

# Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

## Część I: Optyka, wykład 9

wykład: Piotr Fita  
pokazy: Andrzej Wysmołek  
ćwiczenia: Anna Grochola, Barbara Piętka

Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

2013/14

# Plan

- 1 Wiązanie chemiczne
- 2 Metoda orbitali molekularnych
- 3 Hybrydyzacja
- 4 Krzywe energii potencjalnej

# Literatura

Literatura dotycząca struktury i spektroskopii cząsteczek chemicznych (Wykłady 9 i 10):

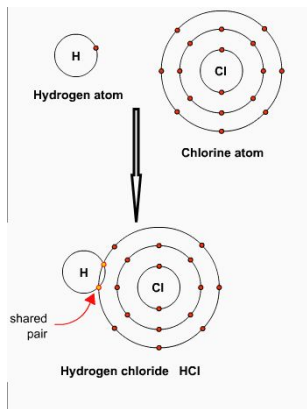
- Paweł Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*, PWN, Warszawa 2000
- Hermann Haken, Hans C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1998

# Pytania

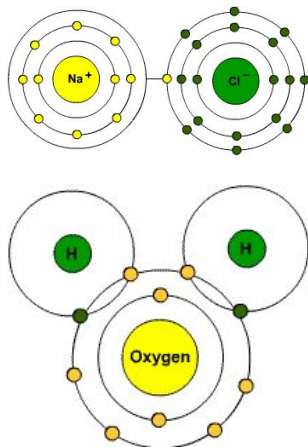
- Dlaczego atomy łączą się w cząsteczki?  
(przecież są elektrycznie obojętne!)
- Jaka jest struktura energetyczna cząsteczek?
- Dlaczego jedne cząsteczki są bardziej trwałe od innych?
- W jaki sposób cząsteczki oddziałują ze światłem?

# Dlaczego atomy tworzą wiązania chemiczne?

Quasi-fenomenologiczny opis chemiczny: atomy przekazują sobie lub współniągają elektrony, dążąc do zapelnienia powłok elektronowych



[www.yenka.com]



[www.school-for-champions.com]

## Energia elektronów w cząsteczce

Hamiltonian elektronowy w polu nieruchomych jąder:

$$\mathcal{H} = \sum_i T_i + \sum_i V_i + \sum_{i < j} V'_{ij}$$

Energia kinetyczna  $i$ -tego elektronu:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

Energia oddziaływania  $i$ -tego elektronu z jądrami:

$$V_i = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_N \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|}$$

Energia oddziaływania  $i$ -tego elektronu z  $j$ -tym:

$$V'_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

# Metoda pola samouzgodnionego

Aby uniknąć problemów wynikających z tego, że ruch jednego elektronu wpływa na wszystkie inne, wprowadzamy przybliżenie, mówiące że elektron porusza się w uśrednionym polu elektrostatycznym wszystkich innych elektronów

- Zastępujemy

$$\sum_{i < j} V'_{ij} \rightarrow \sum_i U_i$$

$U_i$  – energia potencjalna  $i$ -tego elektronu w polu pozostałych

- Wtedy

$$\mathcal{H} = \sum_i T_i + \sum_i V_i + \sum_i U_i = \sum_i \mathcal{H}_i^0$$

$\mathcal{H}_i^0$  – hamiltonian jednoelektronowy

# Rozwiązania jednoelektronowe

Równanie Schrödingera z pełnym hamiltonianem:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i^0$  a  $\mathcal{H}_i^0$  działają na różne zmienne, więc

$$|\Psi\rangle = \prod_i |\psi_i\rangle \quad E = \sum_i E_i$$

gdzie  $|\psi_i\rangle$  i  $E_i$  są rozwiązaniami jednoelektronowych równań:

$$\mathcal{H}_i^0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

$|\psi_i\rangle$  – orbitale molekularne

Czyli możemy się zająć tylko jednym elektronem – uff...



