

Rozdzielenie ruchu jąder i elektronów w cząsteczkach

W dowolnym układzie współrzędnych (laboratoryjnym) operator Hamiltona dla cząsteczki dwuatomowej (jądra a i b) ma postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_a}\Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b}\Delta_b - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^n\Delta_i + \hat{V} \quad (1)$$

gdzie M_a i M_b - masy jąder a i b ; m - masa elektronu

$$\hat{V} = \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

$$\hat{V}_{jj} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \quad (3)$$

$$\hat{V}_{je} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} - \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \quad (4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5)$$

gdzie R - odległość między jądrami, r_{ai} - odległość między jądrem a i elektronem, r_{bi} - odległość między jądrem b i elektronem, r_{ij} - odległość między elektronami.

Po wprowadzeniu **współrzędnych środka mas** i **współrzędnych ruchu względnego** można oddzielić operator opisujący ruch postępowy cząsteczki jako całości \rightarrow operator Hamiltona w układzie środka mas:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (6)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^n\Delta_i + \hat{V} \quad (7)$$

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} + \hat{H}'' \quad (8)$$

gdzie \hat{H}_0 zawiera operatory energii kinetycznej elektronów i energii potencjalnej, \hat{H}' - operator energii kinetycznej związanej ze zmianą \vec{R} (opisującego względne położenie jąder), czyli z **oscylacjami** (zmiana długości \vec{R}) i **rotacjami** (zmiana orientacji \vec{R}).

\hat{H}'' - drobne człony odpowiadające sprzężeniu ruchu jąder i elektronów (pomijane).

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \quad (9)$$

Założenie: $M_a = \infty$ i $M_b = \infty$, to $\hat{H}' = 0$.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Założenie: rozkład ładunku elektronowego w cząsteczce zależy jedynie od **chwilowego położenia jąder**, a nie zależy od ruchu jąder. Ruch elektronów jest znacznie szybszy od ruchu jąder i elektrony potrafią się natychmiast przystosować do dowolnie małej zmiany położenia jąder.

Elektronowe równanie Schrödingera (stan elektronów w polu nieskończenie ciężkich jąder)

$$\hat{H}_0 \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n; R) = \mathcal{E}_k(R) \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n; R) \quad (10)$$

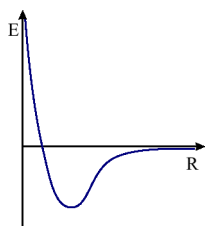
Opis ruchu jąder:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + \mathcal{E}_k(R) \right] f_k(\vec{R}) = E_k f_k(\vec{R}) \quad (11)$$

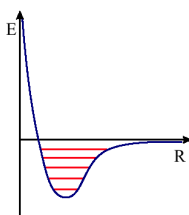
Indeks k numeruje stany elektronowe.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

- Dla ustalonych położenia jąder R obliczamy energie elektronowe \mathcal{E} (równ.(10))
- Po powtórzeniu tej operacji dla wielu położenia jąder -



- **krzywa energii potencjalnej** ($\mathcal{E}_k(R)$)
- która służy do obliczenia **widma oscylacyjno-rotacyjnego** z równ.(11)



Na rysunkach \mathcal{E}_k oznaczono jako **E**

Dla cząsteczki wieloatomowej, rozwiązując elektronowe równanie Schrödingera dla wielu położenia jąder, otrzymuje się **hiperpowierzchnię energii potencjalnej**.

(**krzywa** energii potencjalnej tylko dla cząsteczek dwuatomowych)

Rozdzielenie rotacji i oscylacji

Równanie opisujące ruch jąder ma postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} + \mathcal{E}_k(R)\right]f_k(\vec{R}) = E_k f_k(\vec{R}), \quad (12)$$

gdzie, jak można pokazać,

$$\Delta_{\vec{R}} = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 R^2} \quad (13)$$

a \hat{L}^2 oznacza operator kwadratu momentu pędu.

