2	19.0494	19.0494	1.27E-10
2131.6326	2	2	1	3	2158.3008	2	4	1	3	26.6682	26.6681	6.85E-09
2127.6832	2	3	1	4	2161.9694	2	5	1	4	34.2862	34.2858	1.45E-07
2123.6999	2	4	1	5	2165.6022	2	6	1	5	41.9023	41.9022	1E-08
2119.6819	2	5	1	6	2169.1991	2	7	1	6	49.5172	49.5170	5.41E-08
2115.6301	2	6	1	7	2172.7599	2	8	1	7	57.1298	57.1298	7.55E-10
2111.5442	2	7	1	8	2176.2846	2	9	1	8	64.7404	64.7405	7.57E-09
2107.4244	2	8	1	9	2179.7730	2	10	1	9	72.3486	72.3487	2.75E-09
2103.2709	2	9	1	10	2183.2249	2	11	1	10	79.9540	79.9540	9.24E-10
2099.0838	2	10	1	11	2186.6402	2	12	1	11	87.5564	87.5563	5.26E-09
2094.8635	2	11	1	12	2190.0188	2	13	1	12	95.1553	95.1553	2.48E-09
2090.6098	2	12	1	13	2193.3603	2	14	1	13	102.7505	102.7505	2.75E-11
2086.3231	2	13	1	14	2196.6648	2	15	1	14	110.3417	110.3418	9.82E-09
2082.0034	2	14	1	15	2199.9322	2	16	1	15	117.9288	117.9288	1.47E-09
2077.6508	2	15	1	16	2203.1620	2	17	1	16	125.5112	125.5113	1.68E-08
2073.2656	2	16	1	17	2206.3547	2	18	1	17	133.0891	133.0890	1.45E-08
2068.8479	2	17	1	18	2209.5094	2	19	1	18	140.6615	140.6615	2.85E-11
2064.3980	2	18	1	19	2212.6266	2	20	1	19	148.2286	148.2286	3.43E-10
2059.9158	2	19	1	20	2215.7057	2	21	1	20	155.7899	155.7899	2.17E-09
2055.4015	2	20	1	21	2218.7466	2	22	1	21	163.3451	163.3453	3.87E-08
2050.8552	2	21	1	22	2221.7494	2	23	1	22	170.8942	170.8943	1.91E-08
2046.2770	2	22	1	23	2224.7141	2	24	1	23	178.4371	178.4368	1.04E-07
2041.6677	2	23	1	24	2227.6397	2	25	1	24	185.9720	185.9723	1.04E-07
2037.0262	2	24	1	25	2230.5270	2	26	1	25	193.5008	193.5007	1.49E-08
2032.3539	2	25	1	26	2233.3754	2	27	1	26	201.0215	201.0216	2.61E-09
2027.6500	2	26	1	27	2236.1849	2	28	1	27	208.5349	208.5346	6.31E-08
2022.9153	2	27	1	28	2238.9549	2	29	1	28	216.0396	216.0397	6.02E-09
											$\Sigma=$	6.33E-07

B1= 1.905024

D1= 6.113E-06

[wywołaj plik](#)
[CO assign](#)

Wyznaczanie środka pasma v_0



Środek pasma:

$$v_0 = P(J) - E(1, J-1) + E(0, J)$$

$$v_0 = R(J) - E(1, J+1) + E(0, J)$$

$$v_0 = P(J) - B_1(J-1)J + D_1(J-1)^2J^2 + B_0J(J+1) - D_0J^2(J+1)^2$$

$$v_0 = R(J) - B_1(J+1)(J+2) + D_1(J+1)^2(J+2)^2 + B_0J(J+1) - D_0J^2(J+1)^2$$

Obliczenia wartości v_0 prowadzi się dla każdego przejścia w pasmach P i R i oblicza z nich wartość średnią.

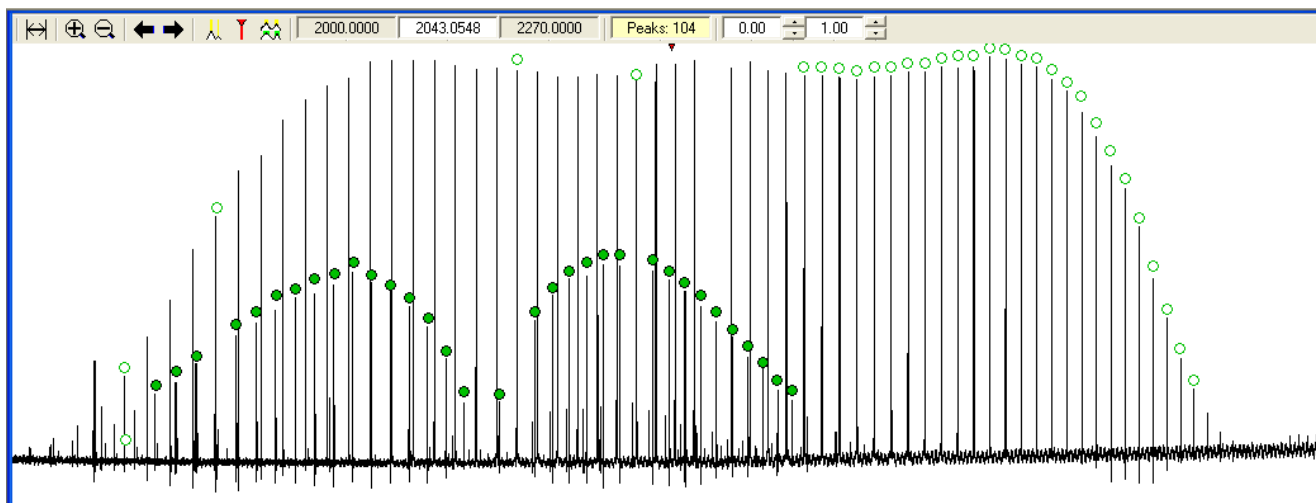
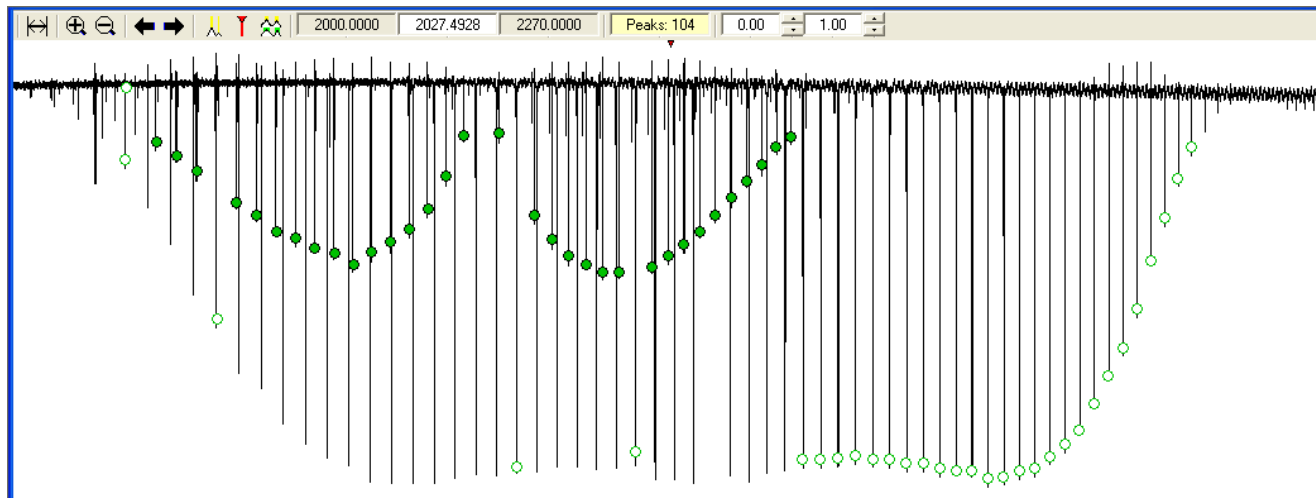
v_0 - przykład dla $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

P	v'	J'	v''	J''	nu	R	v'	J'	v''	J''	nu
2135.5473	2	1	1	2	2143.2722	2147.0823	2	1	1	0	2143.2723
2131.6326	2	2	1	3	2143.2721	2150.8571	2	2	1	1	2143.2722
2127.6832	2	3	1	4	2143.2719	2154.5967	2	3	1	2	2143.2722
2123.6999	2	4	1	5	2143.2722	2158.3008	2	4	1	3	2143.2722
2119.6819	2	5	1	6	2143.2720	2161.9694	2	5	1	4	2143.2723
2115.6301	2	6	1	7	2143.2722	2165.6022	2	6	1	5	2143.2723
2111.5442	2	7	1	8	2143.2722	2169.1991	2	7	1	6	2143.2722
2107.4244	2	8	1	9	2143.2722	2172.7599	2	8	1	7	2143.2722
2103.2709	2	9	1	10	2143.2722	2176.2846	2	9	1	8	2143.2722
2099.0838	2	10	1	11	2143.2721	2179.7730	2	10	1	9	2143.2722
2094.8635	2	11	1	12	2143.2722	2183.2249	2	11	1	10	2143.2722
2090.6098	2	12	1	13	2143.2722	2186.6402	2	12	1	11	2143.2722
2086.3231	2	13	1	14	2143.2722	2190.0188	2	13	1	12	2143.2723
2082.0034	2	14	1	15	2143.2722	2193.3603	2	14	1	13	2143.2721
2077.6508	2	15	1	16	2143.2721	2196.6648	2	15	1	14	2143.2721
2073.2656	2	16	1	17	2143.2721	2199.9322	2	16	1	15	2143.2722
2068.8479	2	17	1	18	2143.2720	2203.1620	2	17	1	16	2143.2720
2064.3980	2	18	1	19	2143.2722	2206.3547	2	18	1	17	2143.2722
2059.9158	2	19	1	20	2143.2722	2209.5094	2	19	1	18	2143.2720
2055.4015	2	20	1	21	2143.2723	2212.6266	2	20	1	19	2143.2722
2050.8552	2	21	1	22	2143.2722	2215.7057	2	21	1	20	2143.2722
2046.2770	2	22	1	23	2143.2720	2218.7466	2	22	1	21	2143.2721
2041.6677	2	23	1	24	2143.2724	2221.7494	2	23	1	22	2143.2721
2037.0262	2	24	1	25	2143.2721	2224.7141	2	24	1	23	2143.2724
2032.3539	2	25	1	26	2143.2723	2227.6397	2	25	1	24	2143.2721
2027.6500	2	26	1	27	2143.2721	2230.5270	2	26	1	25	2143.2722
2022.9153	2	27	1	28	2143.2721	2233.3754	2	27	1	26	2143.2722
						2236.1849	2	28	1	27	2143.2723
						2238.9549	2	29	1	28	2143.2720
						2241.6858	2	30	1	29	2143.2719

B0= 1.922527
D0= 6.11E-06
B1= 1.905024
D1= 6.11E-06

nu= 2143.2722

Widmo $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$



$T=1$

$T=0$

$T=0$

$T=1$

Widmo $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

Transmisja $T = \frac{I}{I_0}$

I – natężenie światła przechodzącego przez próbkę

I_0 – natężenie światła padającego na próbkę

Absorbancja $A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$

Absorbancja określa, jaka część promieniowania została pochłonięta:

$A=0$ przeszło całe promieniowanie $T=1$

$A=\infty$ całe promieniowanie zostało pochłonięte $T=0$

Spektrometry rejestrują na ogół widma w skali transmisji.

Widmo $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

Analiza gałęzi P i R pasma podstawowego drgania rozciągającego daje następujące wyniki:

$$B_0 = 1,837964 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0 = 5,575 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 = 1,821605 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_1 = 5,571 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$v_0 = 2096,0680 \text{ cm}^{-1}$$

Przypomnijmy:
$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Stąd:
$$\frac{B_0 \left[^{12}\text{C}^{16}\text{O} \right]}{B_0 \left[^{13}\text{C}^{16}\text{O} \right]} = \frac{I_0 \left[^{13}\text{C}^{16}\text{O} \right]}{I_0 \left[^{12}\text{C}^{16}\text{O} \right]} = \frac{\mu R_0^2 \left[^{13}\text{C}^{16}\text{O} \right]}{\mu R_0^2 \left[^{12}\text{C}^{16}\text{O} \right]} = \frac{\mu \left[^{13}\text{C}^{16}\text{O} \right]}{\mu \left[^{12}\text{C}^{16}\text{O} \right]} = \frac{\frac{13 \cdot 16}{13+16}}{\frac{12 \cdot 16}{12+16}} = 1,046119$$

Sprawdźmy:
$$\frac{B_0 \left[^{12}\text{C}^{16}\text{O} \right]}{B_0 \left[^{13}\text{C}^{16}\text{O} \right]} = \frac{1,922527}{1,837964} = 1,046009$$

Jest to dowód, że obserwowane słabsze pasmo jest drganiem rozciągającym w cząsteczce $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.