# Orbitale molekularne

przybliżenie kombinacji liniowej orbitali atomowych

Elektron "przebywa częściowo" przy każdym z atomów tworzących wiązanie, więc możemy przybliżyć orbital molekularny kombinacją liniową orbitali atomowych  $|\phi_A\rangle$ :

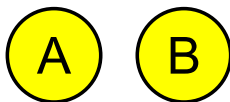
$$|\psi_i\rangle = \sum_A c_A^i |\phi_A\rangle$$

$|\phi_A\rangle$  są centrowane na odpowiednich atomach

Jest to przybliżenie, które nie daje dokładnych wyników liczbowych, ale wnioski są zgodne jakościowo i łatwe w interpretacji!

# Metoda orbitali molekularnych

w zastosowaniu do cząsteczki dwuatomowej homojądrowej



$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A\rangle + c_B|\phi_B\rangle$$

- Z symetrii  $c_A = \pm c_B$
- Orbitale molekularne (unormowane,  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ):

$$|\psi_+\rangle = \frac{|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle}{\sqrt{2(1+S)}} \quad |\psi_-\rangle = \frac{|\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle}{\sqrt{2(1-S)}}$$

- Całka nakrywania  $S = \langle\phi_A|\phi_B\rangle$

(Szczegóły na tablicy)

# Energia elektronu

- Energia elektronu w stanie  $|\psi\rangle$ :

$$E_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | H^0 | \psi_{\pm} \rangle = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

- $H_{AA} = \langle \phi_A | H^0 | \phi_A \rangle \approx E_{at}$  – energia elektronu w atomie
- $H_{AB} = \langle \phi_A | H^0 | \phi_B \rangle \approx -\alpha S$ , gdzie  $\alpha > 0$
- Dwa stany elektronowe:

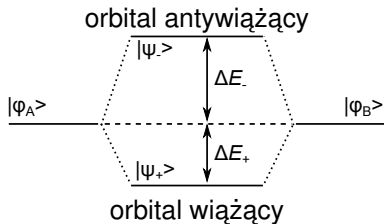
$$E_{+} = E_{at} + \frac{H_{AB} - E_{at}S}{1 + S} = E_{at} - \Delta E_{+}$$

$$E_{-} = E_{at} - \frac{H_{AB} - E_{at}S}{1 - S} = E_{at} + \Delta E_{-}$$

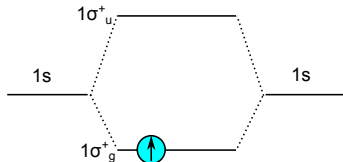
- $\Delta E_{-} > \Delta E_{+}$

(Szczegóły na tablicy)

# Konfiguracje elektronowe

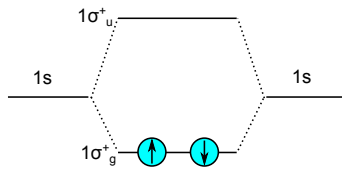


Dodatni jon wodoru  $H_2^{+}$ :



Stabilna cząsteczka

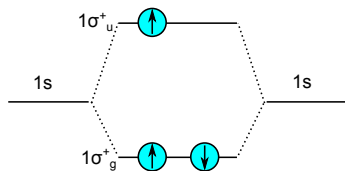
Cząsteczka  $H_2$ :



Stabilniejsza niż  $H_2^{+}$

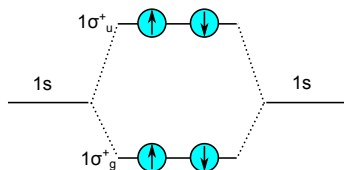
# Konfiguracje elektronowe

Co z ujemnym jonem  $\text{H}_2^-$ ?



Jeden elektron na orbitalu antywiążącym – cząsteczka mało stabilna, ale obserwowana [B. Jordon-Thaden *et. al.*, Phys. Rev. Lett **107**, 193003 (2011)]

A cząsteczka helu?