Energia potencjalna $\mathcal{E}_k(R)$ zależy tylko od odległości między jądrami (tylko od długości wektora \vec{R}). Ponieważ harmoniki sferyczne $Y_{JM}(\theta, \phi)$ są funkcjami własnymi operatora \hat{L}^2 , wygodnie jest napisać funkcję $f_k(\vec{R})$ w postaci iloczynu funkcji $\chi_k(R)/R$ zależnej tylko od długości R wektora \vec{R} oraz harmoniki sferycznej $Y_{JM}(\theta, \phi)$ zależnej od kątów określających kierunek wektora \vec{R}

$$f_k(\vec{R}) = \frac{\chi_k(R)}{R} Y_{JM}(\theta, \phi). \quad (14)$$

Wówczas

$$\Delta_{\vec{R}} f_k(\vec{R}) = \frac{1}{R} Y_{JM}(\theta, \phi) \left[\frac{d^2 \chi_k}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \chi_k(R) \right] \quad (15)$$

Podstawiając $f_k(\vec{R})$ o tej postaci do równania (12) i mnożąc obie strony tego równania przez $R/Y_{JM}(\theta, \phi)$ otrzymujemy równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_k}{dR^2} + \left[\mathcal{E}_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \chi_k = E_k \chi_k, \quad (16)$$

które można zapisać jako

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{kJ}(R) \right] \chi_{kvJ} = E_{kvJ} \chi_{kvJ} \quad (17)$$

gdzie

$$V_{kJ}(R) = \mathcal{E}_k(R) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (18)$$

Drugi człon po prawej stronie w powyższym wzorze to potencjał siły odśrodkowej zależny od J , czyli od momentu pędu rotacji.

Dla małych wychyleń można zastosować rozwinięcie $\mathcal{E}_k(R)$ w szereg wokół $R = R_e$, gdzie R_e oznacza odległość równowagową, czyli odległość odpowiadającą minimum krzywej $\mathcal{E}_k(R)$:

$$\mathcal{E}_k(R) = \mathcal{E}_k(R_e) + \left(\frac{d\mathcal{E}_k}{dR} \right)_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \mathcal{E}_k}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (19)$$

$R = R_e$ odpowiada minimum krzywej energii potencjalnej, zatem : $\left(\frac{d\mathcal{E}_k}{dR}\right)_{R=R_e} = 0$,
czyli:

$$\mathcal{E}_k(R) \approx \mathcal{E}_k(R_e) + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2 \quad (20)$$

gdzie

$$\kappa = \left(\frac{d^2\mathcal{E}_k}{dR^2}\right)_{R=R_e} \quad (21)$$

Dla małych wychyleń także:

$$\frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \approx \frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2} \quad (22)$$

więc w równaniu opisującym oscylacje:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathcal{E}_k(R_e) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2\right] \chi_{kvJ} = E_{kvJ} \chi_{kvJ} \quad (23)$$

można przenieść na prawą stronę wyrazy (drugi i trzeci w nawiasie kwadratowym),
które **nie zależą od R** (są stałe).

Otrzymuje się wówczas równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{kvJ}}{dR^2} + \frac{1}{2}\kappa(R - R_e)^2 \chi_{kvJ} = E' \chi_{kvJ} \quad (24)$$

czyli równanie **oscylatora harmonicznego**, gdzie κ - **stała siłowa**

$$E' = E_{kvJ} - \mathcal{E}_k(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (25)$$

Rozwiązania jak dla oscylatora harmonicznego.

Energia oscylatora harmonicznego:

$$E_v = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (26)$$

gdzie E_v wyrażona jest w J, a ν_{osc} odpowiada częstości drgań klasycznego oscylatora
harmonicznego [w s^{-1}].

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (27)$$

$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_{osc}$ to **energia drgań zerowych** (najniższego poziomu oscylacyjnego).

Zatem

$$E_{kvJ} \approx \mathcal{E}_k(R_e) + h\nu_{osc}(v + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1) \quad (28)$$

Energia rotacji wyraża się w przybliżeniu (dla małych wychyleń) jako

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I_e} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (29)$$

gdzie moment bezwładności $I_e = \mu R_e^2$.

W cm^{-1} (jednostka używana w spektroskopii)

$$\tilde{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I_e c} J(J+1) = B_e J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

gdzie **stała rotacyjna** $B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c}$ [cm^{-1}].