Intensywność przejść rotacyjnych

Przejścia rotacyjne w ramach podstawowego stanu wibracyjnego

$$I_{rot} \approx |\vec{\mu}|^2 (2J + 1) e^{-\frac{E_{rot}}{kT}}$$

Przejścia wibracyjno- rotacyjne z podstawowego stanu wibracyjnego

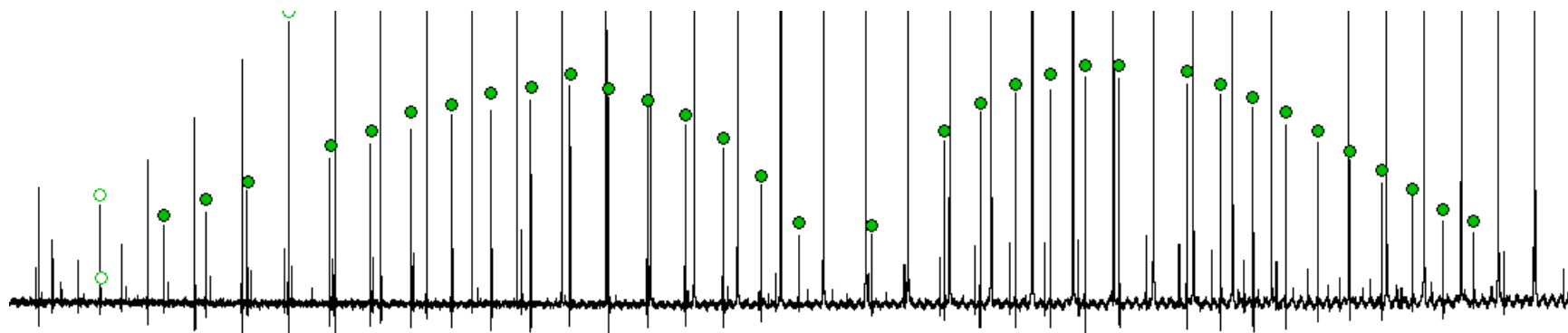
$$I_{vib,rot} \approx (P_{v' \leftarrow v''})^2 (2J + 1) e^{-\frac{E_{vib,rot}}{kT}}$$

(2J+1) – stopień degeneracji stanu niższego

k = 1.380658E-23 J/deg (stała Boltzmana)

T – temperatura w skali Kelvina

Wyznaczenie temperatury rotacyjnej z widma $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

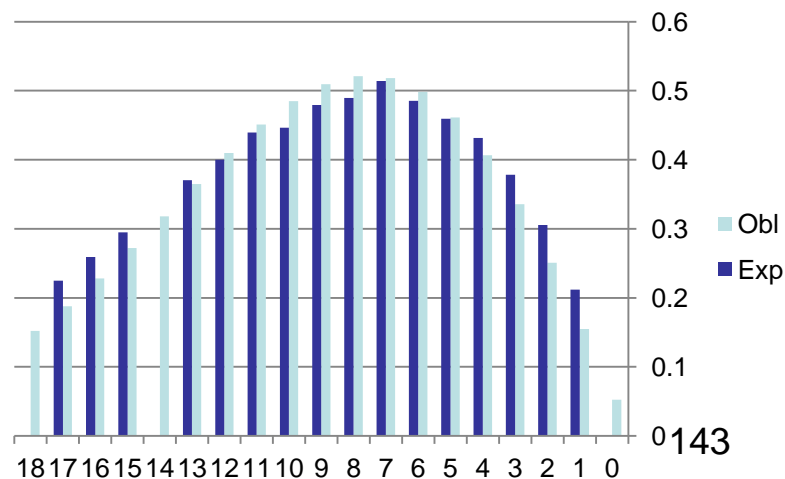


Gałąź P

J	E(J)	Int_obl	Int_exp_P	(e-o) ²
0	0	0.052421		
1	3.675905	0.154936	0.211749	0.003228
2	11.02758	0.250642	0.305692	0.00303
3	22.05476	0.335554	0.378366	0.001833
4	36.75704	0.406458	0.43172	0.000638
5	55.13389	0.461109	0.459239	3.5E-06
6	77.18464	0.498335	0.485285	0.00017
7	102.9085	0.518045	0.514058	1.59E-05
8	132.3045	0.521143	0.489271	0.001016
9	165.3716	0.509364	0.479119	0.000915
10	202.1085	0.485063	0.446468	0.00149
11	242.5141	0.450972	0.439332	0.000135
12	286.5867	0.409966	0.399873	0.000102
13	334.3247	0.364839	0.370603	3.32E-05
14	385.7265	0.318137		
15	440.7902	0.272024	0.294809	0.000519
16	499.5136	0.228215	0.259272	0.000965
17	561.8949	0.187949	0.224834	0.00136

Korzystamy z dodatku Solver

$k = 6.95 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$
 $T = \mathbf{354.81365 \text{ K}}$
 $kT = 246.60924 \text{ cm}^{-1}$
 $N = 0.0524209$



Rotacyjne widma Ramana

Rozpraszanie promieniowania

Czy promieniowanie elektromagnetyczne, w którym brak fotonów pasujących do odstępów między poziomami energetycznymi, w ogóle nie oddziałuje z cząsteczkami?

- Molekuły zawierają ładunki elektryczne dodatnie i ujemne, a składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego indukuje w nich elektryczny moment dipolowy proporcjonalny do natężenia E oscylującego pola elektrycznego, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest polaryzowalność cząsteczki.
- Polaryzowalność molekuly określa stopień rozproszenia światła.
- Polaryzowalność cząsteczki jest wielkością anizotropową (w równych odległościach od środka molekuly, może mieć różne wartości, gdy mierzona w różnych kierunkach).
- Polaryzowalność jako potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym.

Rozpraszanie promieniowania

$$\mu = \alpha E$$

$$E = A \sin 2\pi c \tilde{\nu} t$$

Oscylacje indukowanego momentu dipolowego są modulowane przez rotacje cząsteczki. W czasie rotacji cząsteczki z częstością $\tilde{\nu}_{rot}$ α zmienia się periodycznie.

$$\alpha = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \sin 2\pi c (2\tilde{\nu}_{rot}) t$$

$$\mu = \alpha_{0,r} A \sin 2\pi c \tilde{\nu} t$$

$$- \frac{1}{2} \alpha_{1,r} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} + 2\tilde{\nu}_{rot}) t$$

$$+ \frac{1}{2} \alpha_{1,r} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} - 2\tilde{\nu}_{rot}) t$$

Rozpraszanie promieniowania

Wszystkie trzy człony opisują rozpraszanie promieniowania:

- pierwszy odpowiada rozpraszaniu Rayleigha (niezmieniona liczba falowa)
- drugi opisuje rozproszenie antystokesowskie
- trzeci człon ramanowskie rozproszenie stokesowskie

