

# Cząsteczki

1. Kwantowy opis stanów energetycznych cząsteczki
2. Funkcje falowe i energia elektronów
3. Ruchy jąder (oscylacje i rotacje)
4. Wzbudzenia cząsteczek

Opis kwantowy cząsteczki jest bardziej skomplikowany niż atomu. Hamiltonian przy zaniedbaniu oddziaływań związanych ze spinem ma następującą postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

gdzie jądra oznaczone są symbolami  $N$  lub  $K$ , elektrony zaś  $i$  lub  $j$ ;  $m, e$  – odpowiednio masa i ładunek elektronu;

$M_N, Z_N e$  - odpowiednio masa i ładunek  $N$ -tego jądra;

$\vec{r}_i, \vec{R}_N$  oznaczają współrzędne elektronów i jąder.

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

$\vec{r}$   $\vec{R}$  symbolizują skrótowo wszystkie współrzędne elektronów i jąder

Problem upraszcza się znacznie, kiedy wiedząc że jądra atomowe są znacznie cięższe od elektronów i poruszają się znacznie wolniej od nich wyeliminujemy z hamiltonianu energię kinetyczną jąder (przybliżenie  $M=\infty$ ). Powstałe w ten sposób nowe r. Schrodingera opisuje ruch tylko elektronów przy ustalonej konfiguracji jąder.

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k\psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Okazuje się, że trzymając się dalej tego przybliżenia, można całą funkcję falową zapisać w postaci iloczynu funkcji falowej jądrowej  $\chi^n(\vec{R})$  i funkcji falowej elektronowej  $\psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$ , przy ustalonym położeniu jąder.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Funkcja opisująca ruch jąder spełnia następujące równanie:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

gdzie  $\hat{T}_N$  jest operatorem energii kinetycznej jąder, zaś  $E_{el}^n(\vec{R})$  jest energią elektronów przy ustalonym położeniu jąder.

Ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię  $n$ -tego stanu elektronowego i często mówi się, że zależność  $E_{el}^n(\vec{R})$  wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Opisane postępowanie nosi nazwę przybliżenia Borna-Oppenheimera.

Operator  $\hat{T}_N$  zawiera część odpowiadającą ruchowi postępowemu środka masy cząsteczki – pominiemy ją, nie jest skwantowana i istotna dla nas.

W operatorze tym mamy jeszcze składnik odpowiadający energii kinetycznej drgań (oscylacji) jąder wokół położenia równowagi  $\hat{T}_{osc}$

oraz obrotu (rotacji) cząsteczki jako całości  $\hat{T}_{rot}$ .

Dla małych drgań (zaniedbujemy zmianę odległości jąder i modyfikację momentu bezwładności, wpływające na obrót cząsteczki) i powolnych obrotów (zaniedbujemy siłę odśrodkową, zmieniającą położenie równowagi jąder) można rozseparować ruch oscylacyjny i rotacyjny oraz zapisać jądrową część funkcji falowej jako:

$$\chi(\vec{R}) = \chi_{osc}(\vec{R})\chi_{rot}(\vec{R})$$

Wracając do całkowitej funkcji falowej i całkowitej energii mamy zatem:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})\chi_{osc}(\vec{R})\chi_{rot}(\vec{R})$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

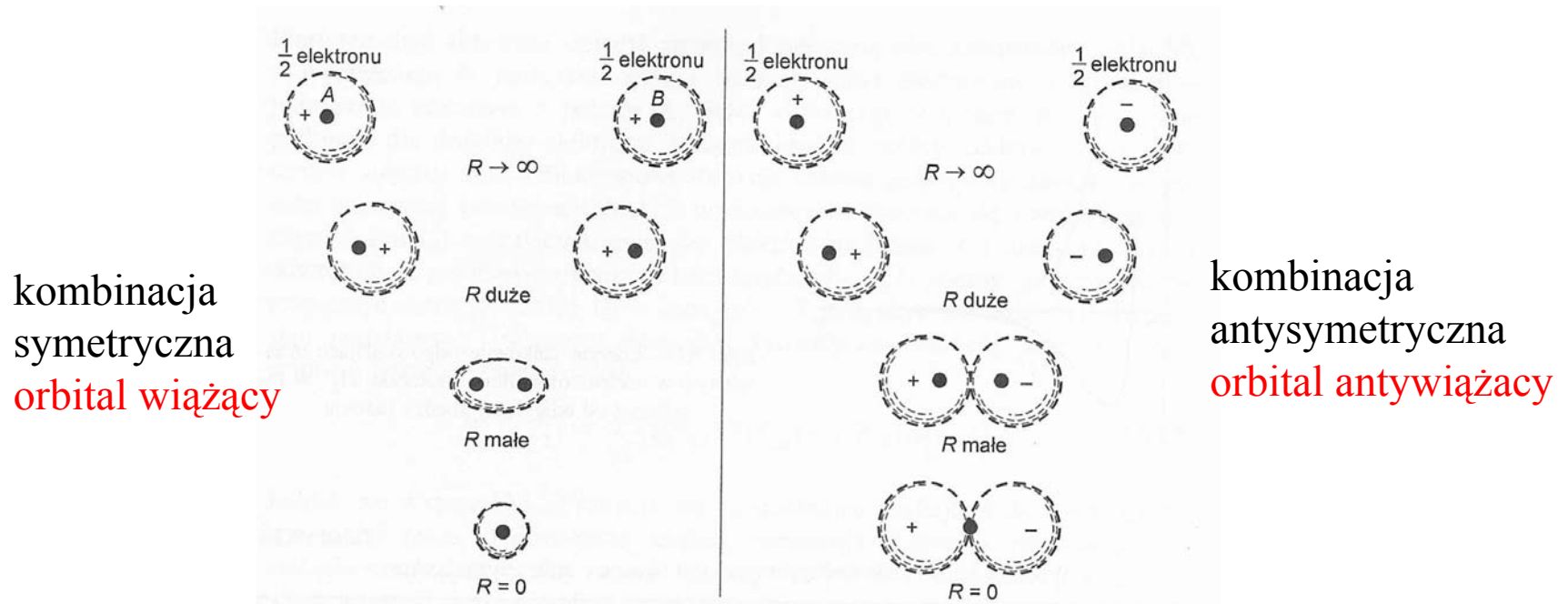
Szukamy więc najpierw energii elektronowej sparametryzowanej przez położenie jąder  $\vec{R}$ , a następnie rozważamy ruch oscylacyjny i rotacyjny jąder.

