

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

Część I: Optyka, wykład 9

wykład: Piotr Fita
pokazy: Andrzej Wysmołek
ćwiczenia: Aneta Drabińska,
Paweł Kowalczyk, Barbara Piętka

Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

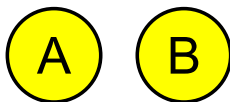
2016/17

Plan

- 1 Metoda orbitali molekularnych
- 2 Hybrydyzacja
- 3 Energia ruchu jąder

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, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$):

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

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

- 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:

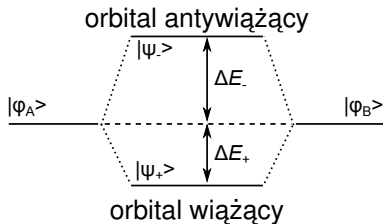
$$E_{+} = E_{at} + \frac{H_{AB} - E_{at}S}{1 + S} = E_{at} - \Delta E_{+}$$

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

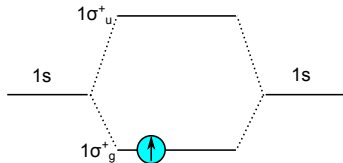
- $\Delta E_{-} > \Delta E_{+}$

(Szczegóły na tablicy)

Konfiguracje elektronowe

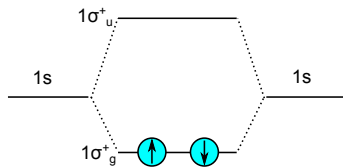


Dodatni jon wodoru H_2^+ :



Stabilna cząsteczka

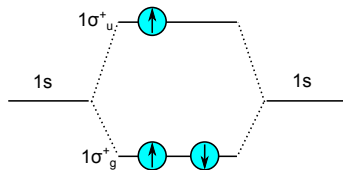
Cząsteczka H_2 :



Stabilniejsza niż H_2^+

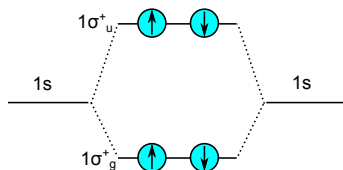
Konfiguracje elektronowe

Co z ujemnym jonem H_2^- ?



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

A cząsteczka helu?

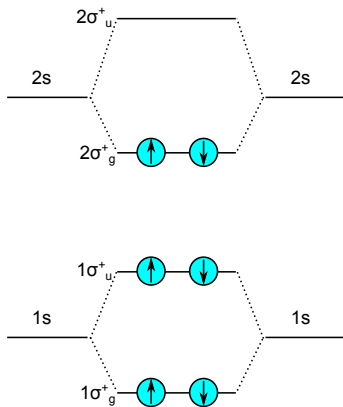


Dwa elektrony na orbitalu antywiązącym – wzrost energii przeważa nad zyskiem – cząsteczka nie istnieje

Konfiguracje elektronowe

Lit

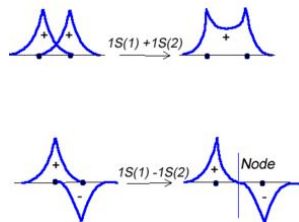
Cząsteczka Litu Li_2 :



- 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

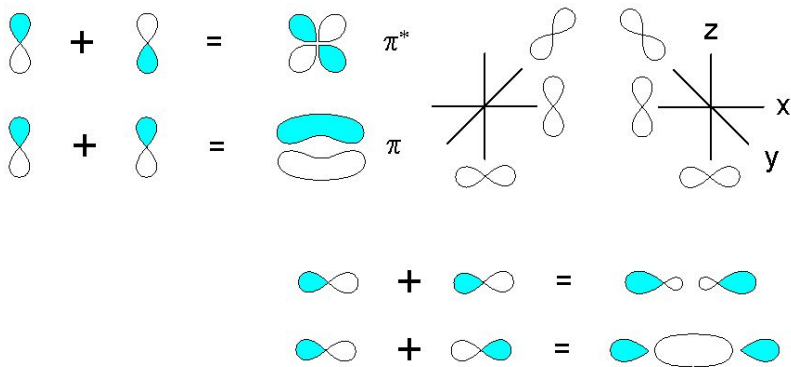
Funkcje falowe

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



[photonicswiki.org]

