

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

Część I: Optyka, wykład 8

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

Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

2017/18

Plan

- 1 Wiązanie chemiczne
- 2 Orbitale molekularne
- 3 Energia ruchu jąder

Literatura

Literatura dotycząca struktury i spektroskopii cząsteczek chemicznych:

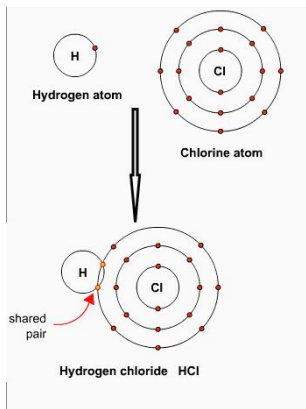
- Paweł Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*, PWN, Warszawa 2000
- Hermann Haken, Hans C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1998

Pytania

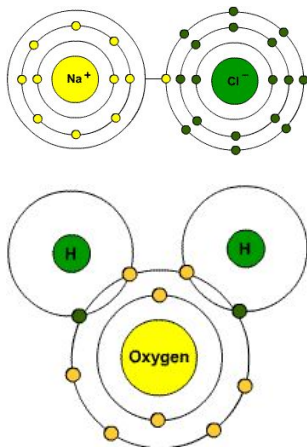
- Dlaczego atomy łączą się w cząsteczki?
(przecież są elektrycznie obojętne!)
- Jaka jest struktura energetyczna cząsteczek?
- Dlaczego jedne cząsteczki są bardziej trwałe od innych?
- W jaki sposób cząsteczki oddziałują ze światłem?

Dlaczego atomy tworzą wiązania chemiczne?

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

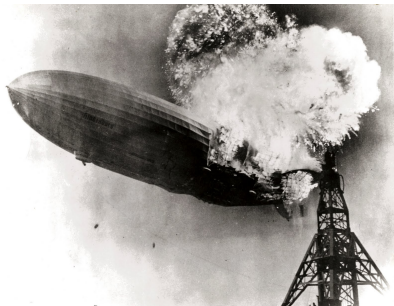


[www.yenka.com]



[www.school-for-champions.com]

Energia wiązań



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 $|\phi_A\rangle$:

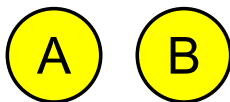
$$|\psi_i\rangle = \sum_A c_A^i |\phi_A\rangle$$

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

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

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

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

(Szczegóły na tablicy)

Energia elektronu

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

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

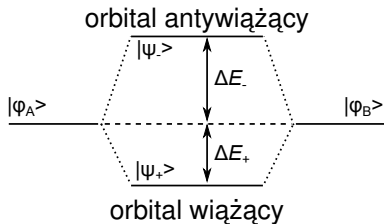
- $H_{AA} = \langle \phi_A | H^0 | \phi_A \rangle \approx E_{at}$ – energia elektronu w atomie
- $H_{AB} = \langle \phi_A | H^0 | \phi_B \rangle \approx -\alpha S$, gdzie $\alpha > 0$
- Dwa stany elektronowe:

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

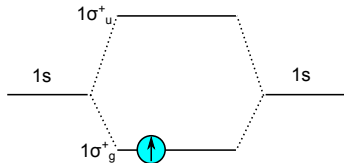
$$E_{-} = E_{at} - \frac{H_{AB} - E_{at}S}{1 - S} = E_{at} + \Delta E_{-}$$

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

Konfiguracje elektronowe

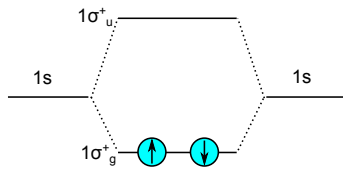


Dodatni jon wodoru H_2^+ :



Stabilna cząsteczka

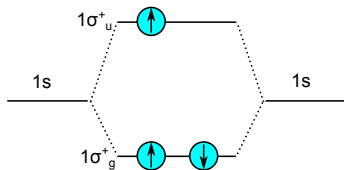
Cząsteczka H_2 :



Stabilniejsza niż H_2^+

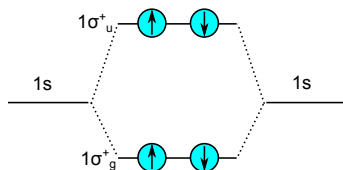
Konfiguracje elektronowe

Co z ujemnym jonem H_2^- ?