Rozważmy najprostszą cząsteczkę  $H_2^+$ .

Hamiltonian dla funkcji elektronowej ma postać:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Gdzie  $r_1$  i  $r_2$  są odległościami elektronu od odpowiednio pierwszego i drugiego jądra.

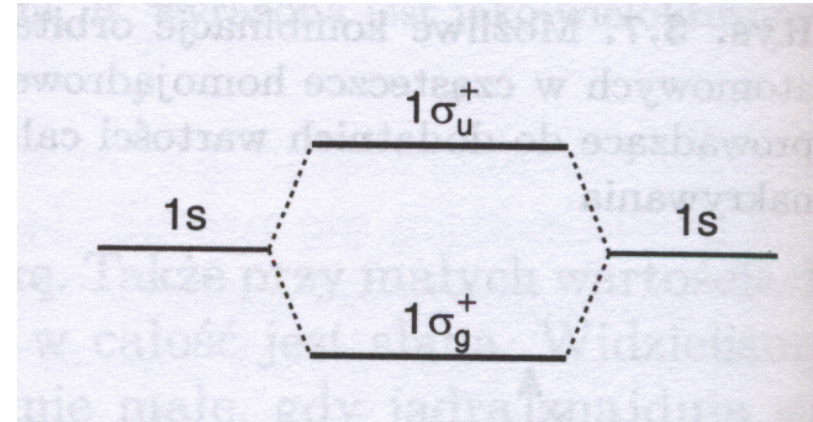


Budowanie elektronowej funkcji falowej cząsteczki  $H_2^+$

## Cząsteczka $H_2^+$

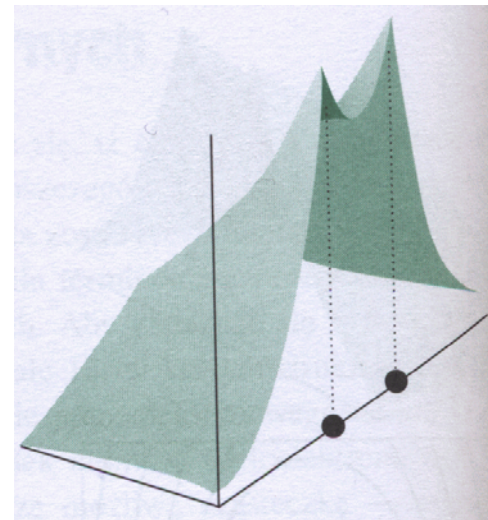
$$\Psi_+ = N_+ (1s_A + 1s_B)$$

$$\Psi_- = N_- (1s_A - 1s_B)$$



$$\Psi_+^2 = \frac{1}{1+S} \left[ \frac{1}{2} (\varphi_A^2 + \varphi_B^2) + \varphi_A \varphi_B \right]$$

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{1-S} \left[ \frac{1}{2} (\varphi_A^2 + \varphi_B^2) - \varphi_A \varphi_B \right]$$



# Cząsteczka $H_2^+$

Odległość jąder atomowych  
dla minimum energii,  $R_e$

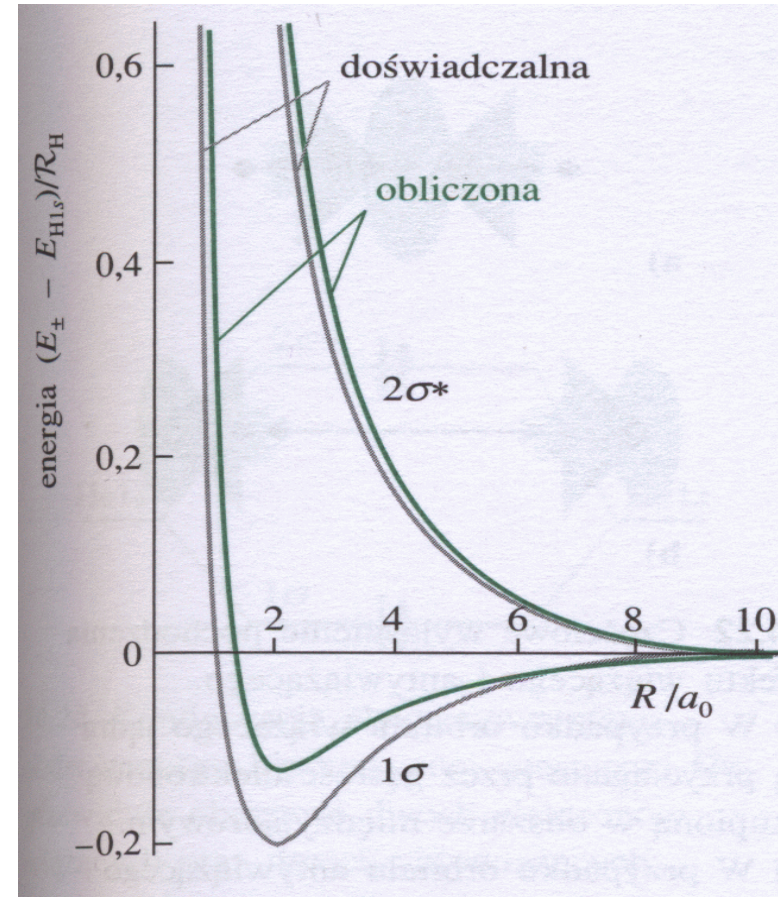
$R_e = 130$  pm

$R_e = 106$  pm    doświadczenie

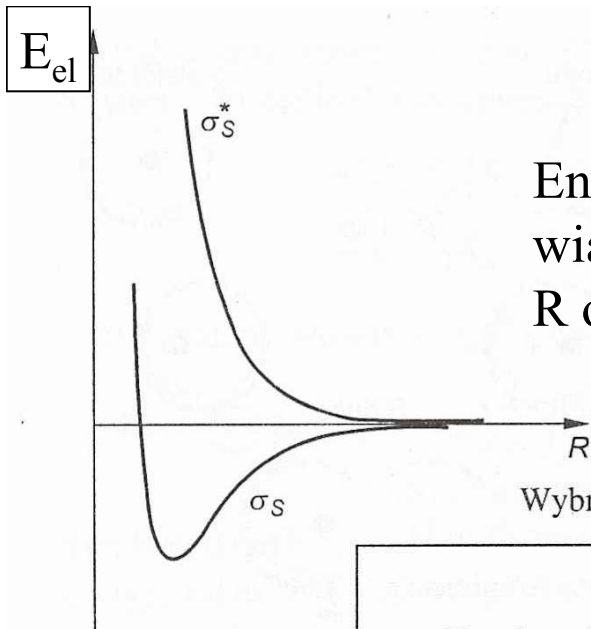
Energia dysocjacji,  $D_e$

$D_e = 1.77$  eV,

$D_e = 2.6$  eV    doświadczenie



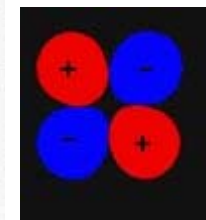
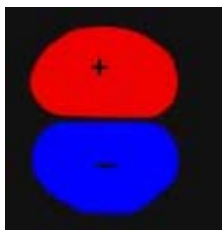
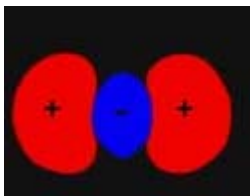