Nakładanie orbitali p

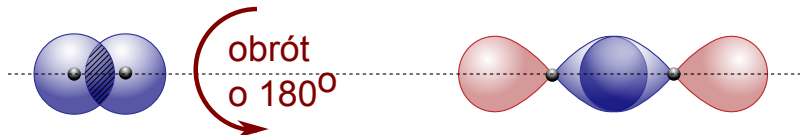


Orbitale wiążące utworzone przez kombinacje liniowe, w których rośnie gęstość elektronowa w obszarze pomiędzy atomami

Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

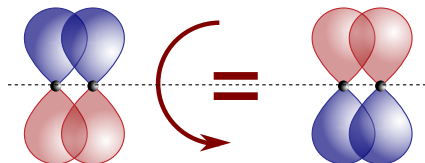
Obrót wokół osi cząsteczki

orbitale wiążące z orbitali atomowych s i p_z



nie zmieniają znaku - orbitale σ

orbitale wiążące z orbitali atomowych p_x i p_y



zmiana znaku na przeciwny
orbitale π

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 :

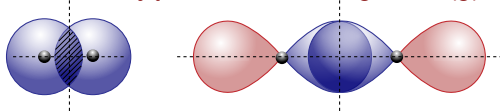
- W stanach σ : $m_l = 0$
- W stanach π : $m_l = \pm 1$
- W stanach δ : $m_l = \pm 2$
- Im większy rzut momentu pędu na oś cząsteczki tym więcej płaszczyzn węzłowych ma funkcja falowa.
- Elektronowy moment pędu dla cząsteczki dwuatomowej:

$$\Lambda = |m_l^{(1)} + m_l^{(2)}| = 0(\Sigma), 1(\Pi), 2(\Delta), \dots$$

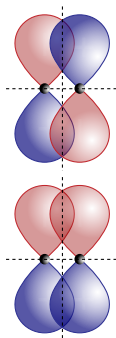
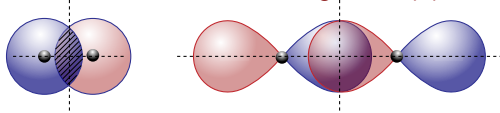
Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

Inwersje i odbicia

nie zmieniają znaku - orbitale gerade (g)



zmiana znaku - orbitale ungerade (u)



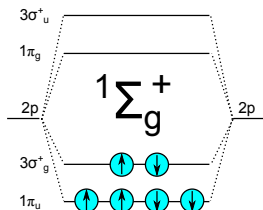
- Orbitale wiążące: σ_g^+ , π_u
- Orbitale antywiążące: σ_u^+ , π_g

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

Stany wzbudzone

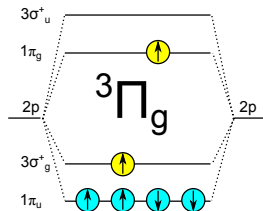
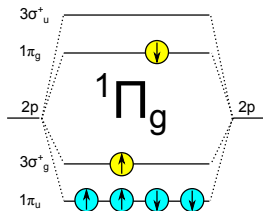
Cząsteczka azotu