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

A cząsteczka helu?

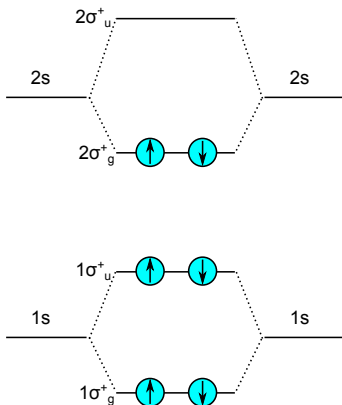


Dwa elektrony na orbitalu antywiążącym – wzrost energii przeważa nad zyskiem – cząsteczka nie istnieje

Konfiguracje elektronowe

Lit

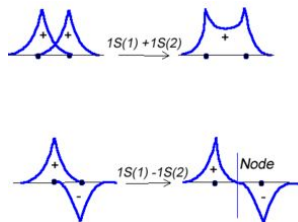
Cząsteczka Litu Li_2 :



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

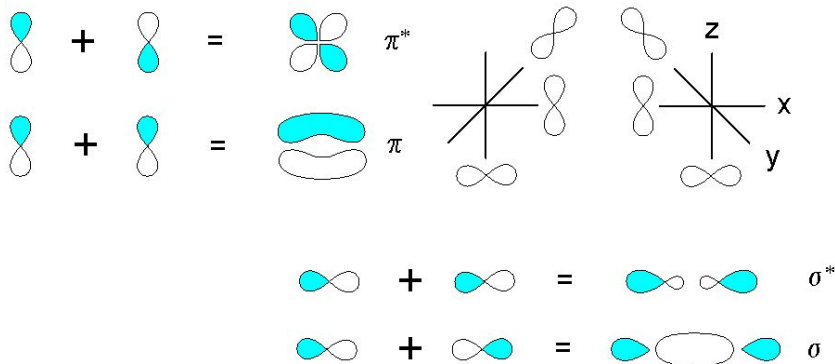
Funkcje falowe

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



[photonicswiki.org]

Nakładanie orbitali p

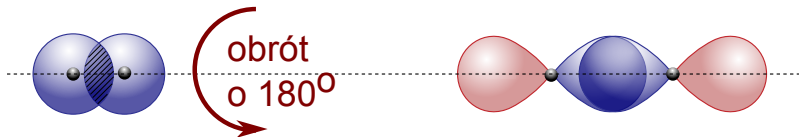


Orbitale wiążące utworzone przez kombinacje liniowe, w których rośnie gęstość elektronowa w obszarze pomiędzy atomami

Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

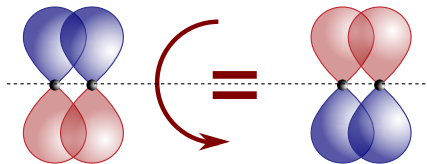
Obrót wokół osi cząsteczki

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 : $m_l = \pm 2$

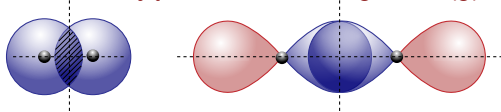
- Im większy rzut momentu pędu na oś cząsteczki tym więcej płaszczyzn węzłowych ma funkcja falowa.
- Elektronowy moment pędu dla cząsteczki dwuatomowej:

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

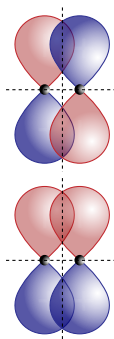
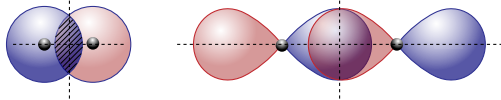
Symetrie orbitali w cząsteczkach dwuatomowych

Inwersje i odbicia

nie zmieniają znaku - orbitale gerade (g)



zmiana znaku - orbitale ungerade (u)