Rotacyjne widma Ramana cząsteczek dwuatomowych i wieloatomowych

1. Reguły wyboru: $\Delta J = 0, \pm 2$

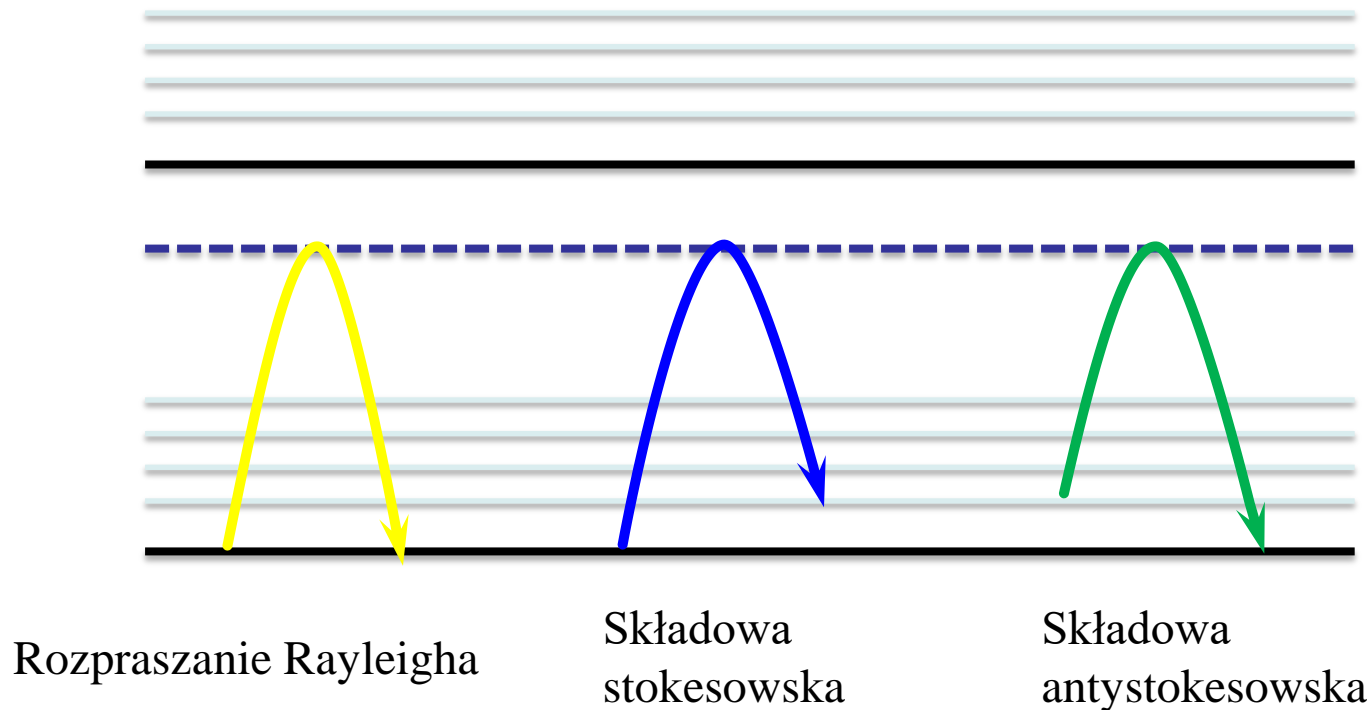
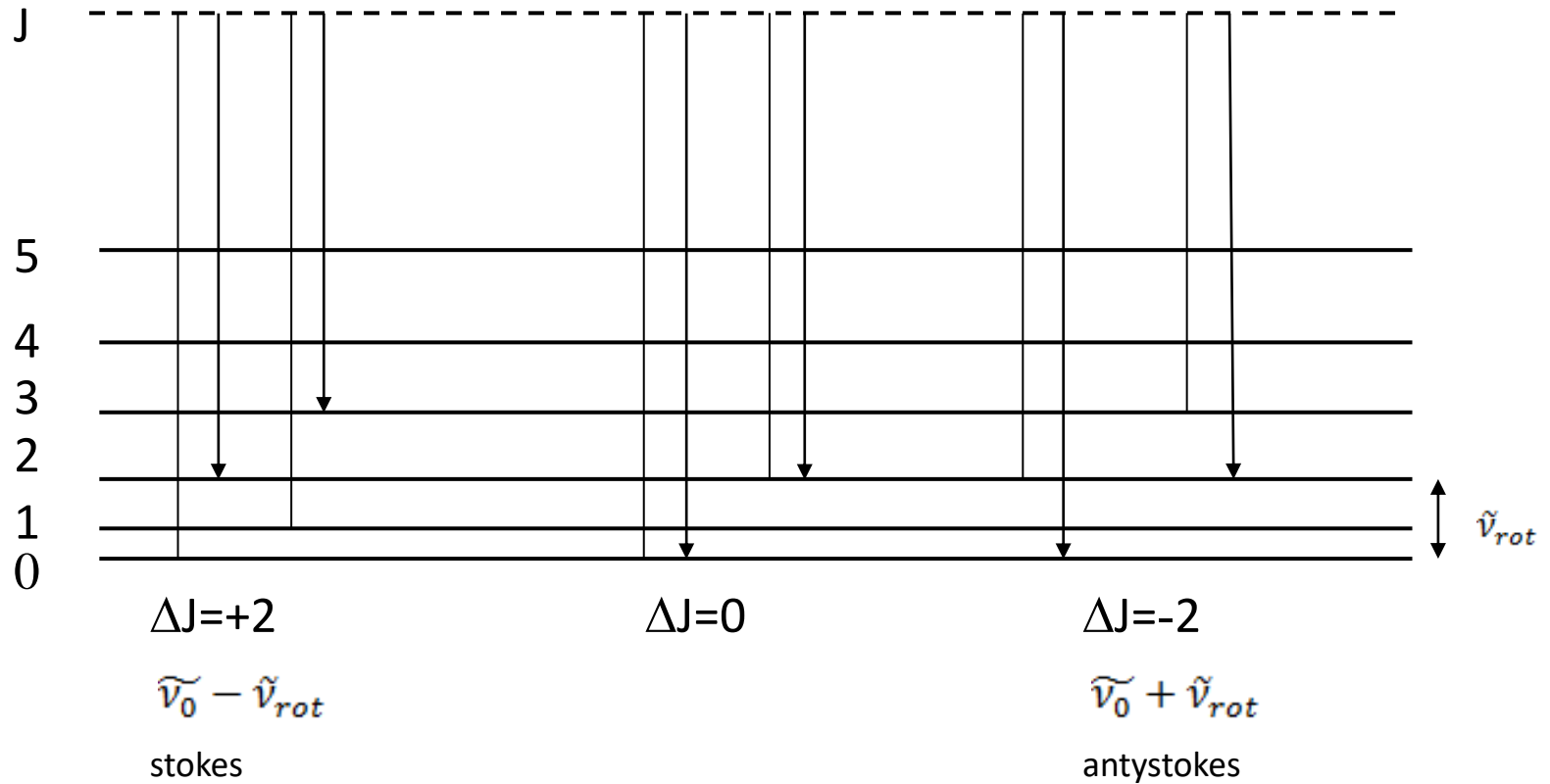
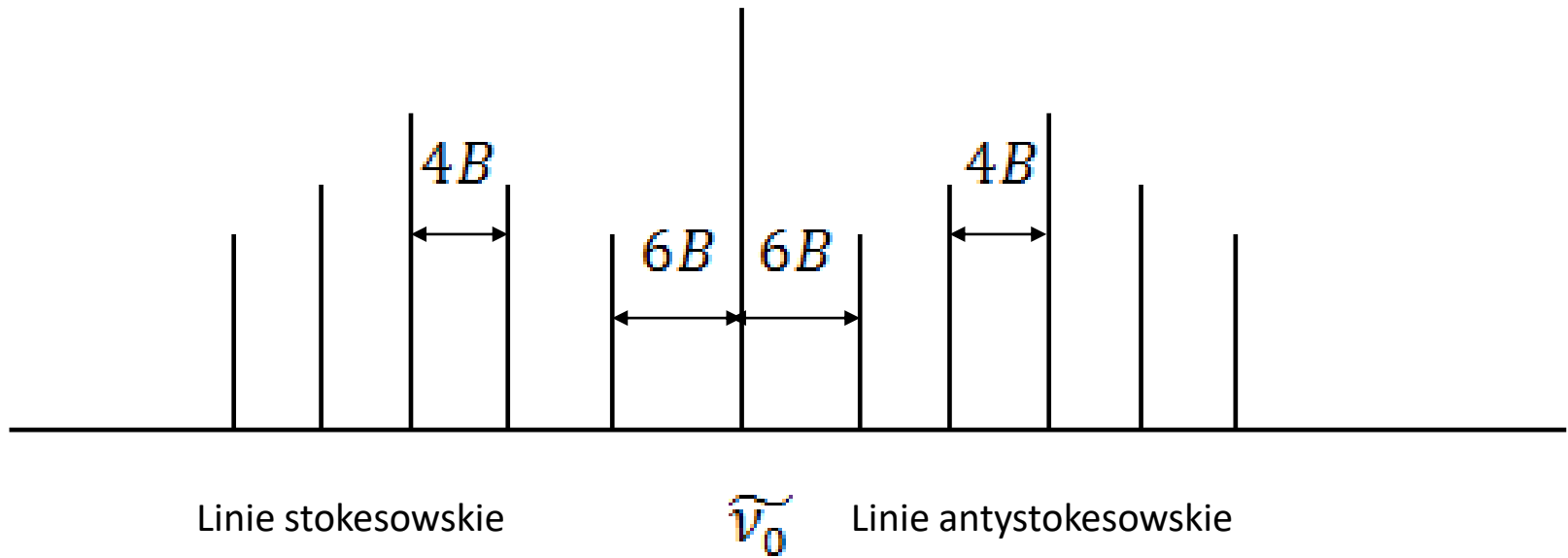


Diagram poziomów energii rotacyjnej



Rotacyjne widmo Ramana



Rotacyjne widma Ramana cząsteczek dwuatomowych i wieloatomowych

Ramanowskie przesunięcie wynika z różnicy energii między poziomami:

$$|\Delta \tilde{\nu}| = F(J + 2) - F(J)$$

$\Delta \tilde{\nu} < 0$ dla stokesowskich linii

$\Delta \tilde{\nu} > 0$ dla antystokesowskich linii

Jeśli zaniedbamy odkształcenie odśrodkowe, to dla molekuł w zerowym stanie wibracyjnym mamy:

$$|\tilde{\nu}| = 4BJ + 6B$$

Widmo Ramana złożone jest z linii równo oddalonych o siebie o $4B$, a odległość pierwszej linii stokesowskiej od antystokesowskiej wynosi $12B$.

Rotacyjne widma Ramana cząsteczek dwuatomowych i wieloatomowych

Jeśli weźmiemy pod uwagę odkształcenie odśrodkowe, to wyrażenie na przejście ramanowskie jest:

$$|\tilde{\nu}| = (4BJ - 6D) \left(J + \frac{3}{2} \right) - 8D \left(J + \frac{3}{2} \right)^3$$

Rotacyjne widmo Ramana składa się z gałęzi S i O:

ΔJ	-2	0	2
Gałąź	O	Q	S

Ostatecznie, przejścia w części stokesowskiej widma mają częstości:

$$\tilde{\nu}(J + 2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_0 - \{F(J + 2) - F(J)\} = \tilde{\nu}_0 - 2B(2J + 3)$$

a w części antystokesowskiej:

$$\tilde{\nu}(J - 2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_0 - \{F(J) - F(J + 2)\} = \tilde{\nu}_0 + 2B(2J - 1)$$

Rotacyjne widmo Ramana $^{15}\text{N}_2$

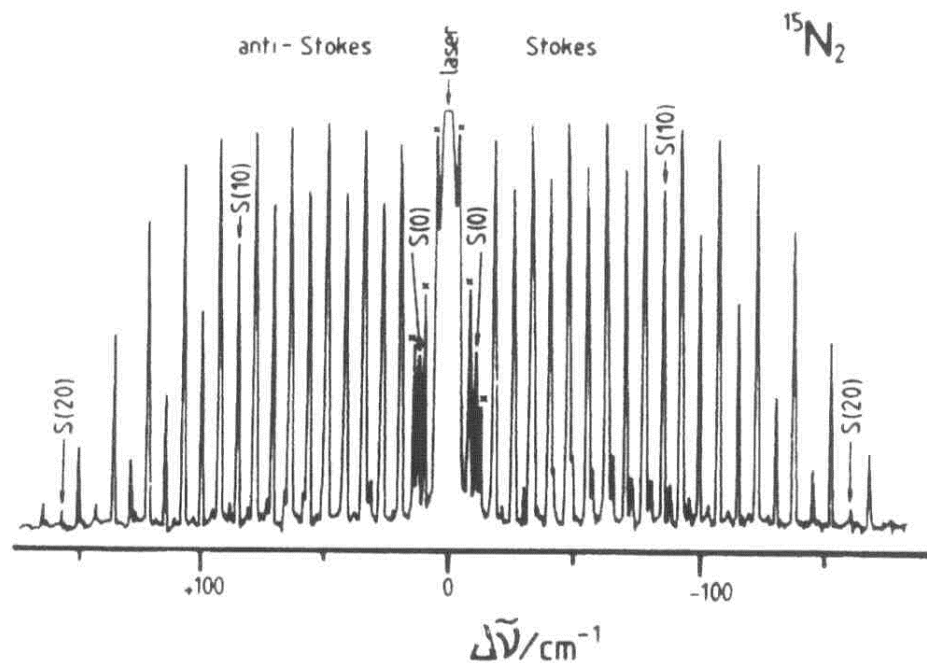


Figure 5.17 Rotational Raman spectrum of $^{15}\text{N}_2$. (The lines marked with a cross are grating 'ghosts' and not part of the spectrum.) J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, J.Wiley&Sons 1992

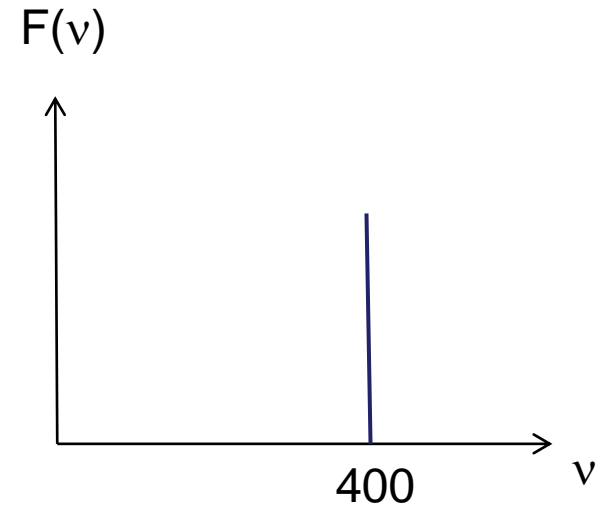
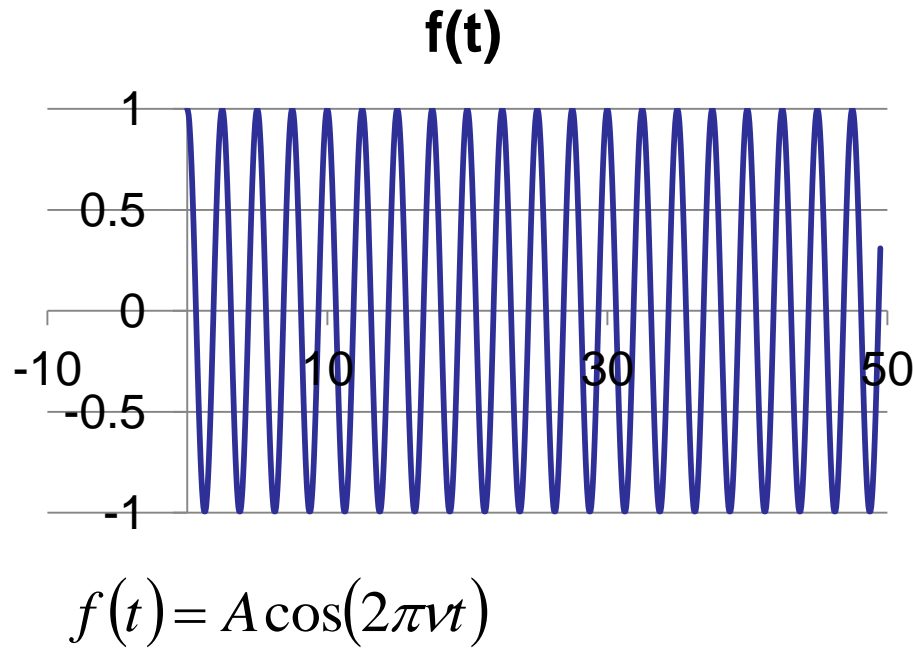
$$\lambda = 476,5 \text{ nm}$$