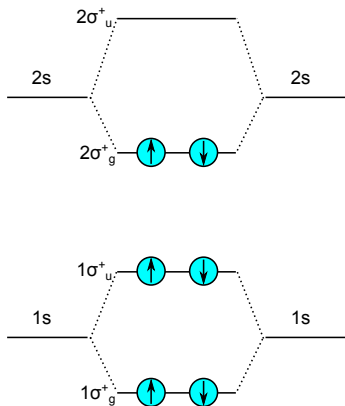


Dwa elektrony na orbitalu antywiążącym – wzrost energii przeważa nad zyskiem – cząsteczka nie istnieje

# Konfiguracje elektronowe

Lit

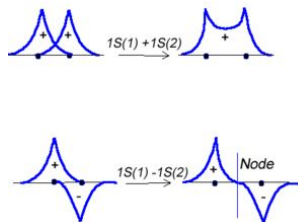
Cząsteczka Litu  $\text{Li}_2$ :



- Efekty wiązania/antylwiązania elektronów wewnętrznych praktycznie się znoszą
- O energii wiązania decydują dwa elektrony z powłoki 2 – stabilna cząsteczka
- W tworzeniu wiązań uczestniczą praktycznie tylko elektrony walencyjne

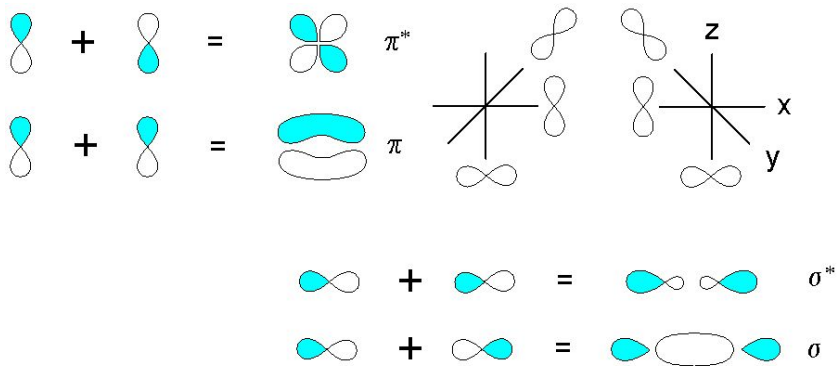
# Funkcje falowe

- Orbital wiążący – duża gęstość elektronowa pomiędzy jądrami – efekt przyciągania elektrostatycznego
- Orbital antywiązący – znikająca gęstość elektronowa pomiędzy jądrami



[photonicswiki.org]

# Nakładanie orbitali p



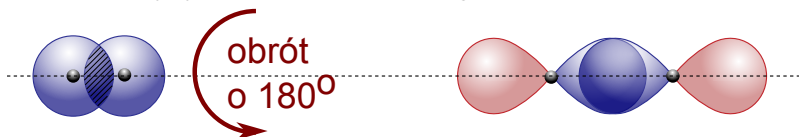
Orbitale wiążące utworzone przez kombinacje liniowe, w których rośnie gęstość elektronowa w obszarze pomiędzy atomami



# Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

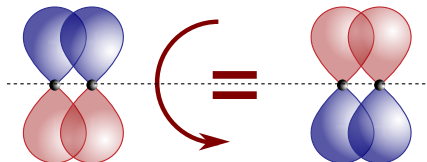
Obrót wokół osi cząsteczki

**orbitale wiążące z orbitali atomowych s i  $p_z$**



nie zmieniają znaku - orbitale  $\sigma$

**orbitale wiążące z orbitali atomowych  $p_x$  i  $p_y$**



zmiana znaku na przeciwny  
orbitale  $\pi$

# Symetrie obrotowe a moment pędu

W cząsteczkach dwuatomowych  $[L, H] \neq 0$ , ale  $[L_z, H] = 0$

$L_z$  jest określone i numerowane liczbą kwantową  $m_l$ :

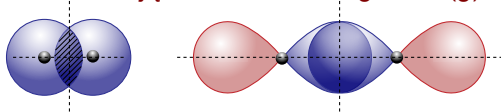
- W stanach  $\sigma$  :  $m_l = 0$
- W stanach  $\pi$  :  $m_l = \pm 1$
- W stanach  $\delta$  :  $m_l = \pm 2$

Im większy rzut momentu pędu na oś cząsteczki tym więcej płaszczyzn węzłowych ma funkcja falowa.