stan podstawowy N_2



multipletowość
 $1\Sigma_g^+$
symetrie
Rzut orbitalnego momentu pędu

stany wzbudzone



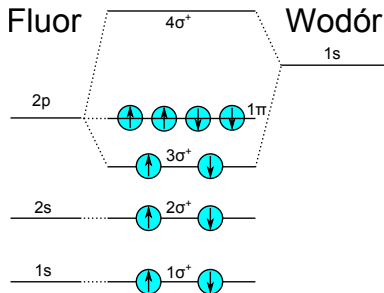
Cząsteczki heteroatomowe

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	

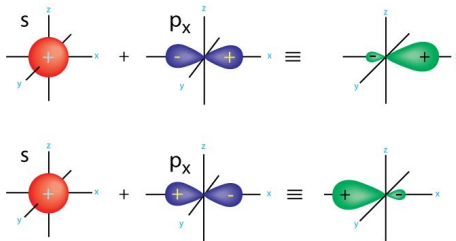


Hybrydyzacja

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

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

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

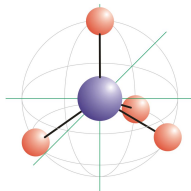
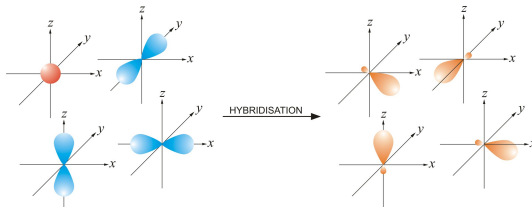


[www.grandinetti.org]

Hybrydyzacja

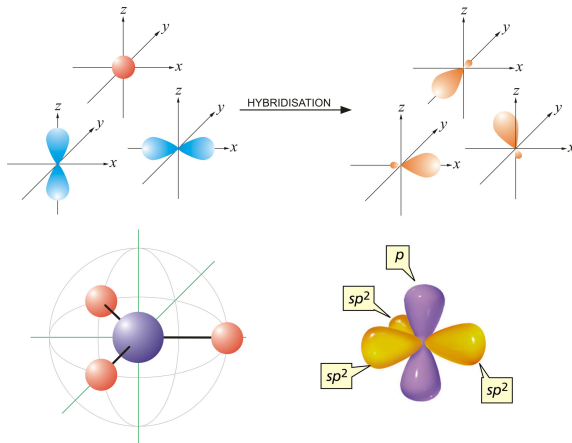
W atomie węgla

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



[www.periodni.com]

Hybrydyzacja sp^2

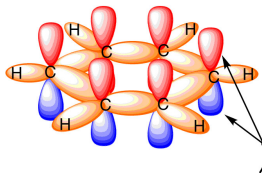


[www.periodni.com, wps.prenhall.com]

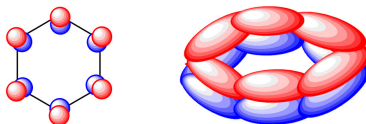
- Jeden orbital p pozostaje niezhybrydizowany
- Kąt 120° pomiędzy orbitalami sp^2

Cząsteczka benzenu

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



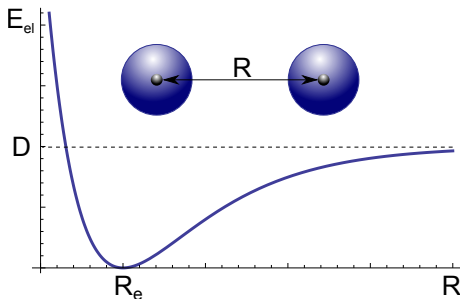
Niezhybrydyzowane orbitale p



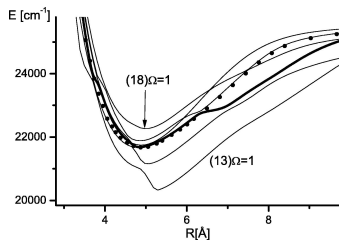
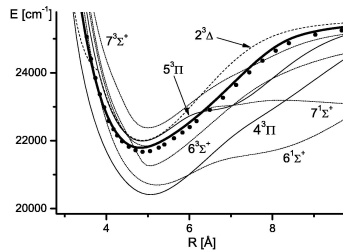
Energia elektronów

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: $E(R) = D [1 - e^{-\alpha(R-R_e)}]^2$