$$B_0 = 1,857672 (27) \text{ cm}^{-1}$$

$$r_0 = 1,099985 (10) \text{ \AA}$$

$$r_e = 1,097614 (30) \text{ \AA}$$

Transformacja Fouriera

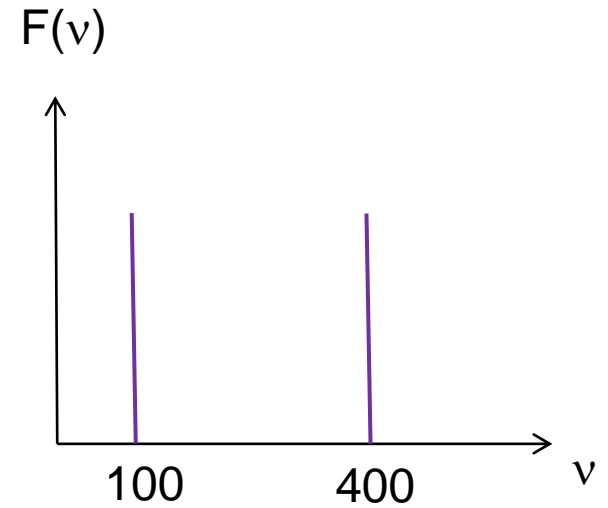
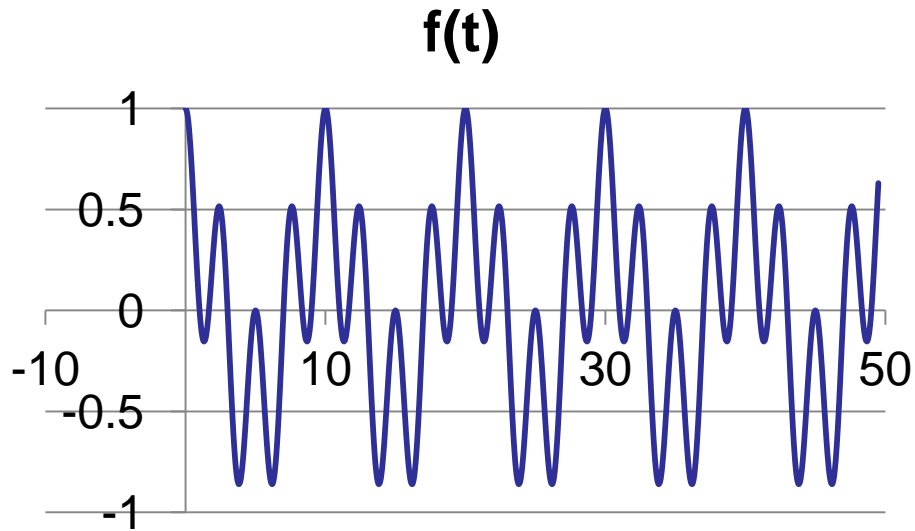


Transformacja
Fouriera

$$f(t) = \int_0^{+\infty} F(v) e^{i2\pi vt} dv$$

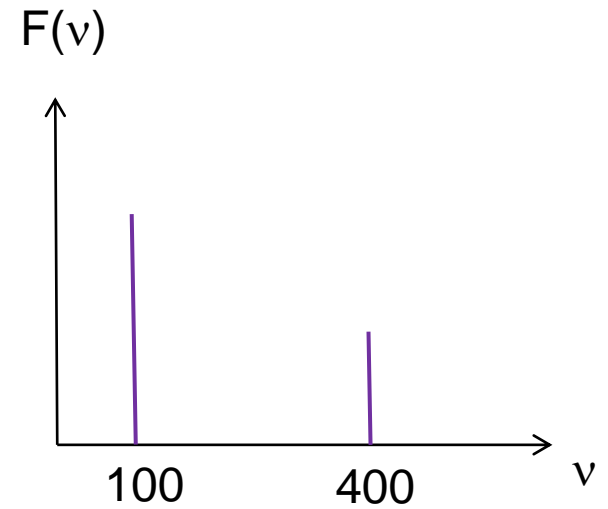
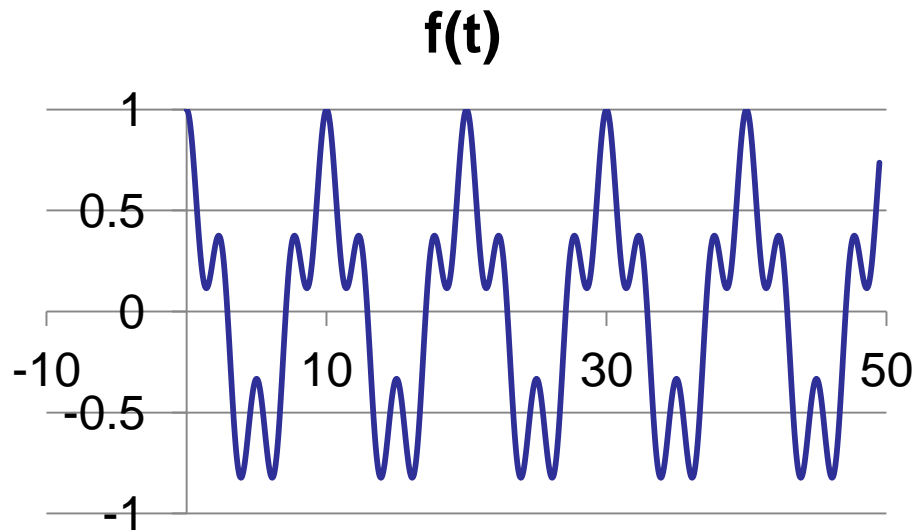
$$F(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi vt} dt$$

Transformacja Fouriera



$$f(t) = A \left[\cos(2\pi vt) + \cos\left(2\pi \frac{v}{4} t\right) \right]$$

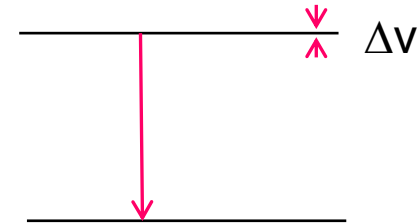
Transformacja Fouriera



$$f(t) = A \left[\frac{1}{2} \cos(2\pi vt) + \cos\left(2\pi \frac{v}{4} t\right) \right]$$

Spektroskopia Fouriera w NMR

Przejście emisyjne między dwoma stanami

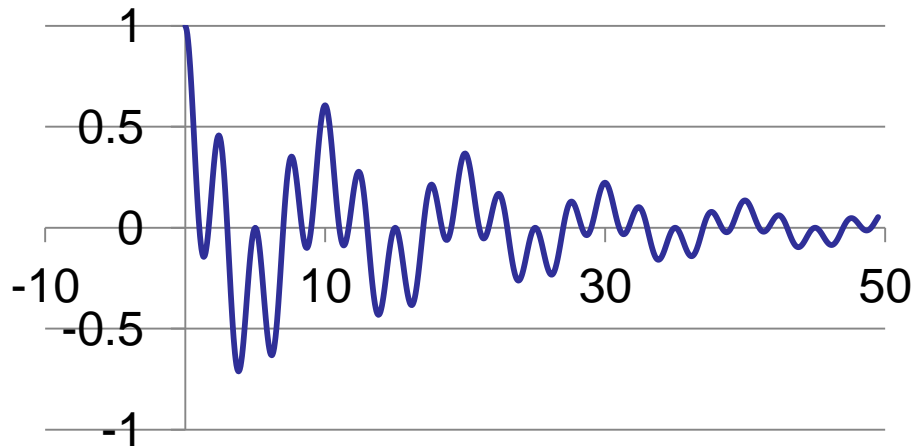


$$\tau \Delta E \geq \hbar$$

$$\Delta E = h \Delta \nu$$

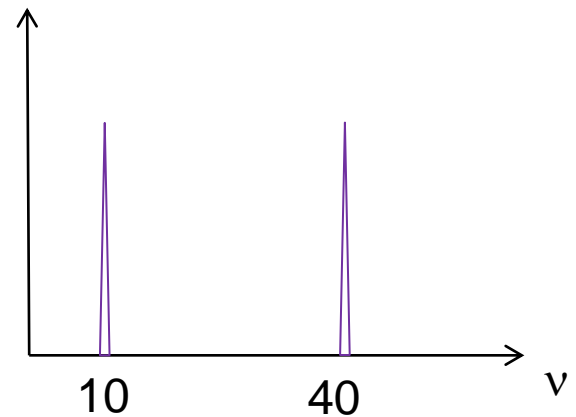
$$\Delta \nu \geq 1/(2\pi\tau) \quad \text{czas życia wzbudzonego stanu}$$

f(t)



$$f(t) = A \left[\cos(2\pi \nu t) + \cos\left(2\pi \frac{\nu}{4} t\right) \right] e^{-\frac{t}{\tau}}$$

F(ν)

