

Energia całkowita cząsteczek

- rozdzielenie ruchu elektronów i jąder w cząsteczkach
- przybliżenie Borna-Oppenheimera
- rozdzielenie rotacji i oscylacji
- przybliżenie małych wychyleń i przybliżenie harmoniczne

Rozdzielenie ruchu elektronów i jąder w cząsteczkach

W dowolnym (tzw. *laboratoryjnym*) układzie współrzędnych całkowity hamiltonian dla cząsteczki dwuatomowej

- dwa jądra a i b o masach M_a i M_b i ładunkach $Z_a e$ i $Z_b e$ w odległości R od siebie
- n elektronów o masie m i ładunku $-e$

ma ogólną postać:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

gdzie poszczególne składniki opisują

- energię kinetyczną jąder: $\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b$
- energię kinetyczną elektronów: $\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i$
- odpychanie jąder: $\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_b e^2}{R}$
- przyciąganie jąder i elektron.: $\hat{V}_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Z_b e^2}{r_{bi}}$
- odpychanie elektronów: $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \sum_{i=j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$

Po przejściu do nowego układu współrzędnych zdefiniowanego przez:

- współrzędne środka masy układu jako całości
- współrzędne względne (np. odległości między cząstkami tworzącymi układ — $R, r_{ai}, r_{bi}, r_{ij}$)

otrzymujemy nową postać całkowitego hamiltonianu

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{T}_{CM} + \hat{H}$$

gdzie poszczególne składniki są od siebie niezależne:

- \hat{T}_{CM} — opisuje ruch całej cząsteczki (traktowanej jako punkt o masie $M_{\text{total}} = M_a + M_b + n \cdot m$) w przestrzeni
→ rozwiązania są znane z modelu cząstki w pudle,
i nie zajmujemy się dalej tym problemem
- \hat{H} — **hamiltonian względny w układzie środka masy**
→ musimy znaleźć rozwiązania dla tego hamiltonianu

Składniki hamiltonianu względnego w układzie środka masy (I)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

hamiltonian elektronowy

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \hat{V}$$

opisuje ruch elektronów **dla ustalonych położeń jąder** i zawiera:

- energię kinetyczną elektronów
- oddziaływania kulombowskie elektronów i jąder: $\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$

Składniki hamiltonianu względnego w układzie środka masy (II)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

hamiltonian jądrowy

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + \hat{H}_{\text{mix}}$$

zawiera:

- operator energii kinetycznej związanej ze zmianą \vec{R} , czyli z **oscylacjami** (zmiana długości \vec{R}) i **rotacjami** (zmiana orientacji \vec{R} w przestrzeni)
- μ — masa zredukowana jąder

$$\mu = \frac{M_a \cdot M_b}{M_a + M_b}$$

- \hat{H}_{mix} — drobne człony odpowiadające sprzężeniu ruchu jąder i elektronów (ta część najczęściej jest pomijana w obliczeniach)

Przy założeniu nieskończonych mas jąder ($M_a = \infty$ i $M_b = \infty$)

hamiltonian jądrowy znika: $\hat{H}' = 0$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Założenia:

- ruch elektronów jest znacznie szybszy od ruchu jąder i elektrony potrafią się natychmiast przystosować do dowolnie małej zmiany położenia jąder
- rozkład ładunku elektronowego w cząsteczce zależy jedynie od **chwilowego, ustalonego, położenia jąder**, a nie zależy od ruchu jąder (jak szybko i w którym kierunku się poruszają)

Korzystając z

- rozdzielenia ruchu jąder i elektronów w cząsteczkach (czyli możliwości podziału hamiltonianu względnie w układzie środka masy na część elektronową i jądrową)
- przybliżenia Borna-Oppenheimera

możemy problemy: elektronowy i jądrowy, rozpatrywać oddzielnie

- **elektronowe równanie Schrödingera**

opis stanu elektronów w polu nieskończenie ciężkich jąder ($\hat{H}' = 0$) w ustalonej odległości R

$$\hat{H}_0 \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n; R) = \mathcal{E}_k(R) \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n; R)$$