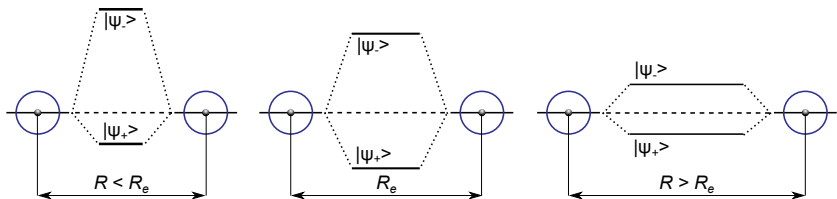
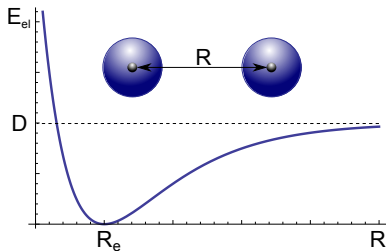
Krzywe energii potencjalnej



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

Energia cząsteczki w funkcji odległości jąder

Uwzględniamy całkowitą energię elektronów w potencjale nieruchomych jąder (odległość jąder = stały parametr R) i dodajemy energię elektrostatycznego odpychania jąder (całość nazywamy dalej $E_{el}(R)$)



Energia ruchu jąd

- Zmiana położenia jąd powoduje zmianę energii cząsteczki wynikającą ze zmiany energii elektronów i oddziaływania elektrostatycznego jąd ($E_{el}(R)$) przy zmianie R .
- Efektywnie ruch jąd odbywa się w potencjale opisanym $E_{el}(R)$
- Energię wynikającą z ruchu jąd E_N znajdujemy rozwiązując jądrowe równanie Schroedingera

$$\left[\hat{T}_N + \Delta E_{el}(R) \right] \chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

gdzie

- $\hat{T}_N$ – energia kinetyczna jąd
- $\Delta E_{el}(R) = E_{el}(R) - E_{el}(R_e)$
- $\chi(\vec{R})$ – jądrowa funkcja falowa

(Formalne wyprowadzenie w *Fizyce cząsteczek* P. Kowalczyka)

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Wprowadzony opis jest prawdziwy przy następujących założeniach:

- Ruch elektronów jest na tyle szybki, że natychmiast dostosowują się do położenia jąder. Ruch jąder nie zmienia stanu elektronowego cząsteczki (przybliżenie adiabatyczne)
- Zmiany elektronowej funkcji falowej są zaniedbywalne przy zmianie położenia jąder

Rozkład energii jąder

Ruch jąder:

- postępowy (nieskwantowany – pomijamy)
- oscylacyjny (zmiany odległości między jądrami)
- rotacyjny

W przypadku małych drgań i powolnych obrotów można rozdzielić energię kinetyczną jąder na energię oscylacyjną i rotacyjną:

$$\left[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(R) \right] \chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

$$\chi = \chi_{osc} \chi_{rot} \quad E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

Całkowita energia i funkcja falowa cząsteczki:

$$\Psi = \psi_{el} \chi_{osc} \chi_{rot} \quad E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

Równanie Schroedingera

dla cząsteczki dwuatomowej

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \Delta E_{el}(R) \right] \chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

μ – masa zredukowana cząsteczki

We współrzędnych sferycznych

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R) \right] \chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

$\hat{J}$ – operator momentu pędu jąder o własnościach

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \chi_{rot} &= J(J+1) \hbar^2 \chi_{rot} & J &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{J}_z \chi_{rot} &= M_J \hbar \chi_{rot} & -J &\leq M_J \leq J \end{aligned}$$

$\chi_{rot} = Y_{J,M}(\theta, \phi)$ – harmoniki sferyczne

Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

- Funkcję falową wstawiamy w postaci

$$\chi(\vec{R}) = \frac{1}{R} \chi_{osc}(R) \chi_{rot}(\theta, \phi)$$

Wtedy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R) \right] \frac{1}{R} \chi_{osc} \chi_{rot} = E_N \frac{1}{R} \chi_{osc} \chi_{rot}$$

- Wyodrębniamy $1/R$ z funkcji radialnej dla wygody, bo

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \frac{1}{R} \chi_{osc} = R \frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi_{osc}$$