Różnice energii między kolejnymi poziomami rotacyjnymi wynoszą:

$$\tilde{E}_1 - \tilde{E}_0 = 2B_e \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (31)$$

$$\tilde{E}_{J+1} - \tilde{E}_J = B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) = 2B_e(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (32)$$

Na przykład, dla cząsteczki $^1\text{H}-^{35}\text{Cl}$

(1 a.m.u = $1.660538 \cdot 10^{-27}$ kg):

masa $^1\text{H} = 1.0078250 = 1.6735 \cdot 10^{-27}$ kg

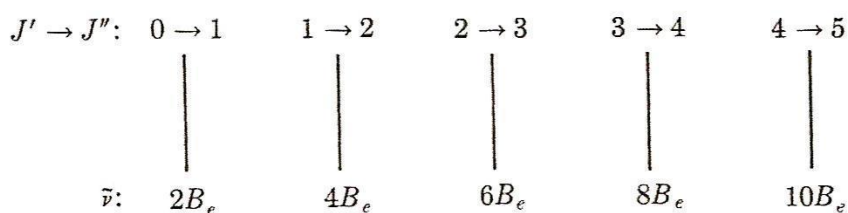
masa $^{35}\text{Cl} = 34.968853 = 58.067 \cdot 10^{-27}$ kg

zatem $\mu = 1.6267 \cdot 10^{-27}$ kg

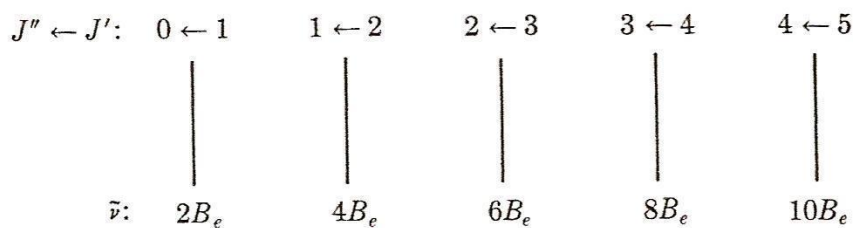
długości wiązań są rzędu 100-200 pm (10^{-10} m)

B_e jest rzędu $\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{8\pi^2 \cdot 1.6267 \cdot 10^{-27} \text{ kg} (10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$

Czysto rotacyjne widmo cząsteczki dwuatomowej



absorpcja



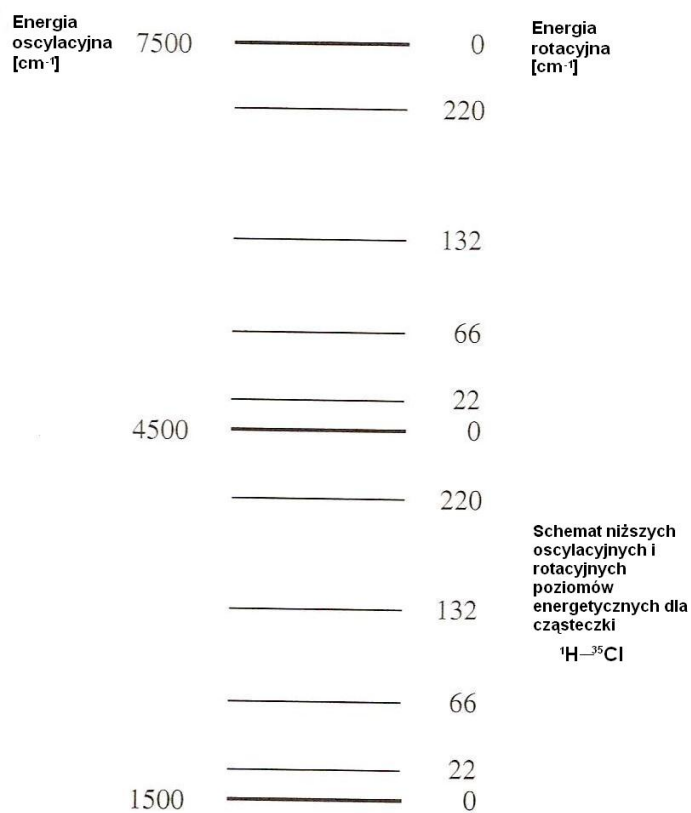
emisja



**czysto rotacyjne linie w widmie absorpcyjnym HCl
(model rotatora sztywnego)**

zakres dalekiej podczerwieni: $50 \mu\text{m}$ -1mm (200 - 10 cm^{-1})

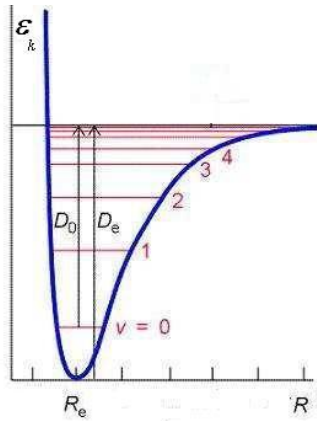
Różnice energii między poziomami oscylacyjnymi odpowiadają długościom fal elektromagnetycznych z zakresu podczerwieni.