- **jądrowe równanie Schrödingera**

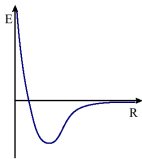
opis ruchu jąder

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + \mathcal{E}_k(R) \right] f_{kvJ}(\vec{R}) = E_{kvJ} f_{kvJ}(\vec{R})$$

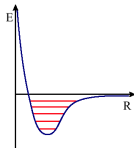
Indeksy numerują stany: k — elektronowe, v — oscylacyjne, J — rotacyjne

Schemat obliczeń

- dla danego, ustalonego położenia jąder R obliczamy energie elektronowe $\mathcal{E}_k(R)$
- po powtórzeniu tej operacji dla wielu położen jąder otrzymujemy **krzywą energii potencjalnej** (w przypadku cząsteczki wieloatomowej **hiperpowierzchnię energii potencjalnej**)
- otrzymana krzywa służy do obliczenia **widma oscylacyjno-rotacyjnego** — zestawu całkowitych energii cząsteczki E_{kvJ}



krzywa energii potencjalnej



zestaw energii oscylacyjno-rotacyjnych

Rozdzielenie rotacji i oscylacji

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \right] f_{kvJ}(\vec{R}) = E_{kvJ} f_{kvJ}(\vec{R})$$

W równaniu opisującym ruch jąder energia potencjalna $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$:

- **zależy** od odległości między jądrami (R — długości wektora \vec{R})
- **nie zależy** od orientacji wektora \vec{R} w przestrzeni (sferycznych kątów θ i ϕ)

stąd funkcję jądrową $f_{kvJ}(\vec{R})$ wygodnie jest zapisać w postaci:

$$f_{kvJ}(\vec{R}) = \frac{\chi_{kvJ}(R)}{R} Y_{JM}(\theta, \phi)$$

gdzie

- $\chi_{kvJ}(R)$ — nieznanne **funkcje radialne**
- $Y_{JM}(\theta, \phi)$ — **harmoniki sferyczne** \rightarrow znane z modelu rotatora sztywnego

Po podstawieniu założonej postaci funkcji $f_{kvJ}(\vec{R})$ do równania ruchu jąder otrzymujemy równanie na oscylacje

- z odseparowanymi rotacjami
- zależne tylko od odległości między jądrami R

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{kJ}(R) \right] \chi_{kvJ} = E_{kvJ} \chi_{kvJ}$$

gdzie efektywny potencjał $V_{kJ}(R)$ ma postać

$$V_{kJ}(R) = \mathcal{E}_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

Drugi człon po prawej stronie to **potencjał siły odśrodkowej** zależny od J , czyli od momentu pędu rotacji

Przybliżenie małych wychyleń i przybliżenie harmoniczne

$$V_{kJ}(R) = \mathcal{E}_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

Przybliżenie harmoniczne

Dla małych wychyleń względem **minimum krzywej energii potencjalnej** (odległość międzyjądrowa, dla której $\left. \frac{d\mathcal{E}_k(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = 0$) energię elektronową można przedstawić w postaci:

$$\mathcal{E}_k(R) \approx \mathcal{E}_k(R_e) + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2$$

gdzie

$$\kappa = \left. \frac{d^2\mathcal{E}_k}{dR^2} \right|_{R=R_e}$$

Dla małych wychyleń także:

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

Po podstawieniu do równania na oscylacje postaci potencjału efektywnego dla małych wychyleń dostajemy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathcal{E}_k(R_e) + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right] \chi_{kvJ} = E_{kvJ} \chi_{kvJ}$$

Po przeniesieniu na prawą stronę członów, **które nie zależą od R (są stałe)** otrzymujemy:

Równanie dla oscylatora harmonicznego ze stałą siłową κ

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{kvJ}}{dR^2} + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2 \chi_{kvJ} = E_v \chi_{kvJ}$$

rozwiązania \rightarrow znane z modelu oscylatora harmonicznego: $E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$

Energie całkowite odzyskamy wiedząc, że

$$E_v = E_{kvJ} - \mathcal{E}_k(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