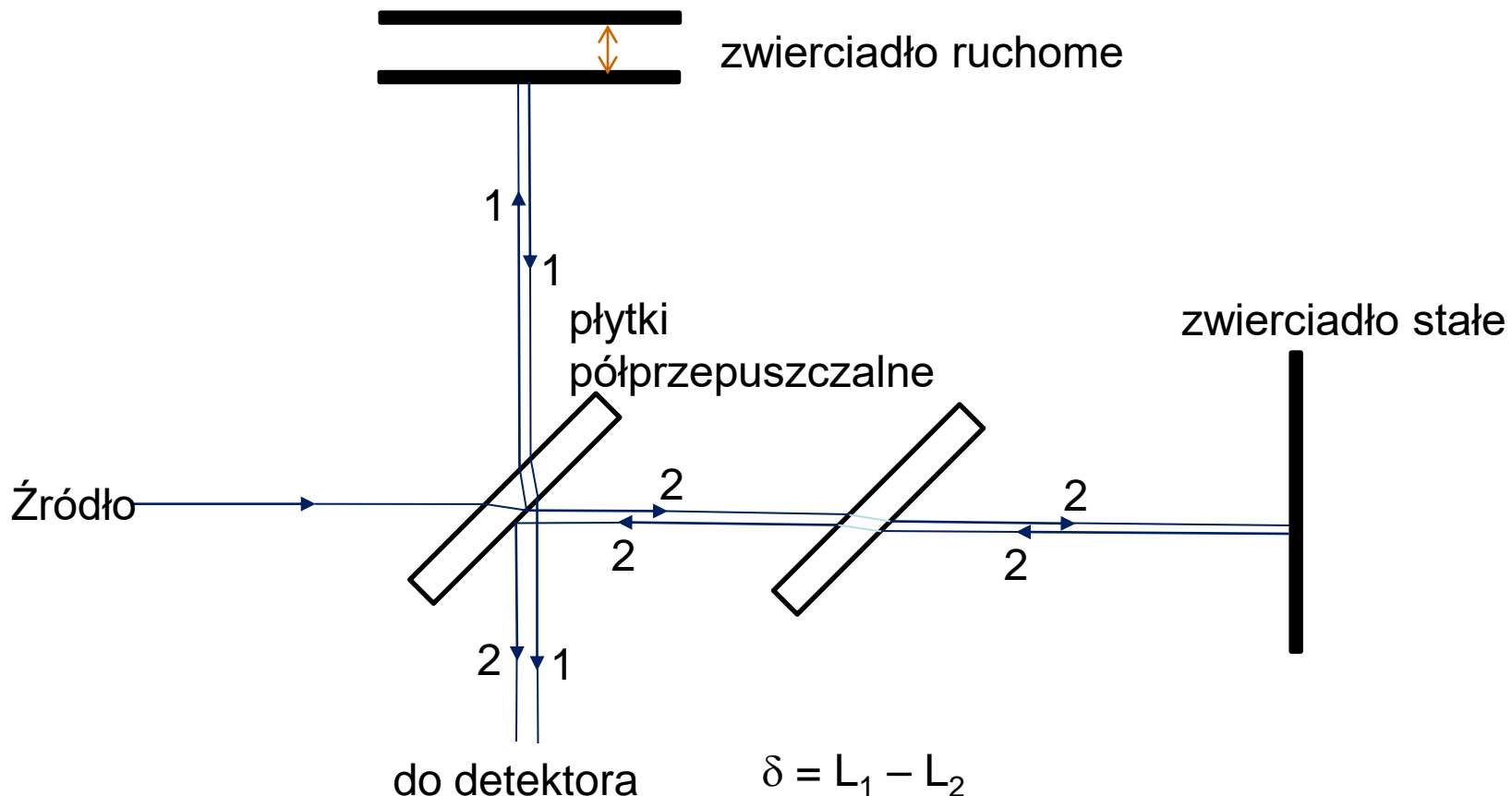


$\nu < 100 \text{ GHz}$

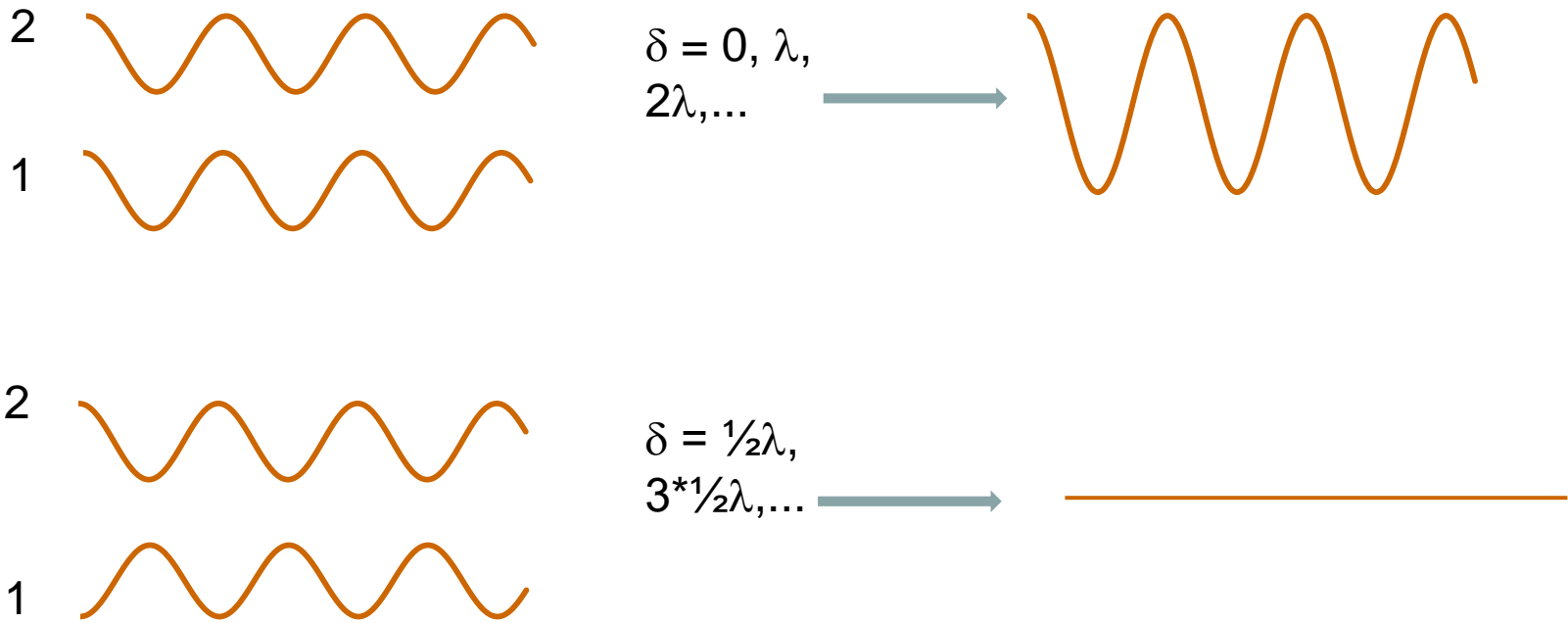
Spektroskopia Fouriera w IR do UV

Brak jest detektorów mogących dokonać bezpośredniej transformacji Fouriera dla częstości $\nu > 600 \text{ GHz}$.

Dlatego wykorzystuje się **interferometr Michelsona**

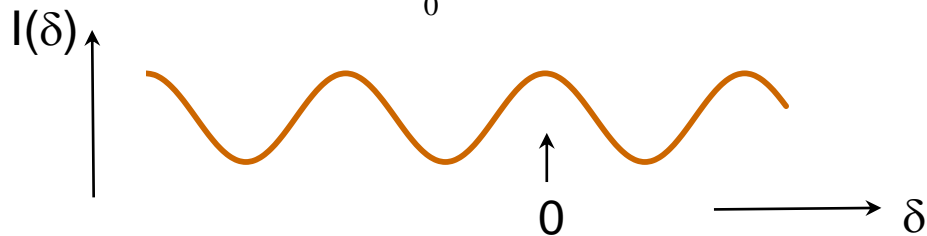


Interferencje



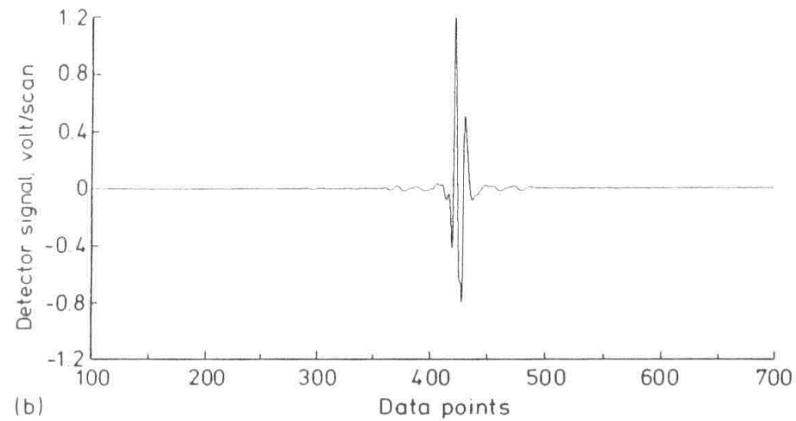
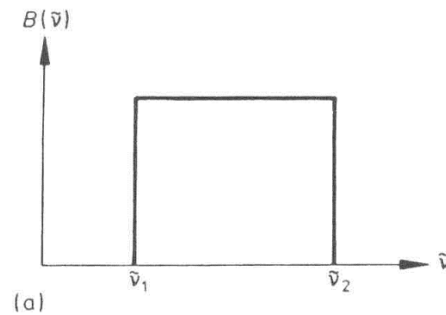
Mierzona intensywność

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu$$



Spektrometr Fouriera

Źródło szerokopasmowe i odpowiedni interferogram



J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, J.Wiley&Sons 1992

Spektrometr Fouriera

Obraz źródła szerokopasmowego z wąską absorpcją

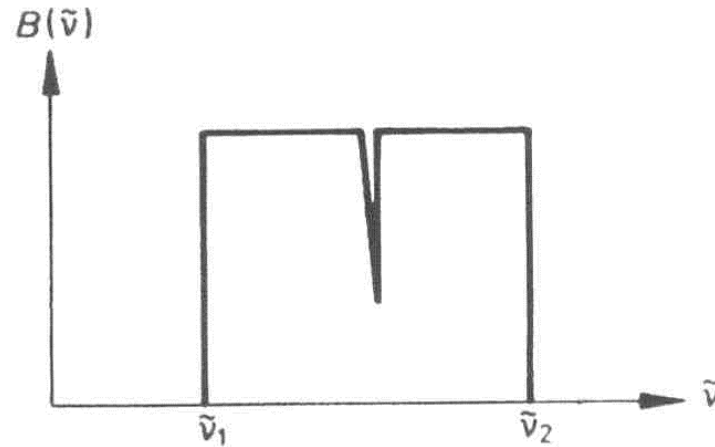


Figure 3.15 Wavenumber domain spectrum of a broad band source with a narrow absorption.

J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, J.Wiley&Sons 1992

Spektrometr Fouriera

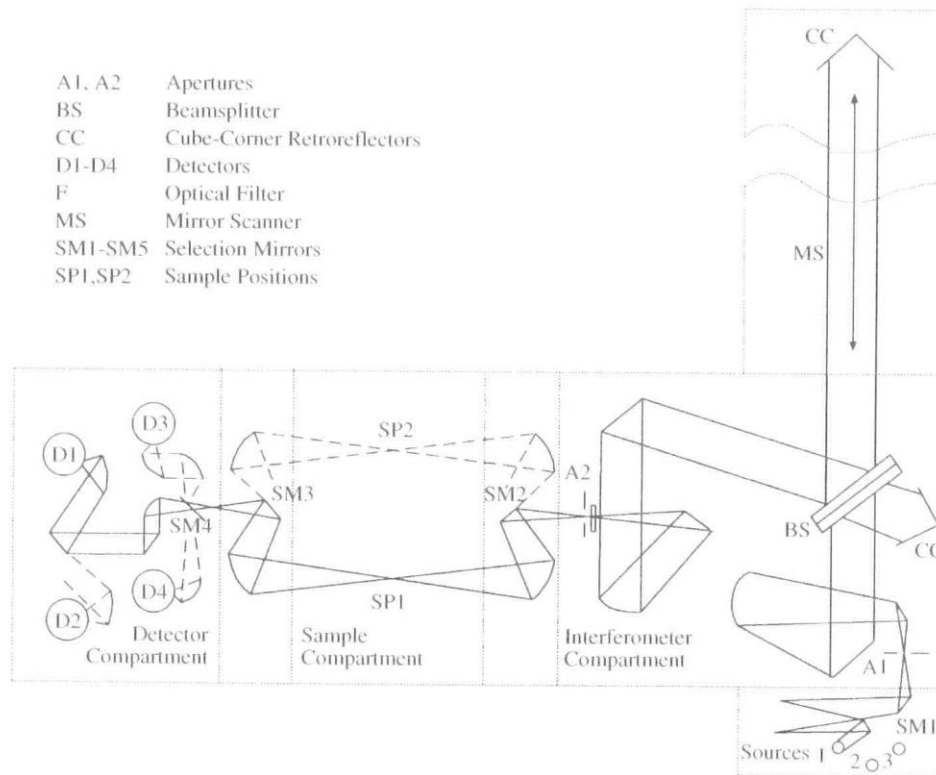
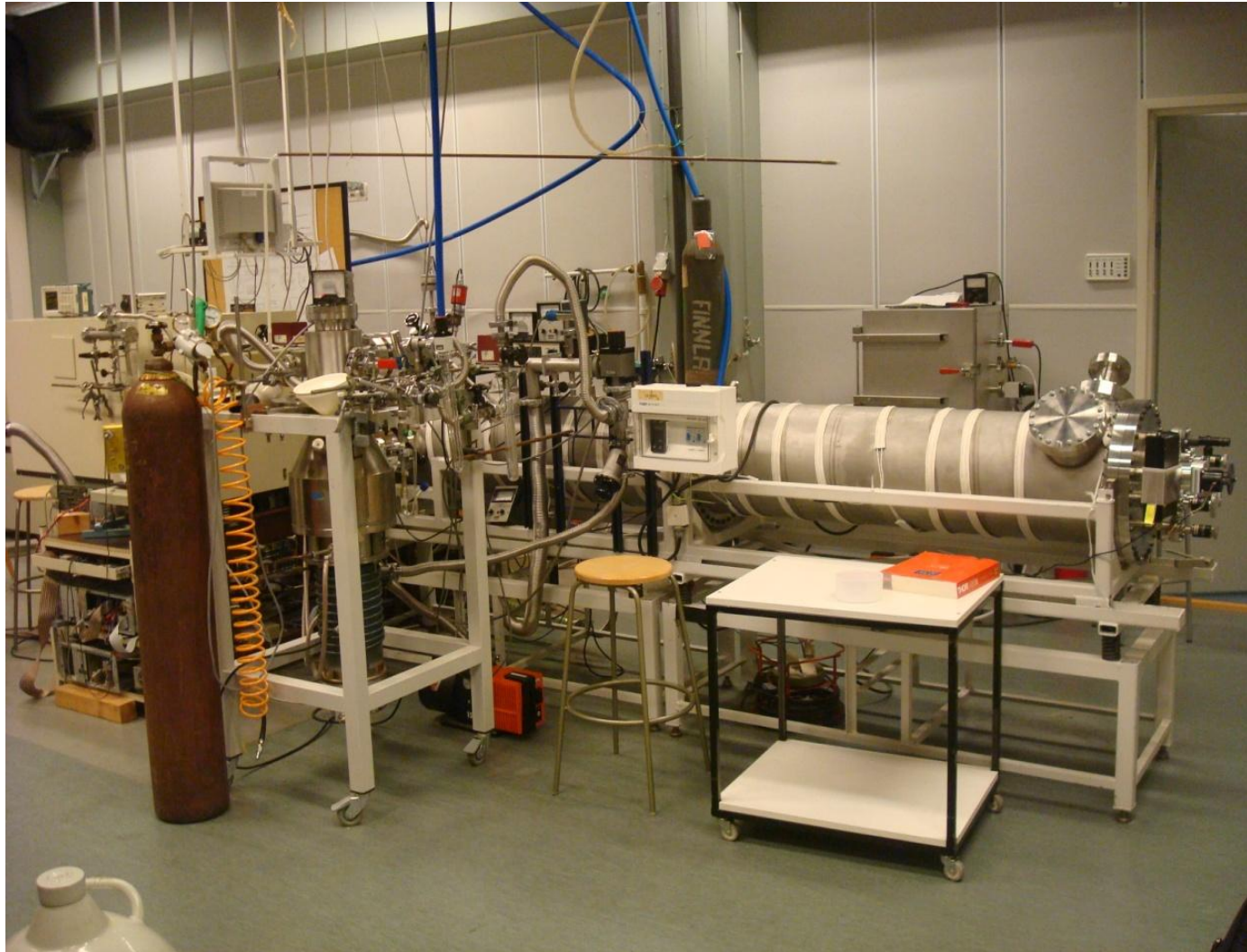


Figure 5.4. The high-resolution Bruker IFS 120 HR spectrometer using cube corners [Reproduced by permission of Bruker UK Limited.]