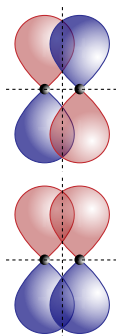
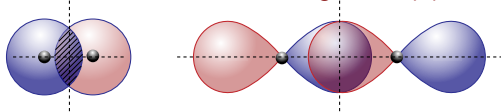
# Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

Inwersje i odbicia

nie zmieniają znaku - orbitale gerade (g)



zmiana znaku - orbitale ungerade (u)



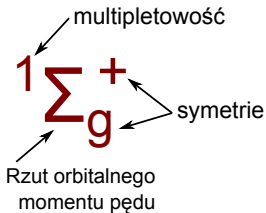
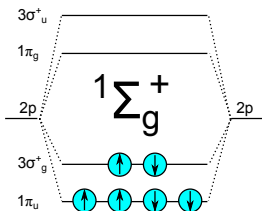
- Orbitale wiążące:  $\sigma_g^+$ ,  $\pi_u$
- Orbitale antywiążące:  $\sigma_u^+$ ,  $\pi_g$

("+" oznacza brak zmiany znaku przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki)

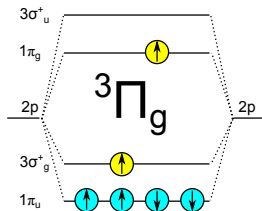
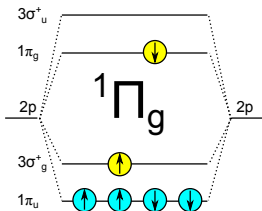
# Stany wzbudzone

## Cząsteczka azotu

stan podstawowy  $N_2$



stany wzbudzone



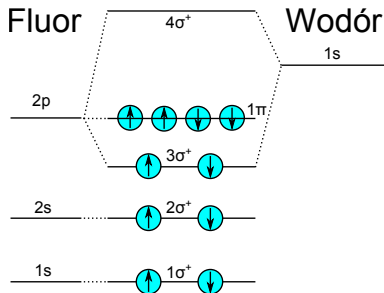
# Cząsteczki heteroatomowe

W cząsteczkach heteroatomowych orbitale molekularne mogą być tworzone z różnych orbitali atomowych

$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A^1\rangle + c_B|\phi_B^2\rangle \quad |c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

Cząsteczka fluorowodoru (HF):

Fluor	Wodór
2p: -18,6 eV	1s: -13,6 eV
2s: -38 eV	
1s: -694 eV	

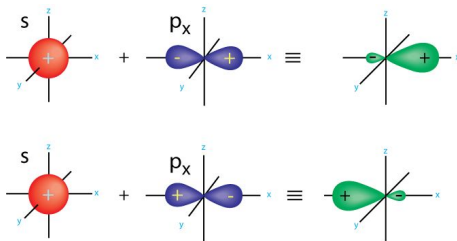


# Hybrydyzacja

- W niektórych cząsteczkach w tworzeniu orbitalu molekularnego uczestniczy więcej niż jeden orbital z każdego atomu

$$|\psi\rangle = \sum_i c_A^i |\phi_A^i\rangle + \sum_j c_B^j |\phi_B^j\rangle$$

- $\sum_i c_A^i |\phi_A^i\rangle$  - zhybryzowany orbital atomu A

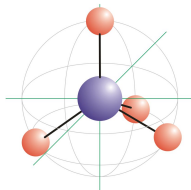
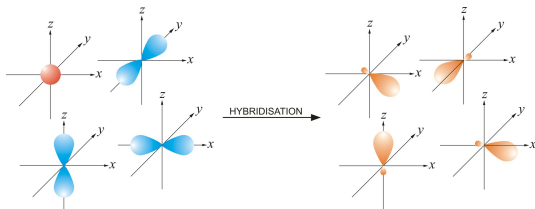