Energia całkowita cząsteczek dwuatomowych w przybliżeniu harmonicznym

$$E_{k\nu J} \approx \mathcal{E}_k(R_e) + h\nu_{\text{osc}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1)$$

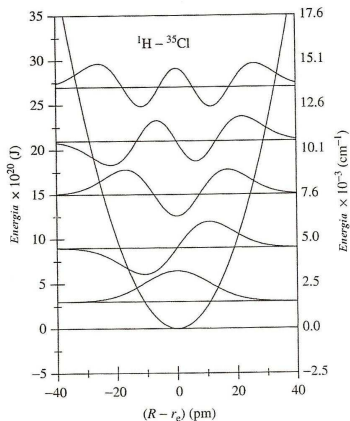
- część elektronowa
 $\mathcal{E}_k(R_e)$ — minimum krzywej energii potencjalnej dla stanu elektronowego k
- część oscylacyjna
 $\nu = 0, 1, 2, \dots$ — oscylacyjna liczba kwantowa
 ν_{osc} — częstość drgań klasycznego oscylatora harmonicznego

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

- część rotacyjna
 $J = 0, 1, 2, \dots$ — rotacyjna liczba kwantowa
 B_e — stała rotacyjna

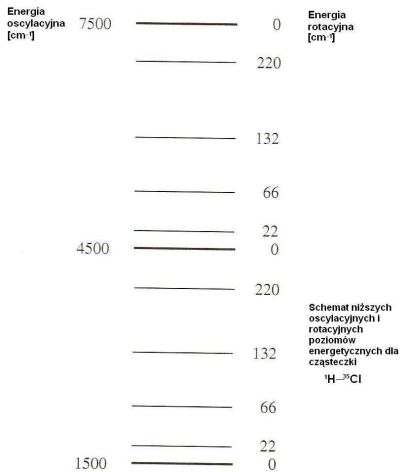
$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I_e}, \quad I_e = \mu R_e^2$$

Różnice energii między poziomami oscylacyjnymi odpowiadają długościom fal elektromagnetycznych z zakresu podczerwieni



Funkcje własne oscylatora harmonicznego dla $v = 1$ do 4

Schemat poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych cząsteczki dwuatomowej



Rzeczywista cząsteczka dwuatomowa:

- nie jest oscylatorem harmonicznym
- nie jest rotatorem sztywnym
- nie można rozdzielić oscylacji cząsteczki od jej rotacji (stany jądrowe nazywa się stanami rowibracyjnymi)

Załamanie się przybliżenia harmonicznego

W przybliżeniu harmonicznym zakładamy, że wokół położenia równowagi krzywa energii potencjalnej ma postać

$$\mathcal{E}_k(R) \approx \mathcal{E}_k(R_e) + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2$$

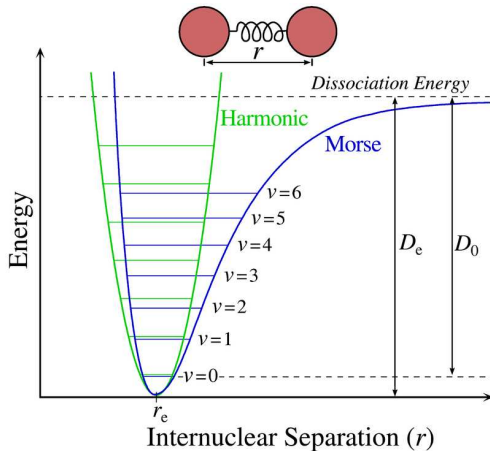
Dla rzeczywistej cząsteczki możemy z bardzo dobrą dokładnością przedstawić krzywą energii potencjalnej w analitycznej postaci — potencjał Morse'a

$$\mathcal{E}_k(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

R_e — równowagowa odległość międzyjądrowa

D_e — parametr określający głębokość krzywej

a — parametr określający szerokość krzywej $\sim \sqrt{\frac{\kappa}{2D_e}}$



- odstęp między poziomami oscylacyjnymi **maleją** z wartością liczby kwantowej v
- krzywa Morse'a dopuszcza tylko **skończoną** liczbę stanów oscylacyjnych
- średnia odległość między jądrami $\langle R \rangle_v$ w stanach oscylacyjnych są **większe** niż położenie minimum krzywej energii oddziaływania R_e ; dodatkowo $\langle R \rangle_v$ rośnie z wartością v