G.Duxbury, Infrared Vibration-Rotation Spectroscopy, Wiley 2000

Spektrometr Fouriera



Spektrometr Fouriera

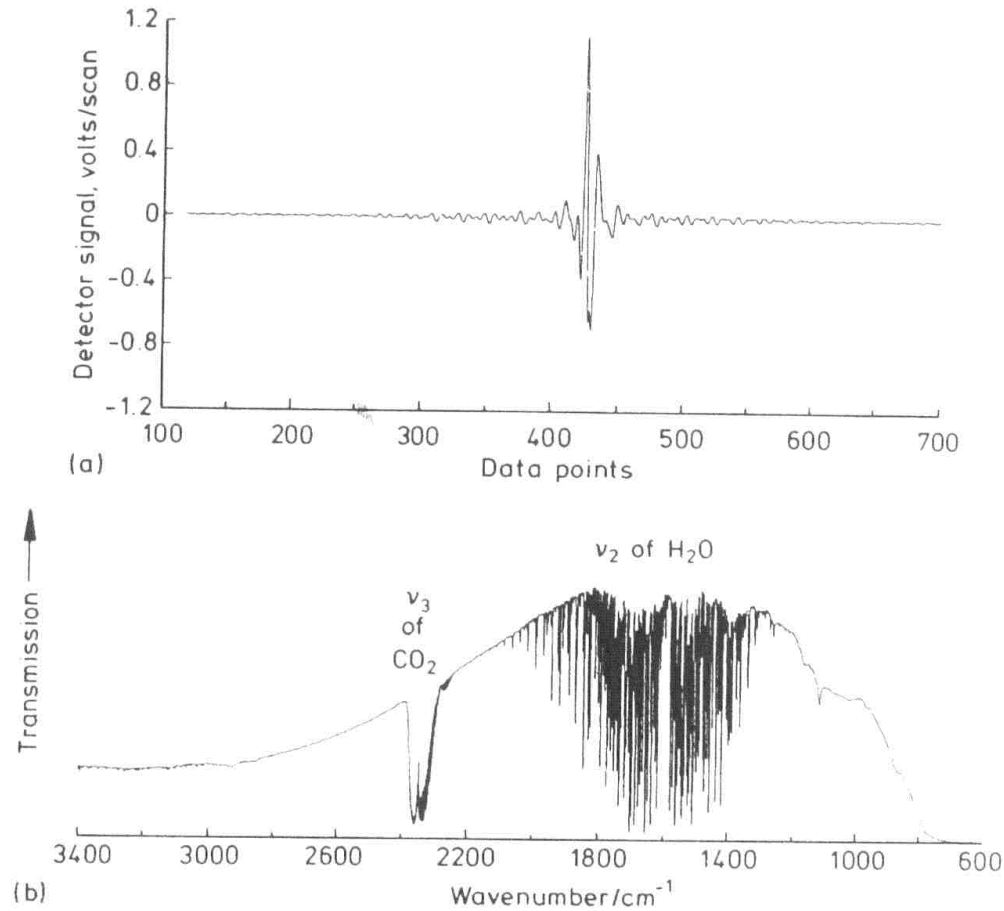
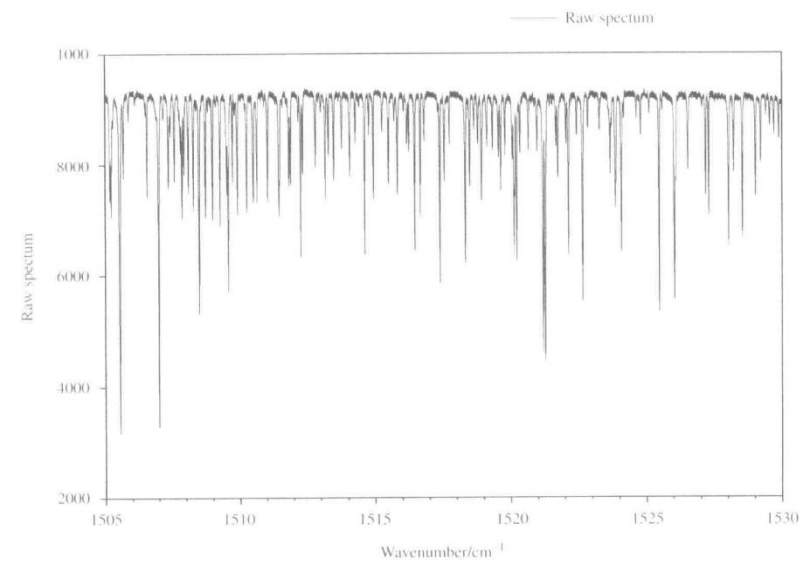
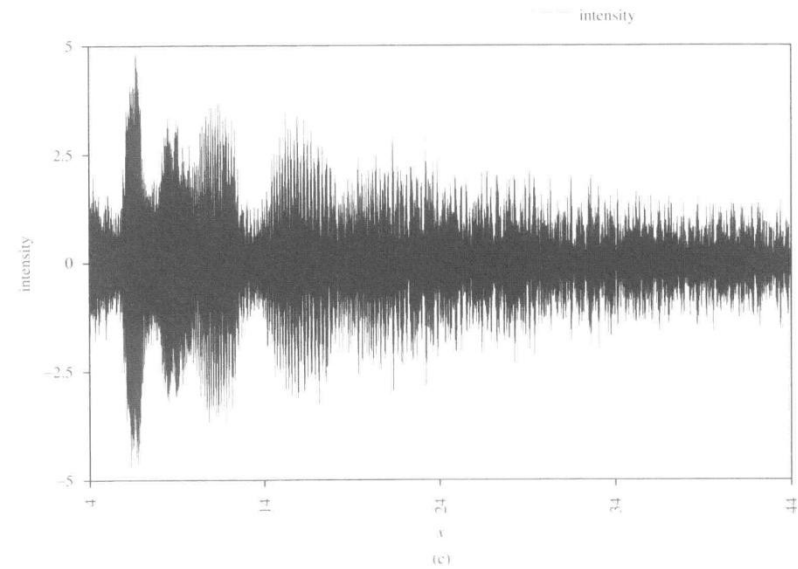


Figure 3.16 (a) Infrared interferogram of the absorption spectrum of air in the 400–3400 cm^{-1} region and (b) the Fourier transformed spectrum.

J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, J.Wiley&Sons 1992

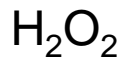
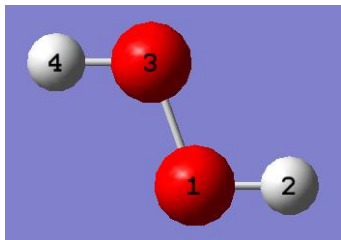
Spektrometr Fouriera



Obliczenia G03W

- określanie geometrii cząsteczki
- korzystanie z poszerzonej bazy funkcyjnej
- cząsteczka w rozpuszczalniku
- widmo NMR

Macierz Z a układ kartezyjski



Input orientation in Cartesian coordinates:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.000000	0.000000	0.960000
3	8	0	1.244508	0.000000	-0.440000
4	1	0	1.244508	0.000000	-1.400000

Symbolle

B – Bond (długość wiązania)

A – Angle (kąąt między wiązaniem)

D – Dihedral angle (kąąt dwuścienny)

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

O

H 1 B1

O 1 B2 2 A1

H 3 B3 1 A2 2 D1 0

Variables:

B1 0.96

B2 1.32

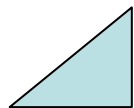
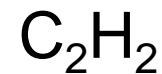
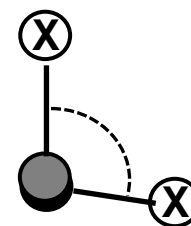
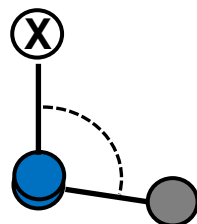
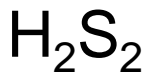
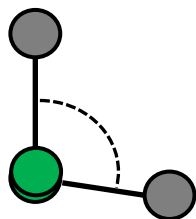
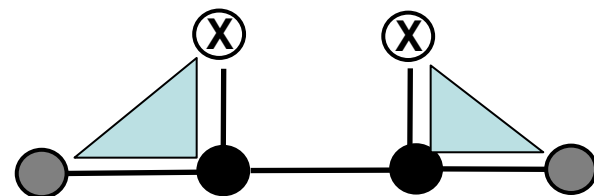
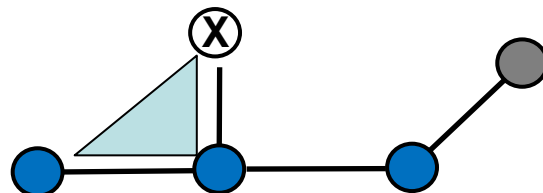
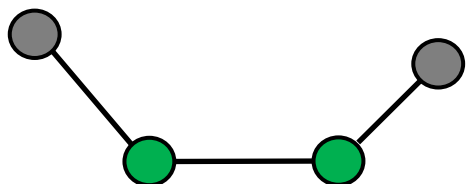
B3 0.96

A1 109.47122

A2 109.47122

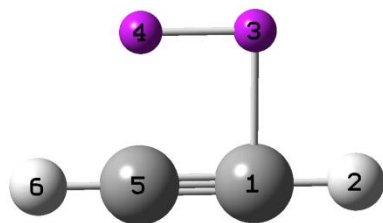
D1 180.