Energie elektronowe odpowiadające stanom wiążącym i antywiązącym w cząsteczce  $H_2^+$ .  
 $R$  oznacza tu odległość między jądrami

Wybrane kombinacje funkcji atomowych tworzące funkcje cząsteczkowe

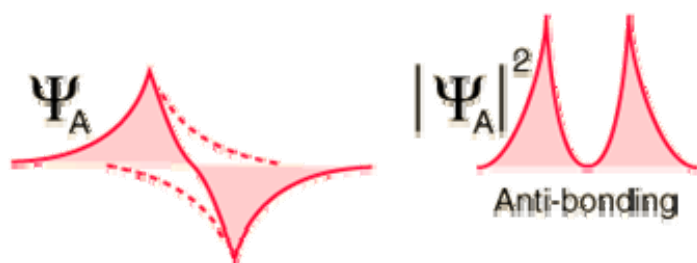
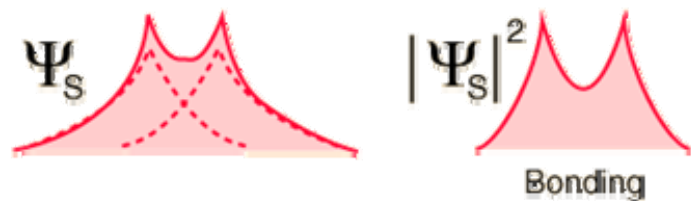
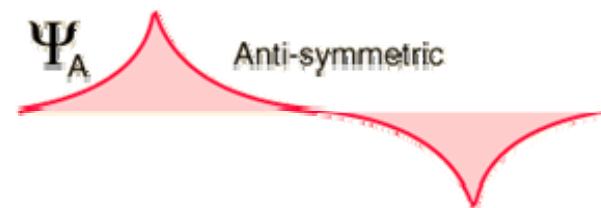
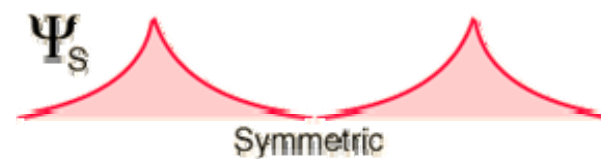
Charakter funkcji	Przybliżone wyrażenie	Nazwa	Charakter funkcji	Przybliżone wyrażenie	Nazwa
	$S_A + S_B$	$\sigma_S$		$S_A - S_B$	$\sigma_S^*$
	$P_{zA} - P_{zB}$	$\sigma_z$		$P_{zA} + P_{zB}$	$\sigma_z^*$
	$P_{xA} + P_{xB}$	$\pi_x$		$P_{xA} - P_{xB}$	$\pi_x^*$



## Cząsteczka wodoru H<sub>2</sub>

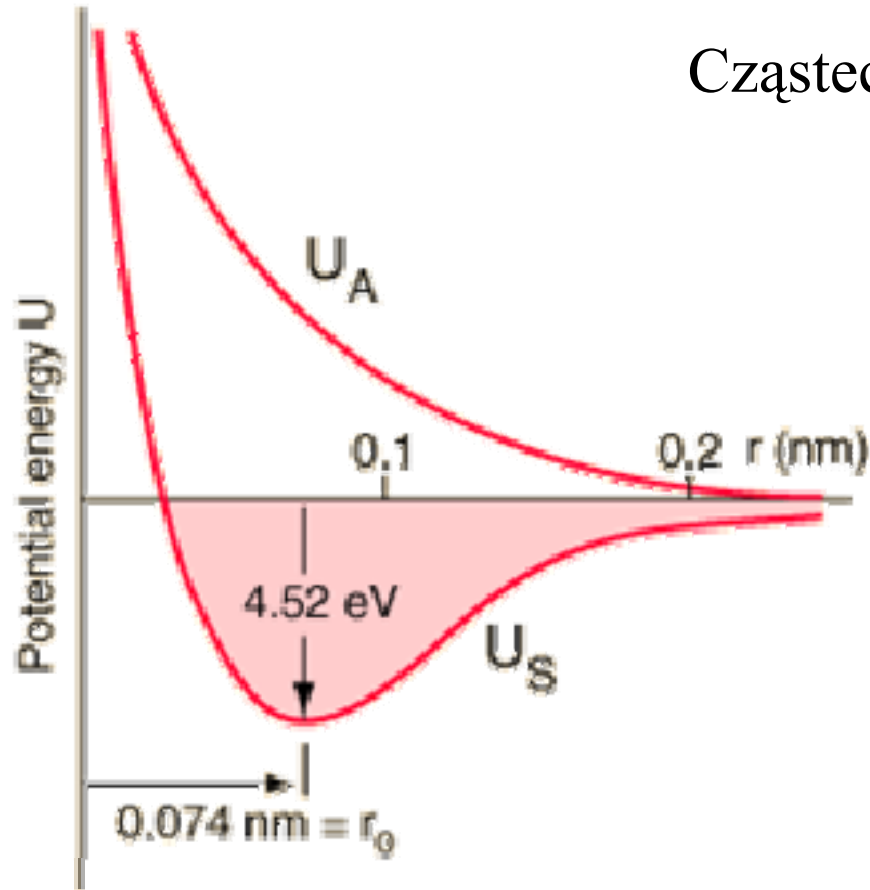
$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [S(\vec{r}_{1A}) \cdot S(\vec{r}_{2B}) + S(\vec{r}_{1B}) \cdot S(\vec{r}_{2A})]$$

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [S(\vec{r}_{1A}) \cdot S(\vec{r}_{2B}) - S(\vec{r}_{1B}) \cdot S(\vec{r}_{2A})]$$



Ze względu na zakaz Pauliego funkcja falowa dwóch identycznych elektronów musi być antysymetryczna. Oznacza to, że dla elektronów o przeciwnych spinach część przestrzenna funkcji falowej musi być symetryczna, zaś dla elektronów o takich samych spinach – część przestrzenna funkcji falowej musi być antysymetryczna. To gwarantuje, że cała funkcja jest antysymetryczna. U góry pokazane jest to dla dwóch atomów wodoru w dużej odległości. Po lewej stronie funkcje falowe dla dwóch atomów w cząsteczce. Widać tworzenie się stanu wiążącego i antywiążącego.