Uwzględniając dalsze człony w rozwinięciu wyrażenia dla krzywej energii potencjalnej (tzn. człony zależące od $(R - R_e)$ w potęgze co najmniej 3-ciej) otrzymujemy następujące wyrażenie na energię oscylacji

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

ν_e — częstość zerowych drgań anharmonicznych

x_e — stała anharmoniczności

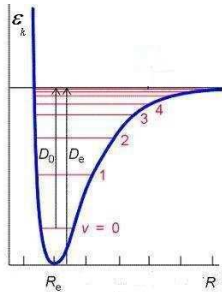
Można to zapisać jako

$$E_v = h\nu_e \left(1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Oscylator anharmoniczny

$$E_v = h\nu_a(v) \left(v + \frac{1}{2} \right)$$
$$\nu_a(v) = \nu_e \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

W oscylatorze anharmonicznym częstość drgań zależy od wartości liczby kwantowej v — zmniejsza się ze wzrostem v



dla cząsteczki AB:

$$\mathcal{E}_k(\infty) = E_A + E_B$$

$$D_e = \mathcal{E}_k(\infty) - \mathcal{E}_k(R_e)$$

D_0 energia
dysocjacji

Krzywa energii potencjalnej dla cząsteczki dwuatomowej z zaznaczonymi stanami oscylacyjnymi

R_e — równowagowa odległość międzyjądrowa

D_e — energia wiązania: różnica między poziomem rozdzielonych atomów $\mathcal{E}_k(\infty)$ a minimum krzywej energii potencjalnej $\mathcal{E}_k(R_e)$

D_0 — energia dysocjacji; energia wiązania pomniejszona o energię drgań zerowych (ZPE)

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu_e$$

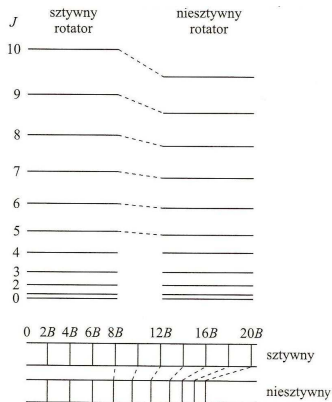
Załamanie się przybliżenia rotatora sztywnego

Zakładaliśmy, że cząsteczka zachowuje się jak rotator sztywny ze stałą rotacyjną (R_e - odległość minimum krzywej energii potencjalnej)

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I_e}, \quad I_e = \mu R_e^2$$

W rzeczywistej cząsteczce średnia odległość międzyatomowa jest większa niż R_e , i zależy od tego w jakim stanie rotacyjnym i oscylacyjnym znajduje się cząsteczka:

- rotacje powodują, że pojawiają się potencjał siły odśrodkowej i minimum potencjału efektywnego $V_{kJ}(R) = \mathcal{E}_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ jest dalej niż R_e
- w stanach oscylacyjnych średnia odległość międzyjądrowa rośnie ze wzrostem v



- stała rotacyjna B **maleje** ze wzrostem liczb kwantowych ν i J
- tak samo **maleją** energie poziomów rotacyjnych cząsteczki
- w widmie rotacyjnym cząsteczki odległości między pasmami **maleją** ($\Delta\Delta E \sim 2B$)

Energia całkowita cząsteczek dwuatomowych w rozwinięciu Dunhama

$$\begin{aligned} E_{kvJ} &\approx \mathcal{E}_k(R_e) \\ &+ h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &+ B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 \\ &- \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

- x_e — stała anharmoniczności
- D_e — stała zniekształcenia siły odśrodkowej
- α_e — stała sprzężenia oscylacyjno-rotacyjnego