Użycie atomu X (dummy atom)



płaszczyzna stworzona z atomem X

Input acetylen.gjf



```
%chk=C:/G03W/zadania/acetylen.chk
%mem=6MW
%nproc=1
# opt hf/3-21g geom=connectivity
```

acetylen

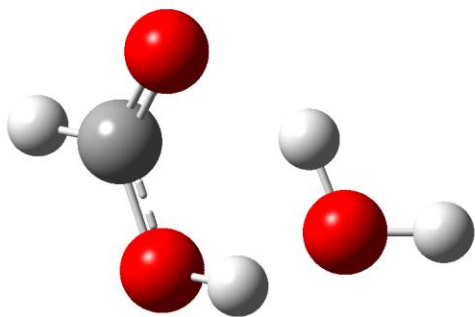
```
0 1
C
H      1      B1
X      1      B2  2      A1
X      3      B3  1      A2  2      D1
C      1      B4  3      A3  4      D2
H      5      B5  4      A4  3      D3
```

```
B1      1.07000000
B2      1.61627231
B3      1.20000000
B4      1.20000000
B5      1.07000000
A1      90.00000000
A2      90.00000000
A3      90.00000000
A4      90.00000000
D1      180.00000000
D2      0.00000000
D3      180.00000000
```

```
1 2 1.0 3 3.0
2
3 4 1.0
4
```

```
5 6 1.0 4 3.0
```

BSSE – użycie symbolu Bq



formic in complex

0 1					
O					
O	1	B1			
C	2	B2	1	A1	
H	1	B3	3	A2	2
H	3	B4	2	A3	1
O-Bq	1	B5	3	A4	2
H-Bq	2	B6	1	A5	3
H-Bq	6	B7	1	A6	3
					D1
					D2
					D3
					D4
					D5

B1	2.25253881
B2	1.21459708
B3	0.99721958
B4	1.07521989
B5	2.56608760
B6	1.97232403
B7	0.96376351
A1	28.81057123
A2	112.07637362
A3	123.34215893
A4	94.50938979
A5	76.89348762
A6	134.26172458
D1	0.48268929
D2	-179.90013051
D3	0.32981313
D4	178.57189465
D5	-111.19656524

1 3 1.0 4 1.0

2 3 2.0

3 5 1.0

4

5

7

8

water in complex

0 1					
O-Bq					
O-Bq	1	B1			
C-Bq	2	B2	1	A1	
H-Bq	1	B3	3	A2	2
H-Bq	3	B4	2	A3	1
O	1	B5	3	A4	2
H	2	B6	1	A5	3
H	6	B7	1	A6	3
				D1	
				D2	
				D3	
				D4	
				D5	

B1=2.25253881
 B2=1.21459708
 B3=0.99721958
 B4=1.07521989
 B5=2.5660876
 B6=1.97232403
 B7=0.96376351
 A1=28.81057123
 A2=112.07637362
 A3=123.34215893
 A4=94.50938979
 A5=76.89348762
 A6=134.26172458
 D1=0.48268929
 D2=-179.90013051
 D3=0.32981313
 D4=178.57189465
 D5=-111.19656524

1 3 1.0 4 1.0
 2 3 2.0
 3 5 1.0
 4
 5
 6 7 1.0 8 1.0
 7
 8

formic+water complex

0 1					
O					
H	1	B1			
H	1	B2	2	A1	
O	1	B3	3	A2	2
C	4	B4	1	A3	2
O	5	B5	4	A4	1
H	6	B6	5	A5	4
H	5	B7	6	A6	7
				D1	
				D2	
				D3	
				D4	
				D5	

B1 0.96376000
 B2 0.97395000
 B3 2.71691000
 B4 1.21460000
 B5 1.32463000
 B6 0.99722000
 B7 1.07522000
 A1 111.19058000
 A2 32.96691000
 A3 90.14824000
 A4 124.96527000
 A5 112.07638000
 A6 111.69248000
 D1 -132.05866000
 D2 119.37377000
 D3 -0.31054000
 D4 0.48271000
 D5 -179.60711000

1 2 1.0 3 1.0
 2
 3
 4 5 2.0
 5 6 1.5 8 1.0
 6 7 1.0
 7
 8

Efekty rozpuszczalnikowe

- efekty bliskiego zasięgu dotyczące pierwszej powłoki solwatacyjnej
 - wiązania wodorowe
 - preferencyjna orientacja cząsteczek w pobliżu cząsteczki solwatowanej
- efekty dalekozasięgowe związane z polarnością rozpuszczalnika

Entalpia swobodna solwatacji

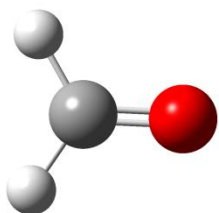
$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{elektrostat} + \Delta G_{dyspersja} + \Delta G_{wnęka}$$

- modele dyskretne – uwzględnienie explicite pewnej liczby cząsteczek rozpuszczalnika (oparte na metodzie Monte Carlo)
- modele ciągłe – cząsteczka w otoczeniu izotropowym charakteryzowanym przez przenikalność dielektryczną ϵ
 - rozmiar i kształt wnęki
 - uwzględnienie wkładów dyspersyjnych
 - sposób opisu substancji rozpuszczonej
 - sposób opisu rozpuszczalnika

Pole reakcji

- SCRF – Self Consistent Reaction Field
 - iteracyjne rozwiązanie w polu samouzgodnionym
- PCM – Polarizable Continuum Model
 - cząsteczka umieszczona we wnęce zbudowanej ze sfer scentrowanych na poszczególnych atomach lub grupach atomów (promienie van der Waalsa)

Formaldehyd



gaz

# /	Freq	Infrared
1	1193.95	4.7003
2	1262.52	9.8958
3	1536.98	7.5077
4	1819.18	115.863
5	2913.41	63.6166
6	2978.51	126.481

woda

# /	Freq	Infrared
1	1255.91	6.6749
2	1303.61	8.9459
3	1588.11	25.8354
4	1801.74	125.353
5	2940.39	78.404
6	3021.75	131.87

opt freq b3lyp/6-31+g(d,p) scrf=(scipcm,solvent=water) geom=connectivity

formaldehyd woda

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

```

C
O          1  B1
H          1  B2   2  A1
H          1  B3   2  A2   3  D1   0

```

Variables:

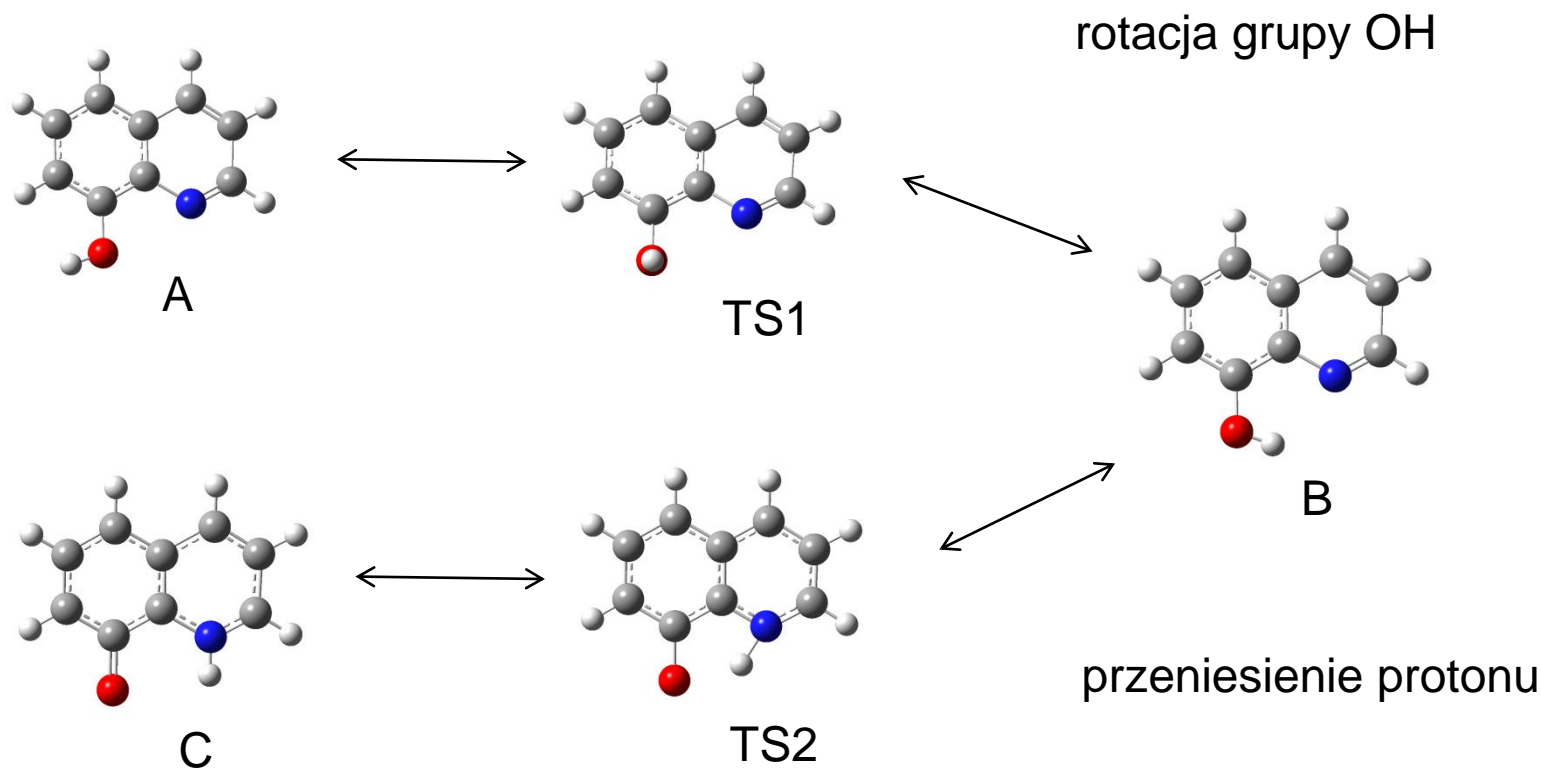
```

B1          1.2584
B2          1.07
B3          1.07
A1          120.
A2          120.
D1         -180.

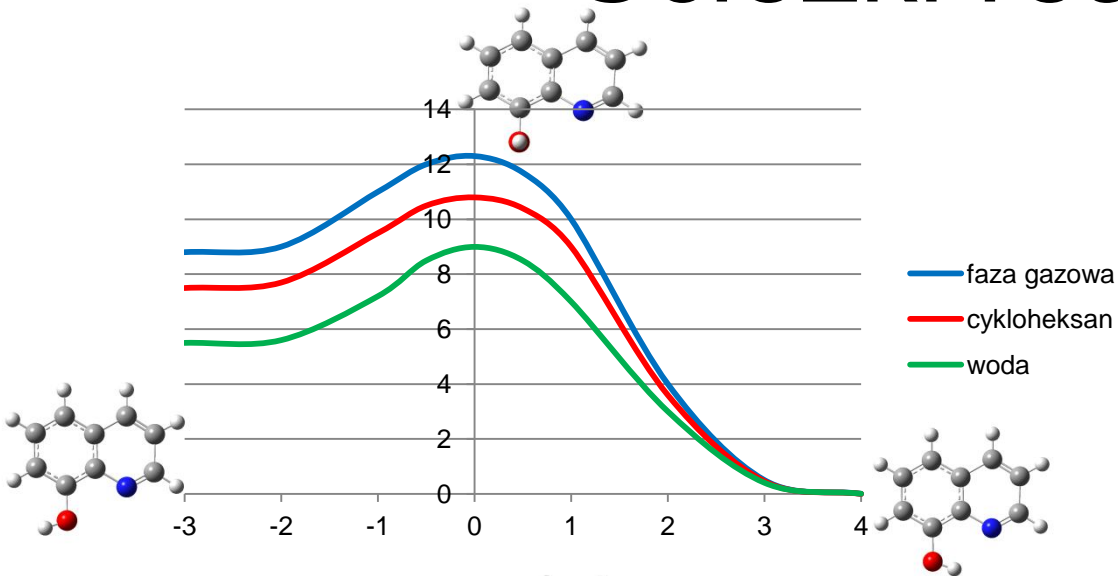
```

Wpływ rozpuszczalnika na stan równowagi chemicznej

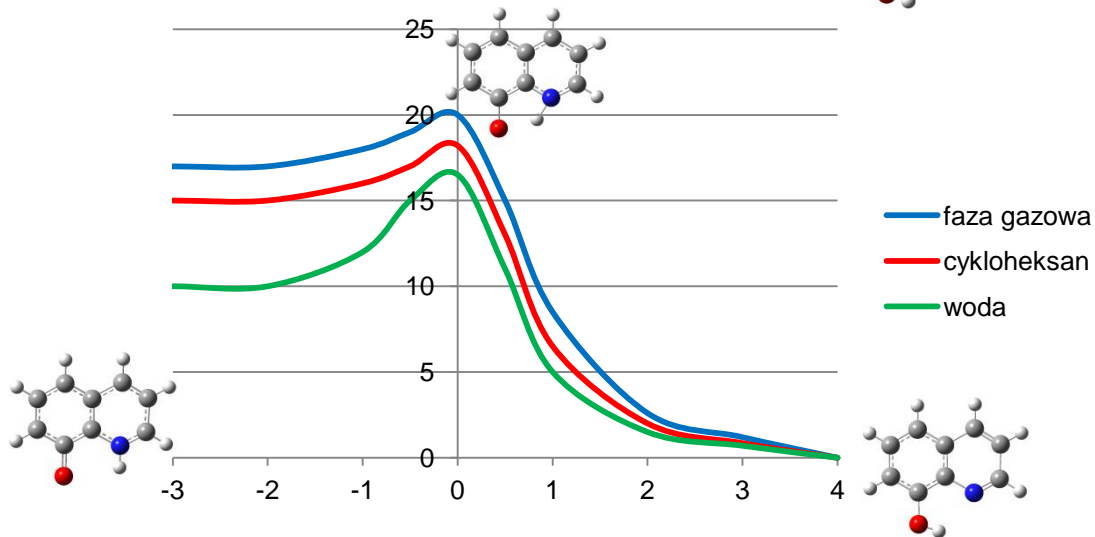
8-hydroksychinolina w różnych rozpuszczalnikach