## Cząsteczka wodoru H<sub>2</sub>



Oddziaływanie między elektronami prowadzi do silnego wiązania cząsteczki wodoru, energia dysocjacji wynosi  $4.52 \text{ eV}$ , zaś odległość między jądrami  $0,74 \text{ \AA}$ .

Na rysunku widać energie elektronową dla stanu wiążącego (z minimum) i stanu antywiążącego.

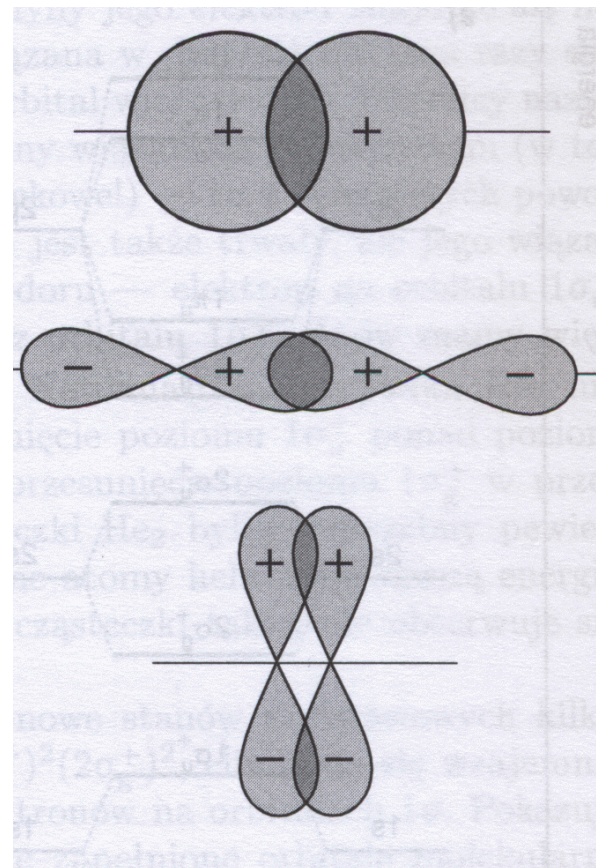
orbitale  $\sigma$  - nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki

orbitale  $\pi$  - zmieniają znak przy obrocie o  $\pi$ .

g – gerade parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki

u – ungerade nieparzyste.

Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.



# Oscylacje i rotacje cząsteczek

Postać równania Schrodingera dla ruchu jąder

$$[\hat{T}_N + E_{el}(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Rozważamy molekułę dwuatomową:

W przypadku molekuły dwuatomowej wygodnie jest przejść do współrzędnej opisującej odległość między atomami. Oznaczmy ją też  $R$

Powyższe równanie oznacza więc możliwość zmiany długości wektora  $\vec{R}$ , czyli oscylacje oraz zmianę jego orientacji w przestrzeni, czyli rotacje cząsteczki.

Rozwiązanie prowadzi nas do rotacyjnej części funkcji falowej, opisanej przez harmoniki sferyczne

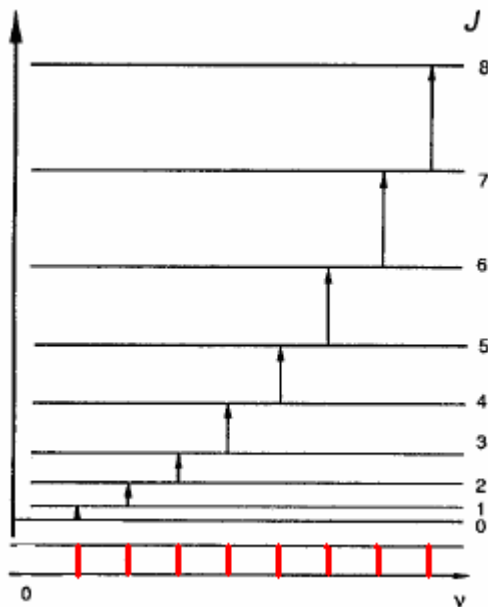
$$\chi_{rot}(\vec{R}) = \chi_{rot}(\theta, \varphi) = Y_{JM}(\theta, \varphi)$$

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

Rotacyjna liczba kwantowa  $J$  wyznacza moment pędu cząsteczki, a liczba kwantowa  $M = -J, \dots, +J$  jego rzut na wyróżniony kierunek w przestrzeni.  $I$  jest momentem bezwładności jąder względem osi przechodzącej przez środek masy i prostopadłej do osi cząsteczki, zaś  $B$  nosi nazwę stałej rotacji.  $R_e$  jest odległością jąder odpowiadającą stanowi równowagi ze względu na drgania.

Odległości między kolejnymi poziomami rotacyjnymi wynoszą więc:

$$E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ$$

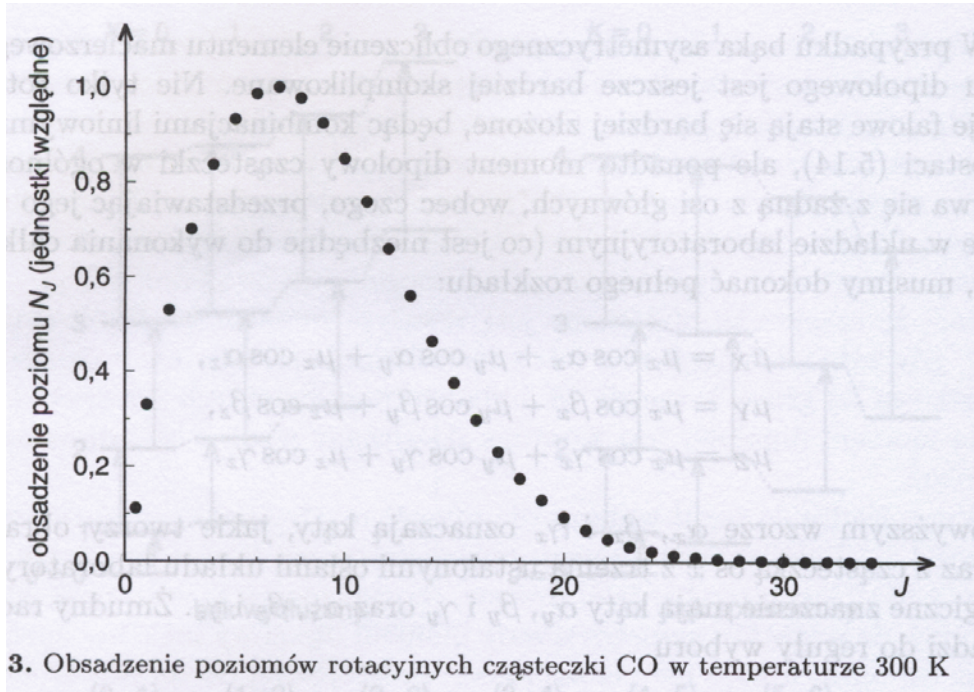


Przejścia rotacyjne

Dozwolone są przejścia dla  $\Delta J = \pm 1$

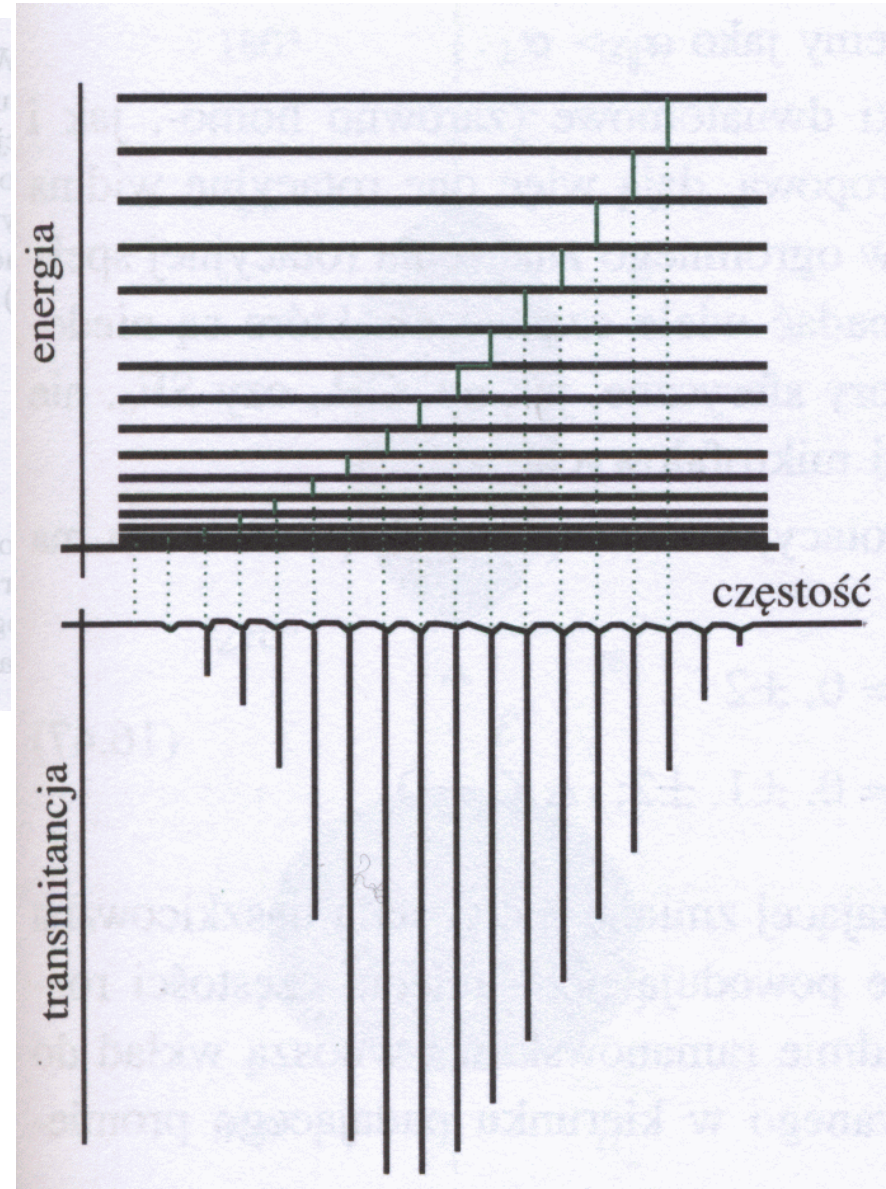
Obserwujemy równoodległe linie

# Widma rotacyjne



$$N \propto g_{rot} \exp\left(-\frac{E_{rot}}{k_0 T}\right)$$

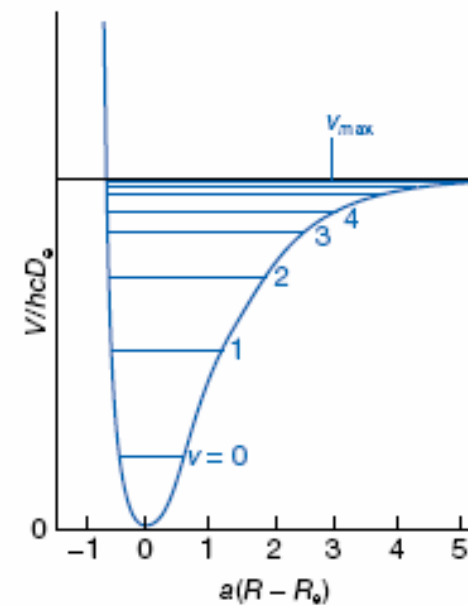
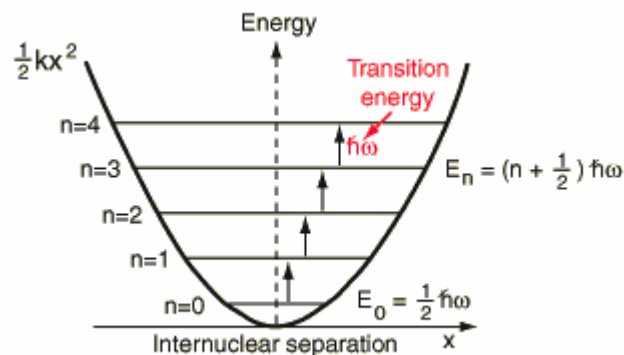
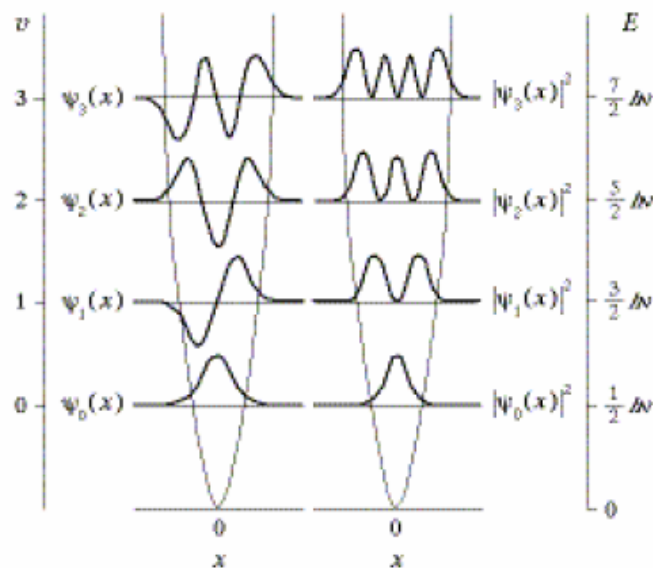
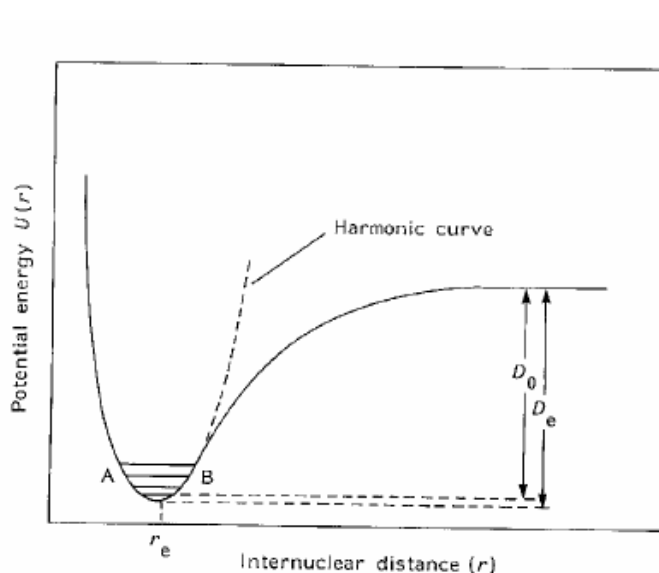
$$N_J \propto (2J + 1) \exp\left(-\frac{BJ(J + 1)}{k_0 T}\right)$$