[www.grandinetti.org]

# Hybrydyzacja

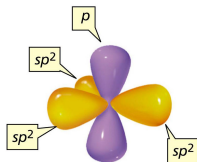
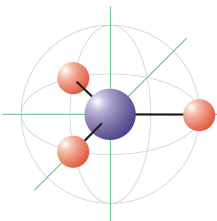
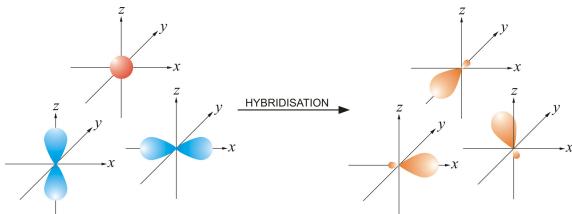
## W atomie węgla

- W atomie węgla mieszają się orbitale s i p
- Hybrydyzacja  $sp^3$  w cząsteczce metanu  $CH_4$



[www.periodni.com]

# Hybrydyzacja $sp^2$



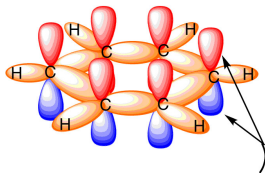
[[www.periodni.com](http://www.periodni.com), [wps.prenhall.com](http://wps.prenhall.com)]

- Jeden orbital p pozostaje niezhybrydowany
- Kąt  $120^\circ$  pomiędzy orbitalami  $sp^2$

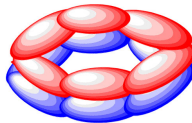
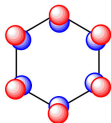


# Cząsteczka benzenu

- Sześciokątny kształt cząsteczki benzenu zdeterminowany przez orbitale  $sp^2$  (orbitale molekularne  $\sigma$ )
- Elektrony na orbitalach atomowych  $p_z$  (orbital molekularny  $\pi$ ) są zdelokalizowane (układ aromatyczny)



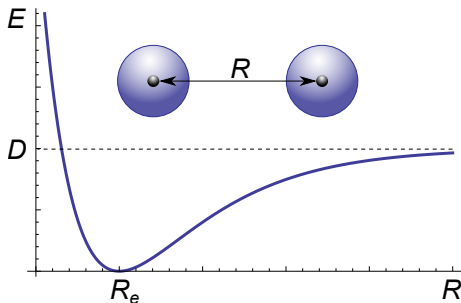
Niehybrydyzowane orbitale p



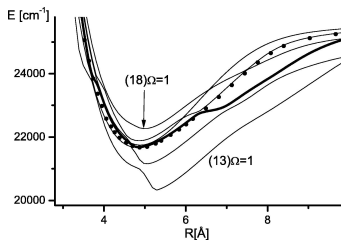
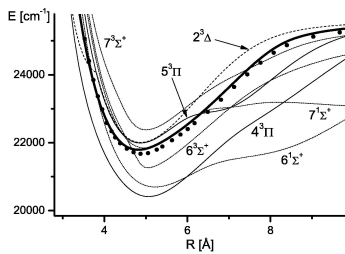
# Energia elektronów

w zależności od odległości jąder

- Przy  $R \rightarrow \infty$  energia cząsteczki dąży do energii dwóch oddzielnych atomów
- Przy  $R \rightarrow 0$  energia dąży do nieskończoności
- Dla  $R = R_e$  energia przyjmuje wartość minimalną  $E_{min}$
- Np. potencjał Morse'a:  $E(R) = D [1 - e^{-\alpha(R-R_e)}]^2$



# Krzywe energii potencjalnej



[J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, Chem. Phys. Lett. **576**, 10 (2013)]