Ścieżki reakcji



rotacja grupy OH



przeniesienie protonu

Ścieżka reakcji

HCN



HNC

G2:M1:V1 - Display Vibrations

#	/	Freq	Infrared
1		898.894	40.8172
2		898.894	40.8172
3		2420.18	8.7909
4		3650.74	65.7226

G2:M1:V1 - Display Vibrations

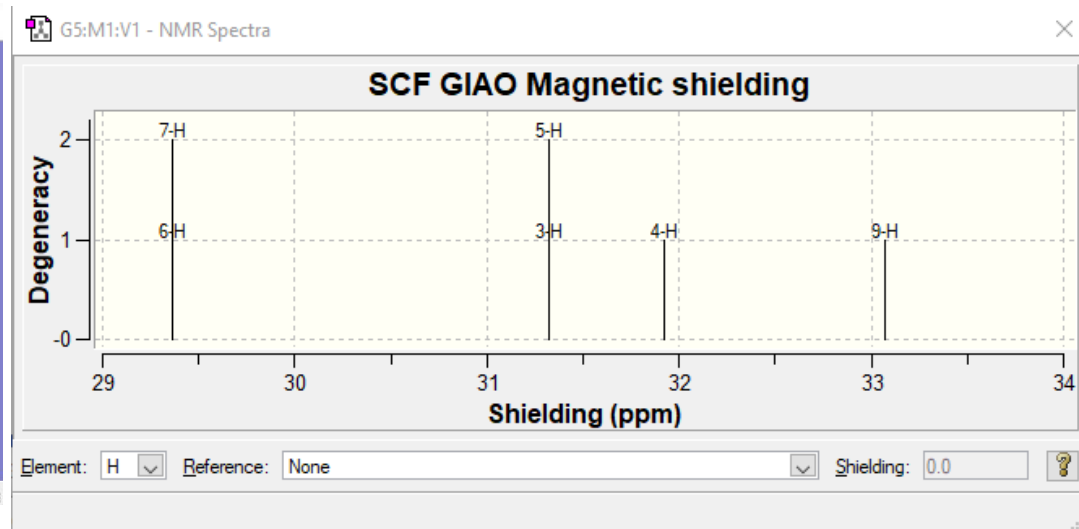
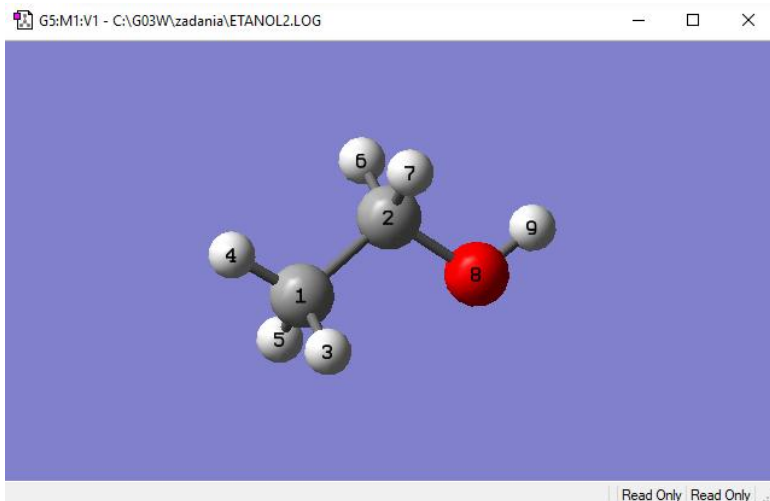
#	/	Freq	Infrared
1		606.565	205.119
2		606.565	205.119
3		2298.7	83.4239
4		4102.04	354.691

Energy = -92.90200273 hartree

Energy = -92.88556470 hartree

[film](#)

NMR – etanol



Wykonanie:

1) Optymalizacja geometrii w zadanej bazie

opt hf/6-311g(d) geom=connectivity

Uzyskany plik .log zamieniony na .gjf w celu:

2) Obliczenia przesunięć chemicznych

nmr=giao hf/6-311g(d) geom=connectivity

NmrData NItems = 1

SCF GIAO Magnetic shielding

NAtoms = 9

0 ? Isotropic = 0

1 C Isotropic = 178.004

2 C Isotropic = 142.363

3 H Isotropic = 31.3241

4 H Isotropic = 31.9226

5 H Isotropic = 31.3241

6 H Isotropic = 29.3651

7 H Isotropic = 29.3651

8 O Isotropic = 328.066

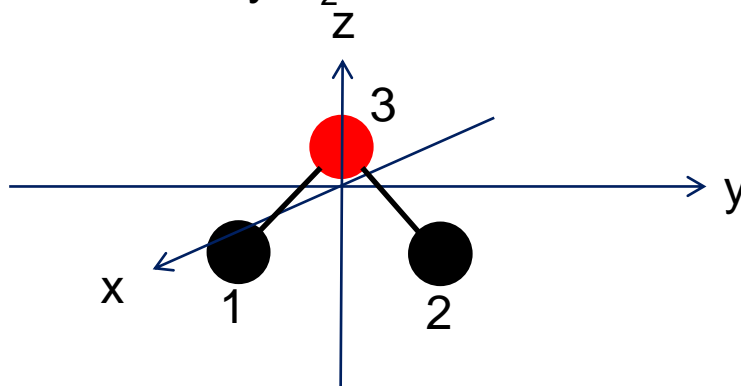
9 H Isotropic = 33.0682

Wykonanie zadań obliczeniowych w Gaussian

- Obliczenia dla cząsteczek wymagają optymalizacji geometrii
- Funkcja „Clean” w GaussView nie jest wykonywana metodą ab initio i nie daje poprawnej geometrii
- Obliczenia dla jonów wymagają podanie ładunku w zakładce Method (Charge)
- W pliku .gjf można zobaczyć polecenia dla zadania
- Szczegóły zadania obliczeniowego są określane przez słowa kluczowe w linii zadania
- Wiele elementów zadania można określić w Gauss View
- Obliczenia częstości drgań wykonujemy dla zoptymalizowanej geometrii – są to drgania wokół minimum globalnego
- Wyżej energetyczne konformery tworzą minima lokalne
- Droga między minimami prowadzi poprzez punkt siodłowy – jedno drganie o częstości ujemnej

Jak określić symetrię?

Porównanie grupy punktowej i grupy permutacji-inwersji (PI) na przykładzie cząsteczki wody H_2O



Operacja	Grupa punktowa	Grupa PI
Tożsamość	E	E
Obrót o 180°	C_2	(12)
Odbicie w płaszczyźnie yz	σ_{yz}	E^*
Odbicie w płaszczyźnie xz	σ_{xz}	(12)*

Grupa symetrii C_{2v}

Tabela charakterów dla grupy C_{2v}

PI	E	(12)	E*	(12)*	Przykład
C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}	funkcji
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	-1	1	x, R_y
B_2	1	-1	1	-1	y, R_x



reprezentacje nieprzywiedlne

Symetria funkcji całkowitej

$$\Psi_{total} = \Psi_e \Psi_w \Psi_r \Psi_{spin}$$

Ψ_{spin} to funkcja spinowa jąder atomów zamieniających się miejscami w wyniku działania operacji symetrii.

Przykład 1: H₂O

jądra H są fermionami, zatem: **(12)** $\Psi_{total} = -\Psi_{total}$

Ψ_{total} należy do reprezentacji B₁ lub B₂, bo znak funkcji Ψ_{total} dla operacji * nie jest określony

Bazowe funkcje spinowe	E	(12)	E*	(12)*
$\alpha(1)\alpha(2)$	$\alpha(1)\alpha(2)$	$\alpha(2)\alpha(1)$	$\alpha(1)\alpha(2)$	$\alpha(2)\alpha(1)$
$\alpha(1)\beta(2)$	$\alpha(1)\beta(2)$	$\alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2)$	$\alpha(2)\beta(1)$
$\alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2)$	$\alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2)$
$\beta(1)\beta(2)$	$\beta(1)\beta(2)$	$\beta(2)\beta(1)$	$\beta(1)\beta(2)$	$\beta(2)\beta(1)$
Γ_{spin} (symetria funkcji spinowej)	4	2	4	2

Symetria funkcji całkowitej

Reprezentacja przywiedlna (redukowalna) funkcji spinowej składa się z następujących reprezentacji nieprzywiedlnych:

$$\Gamma_{\text{spin}} = 3 A_1 + B_2$$

	E	(12)	E*	(12)*
A ₁	1	1	1	1
A ₁	1	1	1	1
A ₁	1	1	1	1
B ₂	1	-1	1	-1
suma	4	2	4	2
Γ_{spin}	4	2	4	2

Jądrowe wagi statystyczne

$$\Psi_{total} = \Psi_e \Psi_w \Psi_r \Psi_{spin}$$

Całkowita funkcja falowa dla H₂O musi należeć do reprezentacji B₁ lub B₂.

$$\Gamma_{ewr} \otimes \Gamma_{spin} \in B_1 \text{ lub } B_2$$

Jeżeli funkcja $\Psi_e \Psi_w \Psi_r$ ma określona symetrię (należy do określonej reprezentacji nieprzywiedlnej), to przez jaką funkcję spinową musi być pomnożona, aby całkowita funkcja zawierała reprezentacje B₁ lub B₂ ?

Γ_{ewr}	Γ_{spin}	Γ_{total}	waga
A ₁	B ₂	B ₂	1
A ₂	B ₂	B ₁	1
B ₁	3A ₁	B ₁	3
B ₂	3A ₁	B ₂	3

Przejścia ze stanów o symetrii B₁ lub B₂ będą 3 razy bardziej intensywne niż przejścia ze stanów o symetrii A₁ lub A₂ .

Wagi statystyczne w $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Spin dla jądra ^{16}O wynosi 0 – to jest bozon, $\sigma(^{16}\text{O})=0$

$$(12) \Psi_{\text{total}} = +\Psi_{\text{total}}$$

Ψ_{total} należy do reprezentacji A_1 lub A_2 w grupie C_{2v} .

Bazowe funkcje spinowe	E	(12)	E*	(12)*
$\sigma(1) \sigma(2)$	$\sigma(1) \sigma(2)$	$\sigma(2) \sigma(1)$	$\sigma(1) \sigma(2)$	$\sigma(2) \sigma(1)$
Γ_{spin} (symetria funkcji spinowej)	1	1	1	1

Rozkład Γ_{spin} na reprezentacje nieprzywiedlne:

$$\Gamma_{\text{spin}} = A_1$$

Wagi statystyczne w $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Pamiętajmy, że Ψ_{total} należy do reprezentacji A_1 lub A_2 w grupie C_{2v} .

Γ_{ewr}	Γ_{spin}	Γ_{total}	waga
A_1	A_1	A_1	1
A_2	A_1	A_2	1
B_1	brak	brak	0
B_2	brak	brak	0

Przejścia ze stanów o symetrii A_1 lub A_2 posiadają tę samą intensywność, a przejścia ze stanów o symetrii B_1 lub B_2 są wzbronione.

Dla cząsteczki liniowej funkcje rotacyjne dla J parzystych posiadają symetrię Σ_g^+ , a dla J nieparzystych Σ_g^- , odpowiadające symetrii A_1 i B_1 w grupie C_{2v} .

Jeżeli badamy przejścia rotacyjne ze stanu elektronowego o symetrii A_1 , stanu wibracyjnego o symetrii A_1 , to obserwować będziemy tylko przejścia rotacyjne ze stanów o J parzystym.