Dla części oscylacyjnej, w przybliżeniu małych drgań mamy:

$$\chi_{osc}^v(\vec{R}) = \chi_{osc}^v(R) = N_v \exp(-x^2/2) H_v(R) \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{wielomian} \\ \text{Hermite'a} \end{array}$$

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



Dozwolone przejścia optyczne  
 $\Delta v=1$



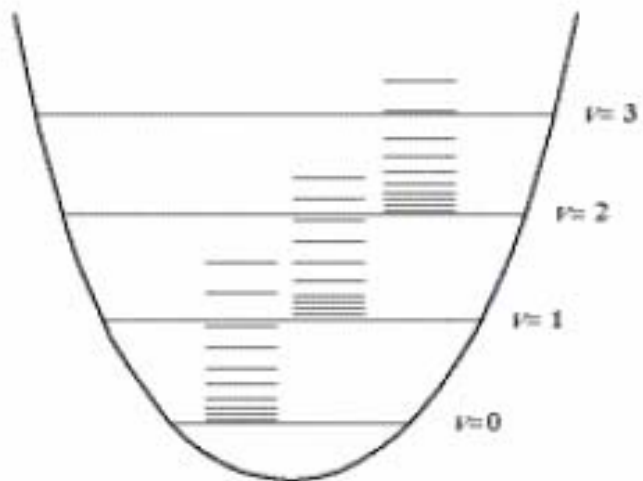
## Parametry oscylacji

cząsteczka	$\nu$ ( $10^{13}\text{Hz}$ )	Energia (meV)
C <sub>2</sub>	4,92	204
N <sub>2</sub>	7,07	293
O <sub>2</sub>	4,37	196
HCl	8,64	357
HBr	7,65	316
HJ	11,88	491