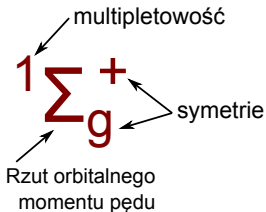
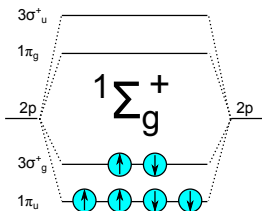
- Orbitale wiążące: σ_g^+ , π_u
- Orbitale antywiążące: σ_u^+ , π_g

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

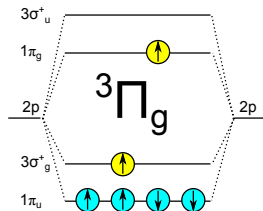
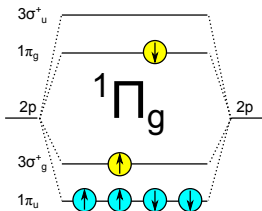
Stany wzbudzone

Cząsteczka azotu

stan podstawowy N₂



stany wzbudzone



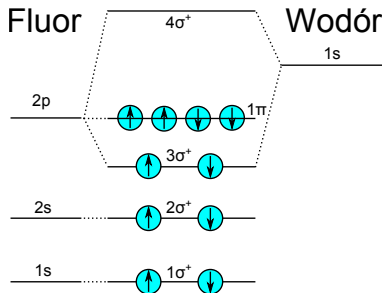
Cząsteczki heteroatomowe

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):

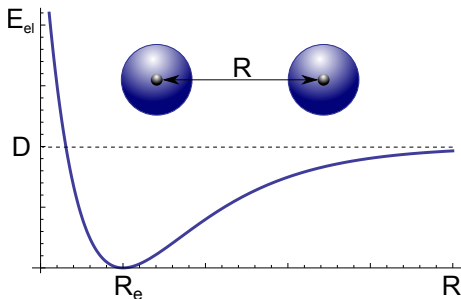
Fluor	Wodór
2p: -18,6 eV	1s: -13,6 eV
2s: -38 eV	
1s: -694 eV	



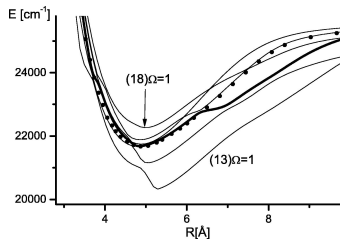
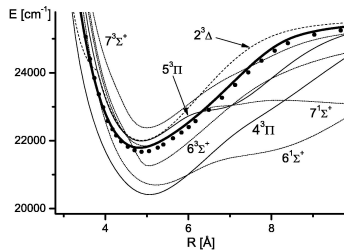
Energia elektronów

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



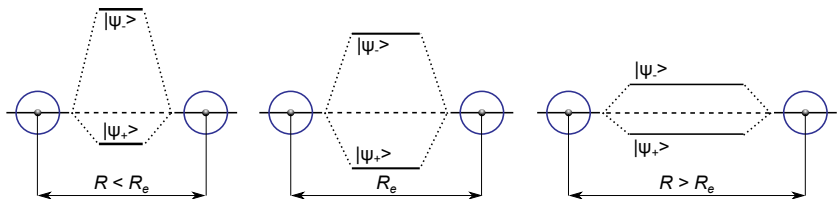
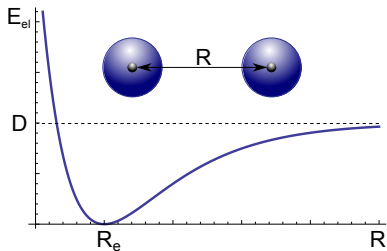
Krzywe energii potencjalnej



[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 jąder

- Zmiana położenia jąder powoduje zmianę energii cząsteczki wynikającą ze zmiany energii elektronów i oddziaływania elektrostatycznego jąder ($E_{el}(R)$) przy zmianie R .
- Efektywnie ruch jąder odbywa się w potencjale opisanym $E_{el}(R)$
- Energię wynikającą z ruchu jąder 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 jąder
- $\Delta E_{el}(R) = E_{el}(R) - E_{el}(R_e)$
- $\chi(\vec{R})$ – 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:

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