- Wstawiamy i mnożymy stronami przez R :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R) \right] \chi_{osc} \chi_{rot} = E_N \chi_{osc} \chi_{rot}$$

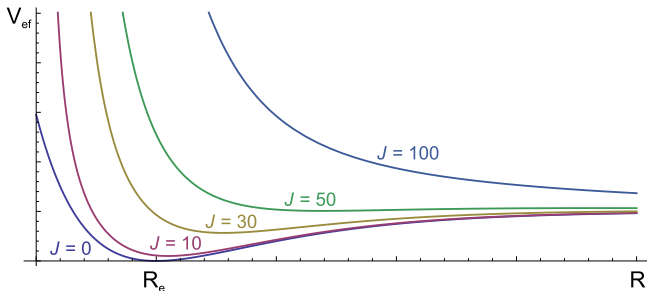
Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

- Po skróceniu χ_{rot} dostajemy równanie na χ_{osc} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R) \right] \chi_{osc} = E_N \chi_{osc}$$

- Ruch jąder odbywa się w potencjale efektywnym

$$V_{ef}(R) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R)$$



Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

Ruch oscylacyjny jąder

- Załóżmy:
 - Ruch czysto oscylacyjny ($J = 0$)
 - Drgania o małej amplitudzie ($\Delta E_{el}(R)$ można rozwinąć w szereg Taylora wokół R_e):

$$\Delta E_{el}(R) = E_{el}(R) - E_{el}(R_e) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + \dots$$

gdzie $k = \frac{d^2 E_{el}(R)}{dR^2} \big|_{R_e}$, a $\frac{dE_{el}(R)}{dR} \big|_{R_e} = 0$ w minimum

- Otrzymujemy równanie oscylatora harmonicznego:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \right] \chi_{osc} = E_v \chi_{osc}$$

- Energia oscylacji E_v :

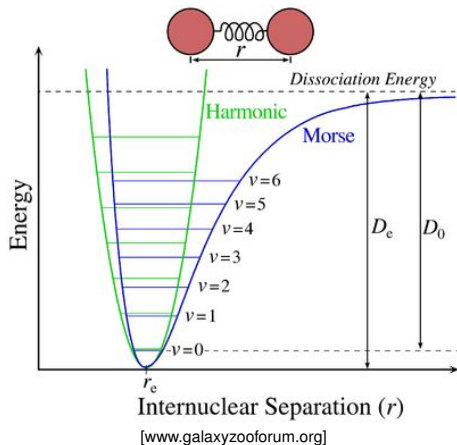
$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega \quad \omega = \sqrt{k/\mu}$$

Oscylator anharmoniczny

W rzeczywistym potencjale odległość między stanami oscylacyjnymi maleje ze wzrostem v (studnia potencjału rozszerza się w porównaniu z potencjałem harmonicznym)

Dla potencjału Morse'a:

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega - (v + 1/2)^2\hbar\omega x$$



Oscylacje + rotacje

- Dla małych v amplituda drgań jest mała i $R \approx R_e$
- To pozwala uwzględnić energię rotacji, przybliżając

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = BJ(J+1)$$

$I = \mu R_e^2$ – moment bezwładności $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ – stała rotacyjna

- Przybliżone równanie Schroedingera dla $J > 0$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + BJ(J+1) \right] \chi_{osc} = (E_v + E_J)\chi_{osc}$$

- Energia jądrowa stanu oscylacyjno-rotacyjnego o liczbach kwantowych v i J :

$$E_N = E_v + E_J = (v + 1/2)\hbar\omega + BJ(J+1)$$

Struktura energetyczna cząsteczek

- Całkowita energia cząsteczki:

$$E = E_{el}^n(R_e) + E_v + E_J$$

- Struktura hierarchiczna:

$$E_{el}^n \gg E_v \gg E_J$$

$$E_{el} \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_v \sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_J \sim 0.1 - 10 \text{ cm}^{-1}$$

- Każdy poziom rotacyjny jest $2J + 1$ razy zdegenerowany ze względu na M_J