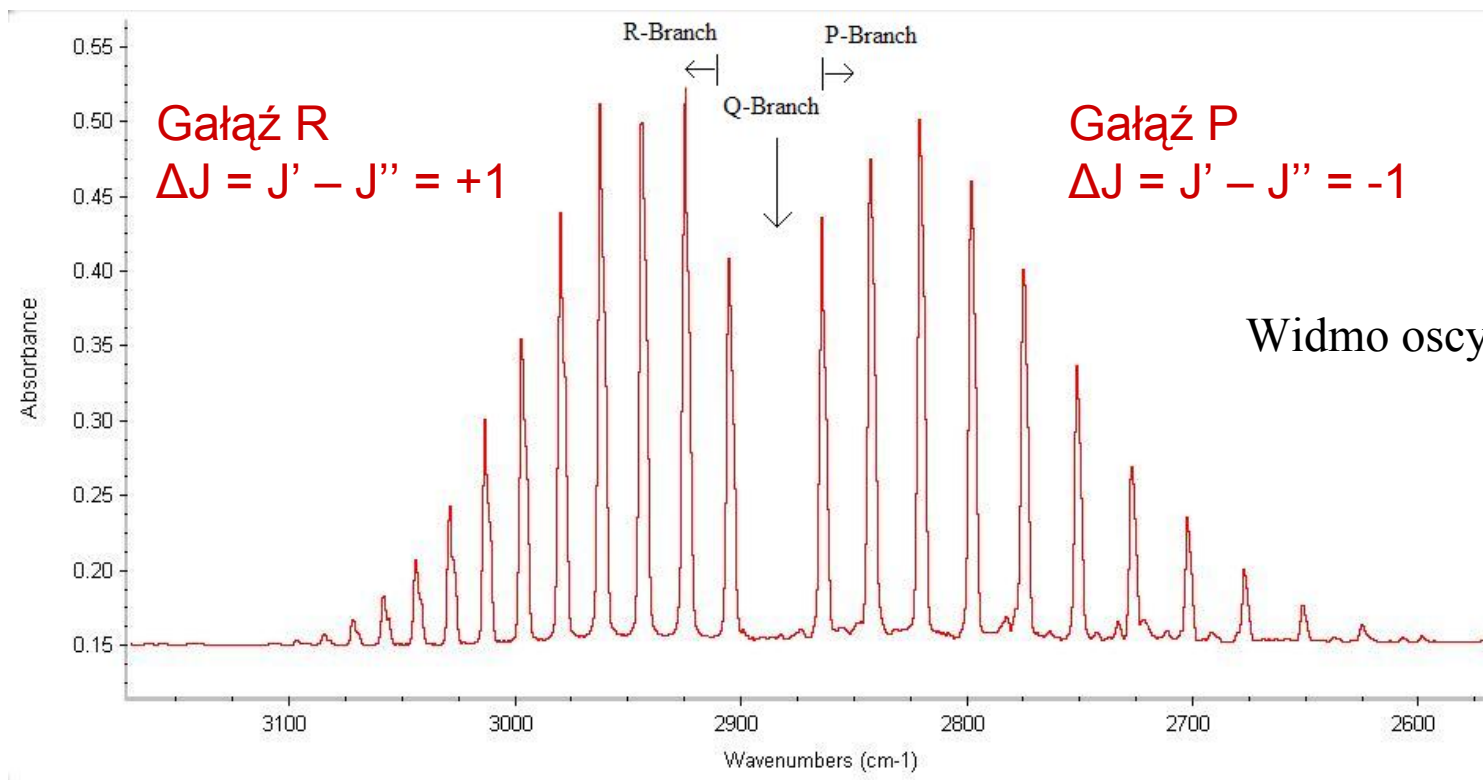
## Parametr rotacji

cząsteczka	B(meV)
OH	2,341
HCl	1,32
NO	0,211
CO	0,239
KBr	0,01

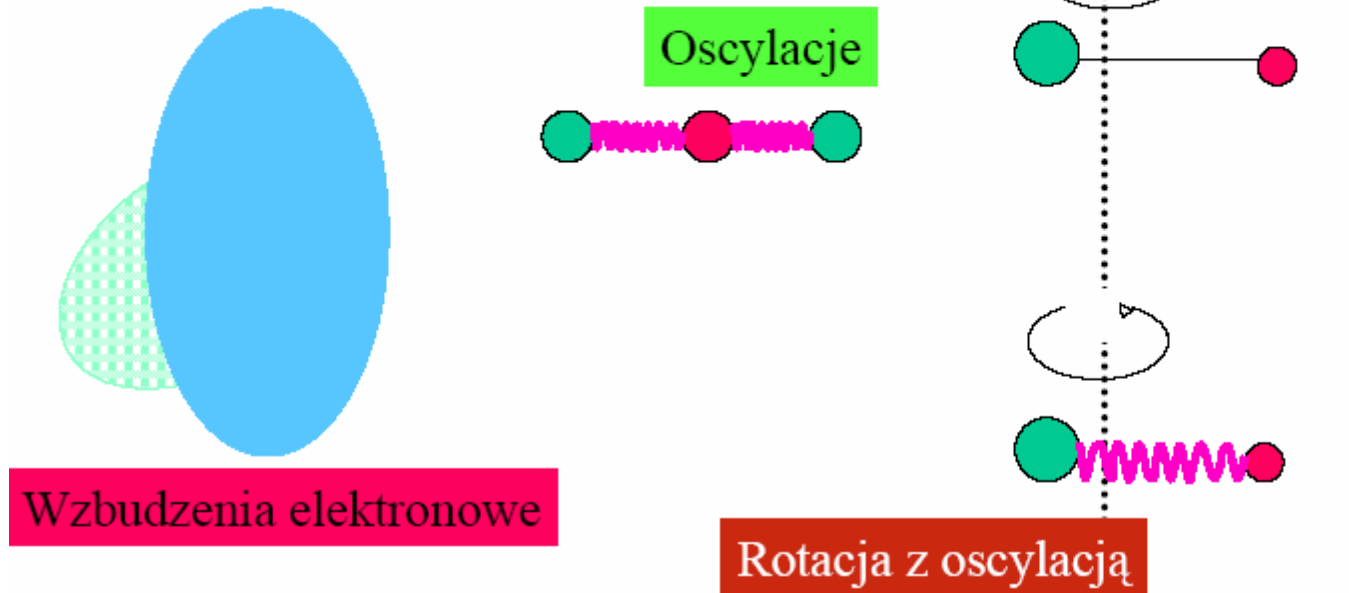
Odległości energetyczne poziomów oscylacyjnych są większe niż poziomów rotacyjnych.



## Stany oscylacyjno-rotacyjne



Energie od największych do najmniejszych



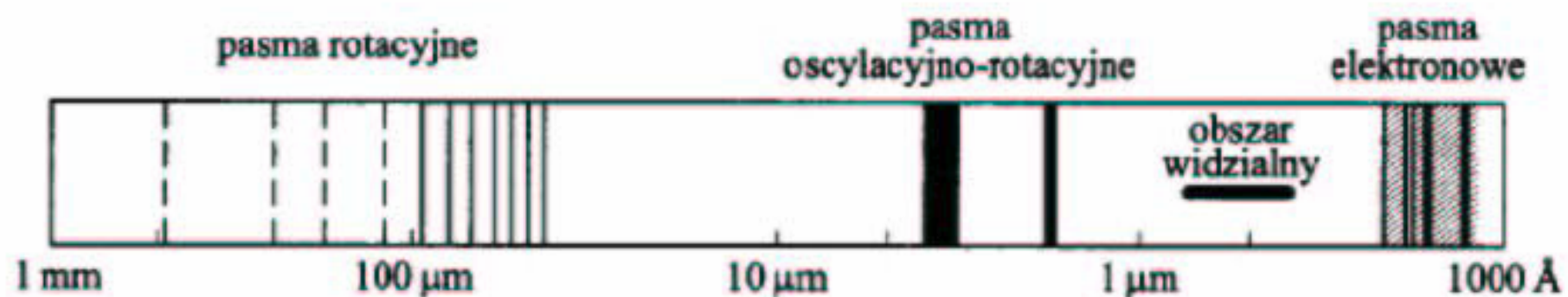
$$E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot}$$

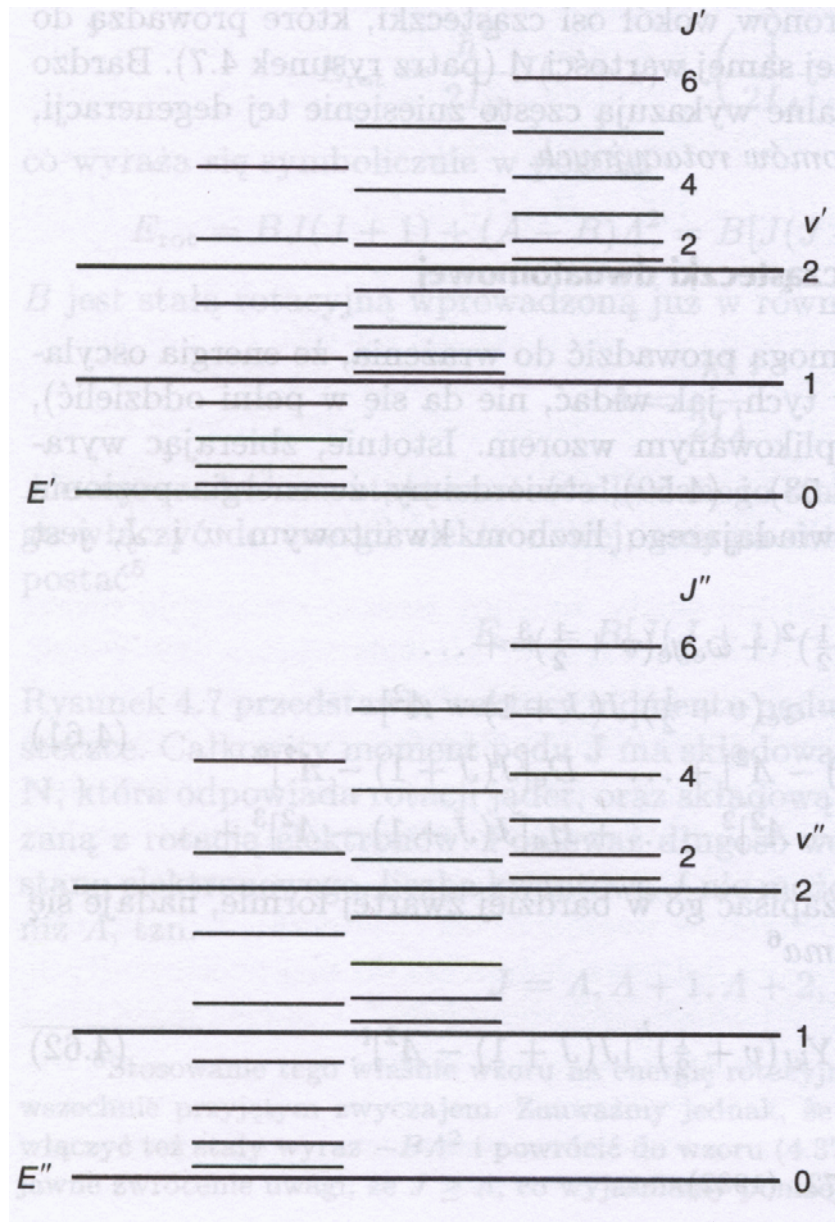
Widma rotacyjne związane są tylko ze zmianą ruchu obrotowego –  $\lambda \sim 0.1 - 10$  cm (mikrofale)

Widma oscylacyjno-rotacyjne odpowiadają jednocześnie zmianie stanu drgań i rotacji cząsteczki –  $\lambda \sim 1 - 100$   $\mu$ m (podczerwień)

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne związane są ze zmianą stanu chmury elektronowej, której towarzyszy też zmiana oscylacji i rotacji –  $\lambda \sim 100$  nm – 1  $\mu$ m (zakres widzialny i nadfioletu)

## Położenie pasm widma (małej) cząsteczki HCl





$$E = E_{el}^n + BJ(J+1) + \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

## Prawa przejść optycznych

Gdy następuje zmiana stanu energetycznego układu o  $\Delta E$ , może być wyemitowana lub zaabsorbowana energia  $\Delta E$  w postaci fotonu promieniowania elektromagnetycznego.

Nie wszystkie możliwe przejścia są dozwolone.

Rozważmy najprostszy układ - atom dwupoziomowy i jego oddziaływanie z polem promieniowania, które zapiszemy jako zaburzenie w postaci fali płaskiej  $\vec{E} \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V + e\vec{E}\vec{r} \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Niech atom znajduje się w  $\vec{r} = \mathbf{0}$

Długość fali promieniowania elektromagnetycznego jest typowo znacznie większa niż zasięg funkcji elektronowych w atomie, więc przyjmujemy w fali płaskiej  $\vec{r} = \mathbf{0}$

W takim przypadku hamiltonian ma postać

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V + e\vec{E}\vec{r} \cos \omega t \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Hamiltonian bez zaburzenia ma postać

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V + \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

i jego rozwiązaniem są funkcje własne atomu. Jako zaburzenie pojawiać się będą wyrażenia typu:

$$H_{ij} = \int \psi_i^*(\vec{r}) e\vec{E}\vec{r} \psi_j(\vec{r}) d^3 r$$

Wyrażenia takie nazywamy elementami macierzowymi momentu dipolowego przejścia. Znikanie tych elementów oznacza brak zmiany funkcji falowej, czyli oznacza, że nie ma przejścia między poziomami atomu.

Widać, że zawsze  $H_{ii}=0$ .

Jeśli światło spolaryzowane np. w kierunku  $z$  (w kierunku  $z$  drga wektor natężenia pola elektrycznego), to element macierzowy momentu dipolowego przejścia ma postać

$$H_{ij} = \int \psi_i^*(\vec{r}) eEz \psi_j(\vec{r}) d^3r$$

Zbadamy ten element między funkcjami własnymi atomu wodoru

$$H_{ij} = \int \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \varphi) eEr \cos \theta \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \varphi) d^3r$$

$$\psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \varphi) = \psi_{n,l}(r, \theta) e^{-im\varphi}$$

$$\psi_{n',l',m'}(r, \theta, \varphi) = \psi_{n',l'}(r, \theta) e^{im'\varphi}$$

$$H_{ij} \neq 0 \quad \text{dla } m=m'$$

Można też pokazać, że dla światła spolaryzowanego w kierunku  $x$  lub  $y$  element macierzowy nie znika jeśli  $m = m' \pm 1$



Reguła wyboru dla momentu pędu elektronu  $l = l' \pm 1$   
może też być otrzymana w podobnych, ale nieco bardziej żmudnych  
rachunkach.

Opierając się na ścisłej teorii oddziaływań między światłem i  
elektronami oprócz przejść dipolowych elektrycznych dostajemy także  
przejścia wyższych rzędów:

- magnetyczne dipolowe
- elektryczne kwadrupolowe
- magnetyczne kwadrupolowe
- elektryczne oktupolowe itd.