Tylko w przybliżeniu całkowita energia cząsteczki:

$$E_{kvJ} = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} \quad (33)$$

Rzeczywista cząsteczka NIE jest oscylatorem harmonicznym.



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

Często stosowane przybliżenie analityczne krzywej energii potencjalnej - krzywa Morse'a

$$\mathcal{E}_k(R) = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (34)$$

gdzie D_e , a -parametry

Uwzględniając dalsze człony w rozwinięciu (19) wyrażenia dla krzywej energii potencjalnej, otrzymuje się następujące wyrażenie dla energii oscylacji E_v [J]:

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (35)$$

gdzie x_e -stała anharmoniczności, ν_e częstość zerowych drgań anharmonicznych. Wyrażenie to można zapisać jako:

$$E_v = h\nu_e \left(1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (36)$$

$$E_v = h\nu_a \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (37)$$

$$\nu_a = \nu_e \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (38)$$

Dla oscylatora anharmonicznego odległość między poziomami energetycznymi MALEJE ze wzrostem v .

Cząsteczki wieloatomowe

N atomów - $3N$ stopni swobody

Atomy związane - cząsteczka jako całość porusza się w 3 kierunkach i wykonuje obroty wokół trzech osi (cząsteczki liniowe wokół dwóch osi)

$3N-6$ stopni swobody ($3N-5$ dla cząsteczek liniowych) **oscylacji**

Jeśli x_i, y_i, z_i określają wychylenie i -tego jądra z jego ustalonego położenia równowagi w przestrzeni, to hamiltonian opisujący oscylacje ma postać:

$$H_{osc} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} + V(u_1, u_2, \dots, u_{3N}) \quad (39)$$

gdzie $u_i, i=1, \dots, 3N$ oznaczają wszystkie współrzędne kartezjańskie $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$. Masy są tak dobrane, że $m_1=m_2=m_3, m_4=m_5=m_6$ itd. $V(u_1, u_2, \dots, u_{3N})$ oznacza potencjał (hiperpowierzchnię energii potencjalnej) dla danej cząsteczki N -atomowej.

Potencjał $V(u_1, u_2, \dots, u_{3N})$ rozwijamy w szereg Taylora wokół $u_1=u_2=u_3=\dots=0$.

$$V(u_1, u_2, \dots, u_{3N}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial u_i} \right) u_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right) u_i u_j + \dots \quad (40)$$

Pierwsze pochodne są równe zero w minimum, a trzecie w przybliżeniu zaniedbujemy. Stałą V_0 wliczamy do energii elektronowej, zatem:

$$H_{osc} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} u_i u_j \quad (41)$$

V_{ij} to macierz drugich pochodnych w minimum, czyli macierz **hessjanu**.

Aby znaleźć wartości własne tego hamiltonianu wprowadza się tzw. współrzędne masowe $w_i = \sqrt{m_i} u_i$. Hamiltonian ma w tych współrzędnych postać:

$$H_{osc} = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial w_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{V_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} w_i w_j \quad (42)$$

Macierz $V_{ij}/\sqrt{m_i m_j}$, która jest symetryczna, można zdiagonalizować (przy pomocy macierzy U_{ij}) i wprowadzić tzw. **współrzędne normalne** q_i :

$$q_k = \sum_{i=1}^{3N} U_{ik} w_i \quad (43)$$

We współrzędnych normalnych hamiltonian ma postać:

$$H_{osc} = \sum_{k=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k q_k^2 \right) \quad (44)$$

gdzie λ_k to wartości własne macierzy $V_{ij}/\sqrt{m_i m_j}$. Jak widać w operatorze Hamiltona nie ma członów mieszanych dla jakichkolwiek dwóch współrzędnych normalnych.

Energie własne H_{osc} to:

$$E_{v_1, v_2, \dots} = \sum_{k=1}^{3N} \hbar \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad , \text{ gdzie } \omega_k = \sqrt{\lambda_k} \quad (45)$$

ω_k to częstość kołowa drgania normalnego.

Ruchy atomów wzdłuż współrzędnych normalnych - **drgania normalne**.

Każde drganie normalne opisuje zsynchronizowany ruch **wszystkich** atomów w cząsteczce (możliwe, że jeden lub więcej atomów nie porusza się). Wzbudzenie jednego z drgań normalnych nie powoduje wzbudzenia innego drgania normalnego.

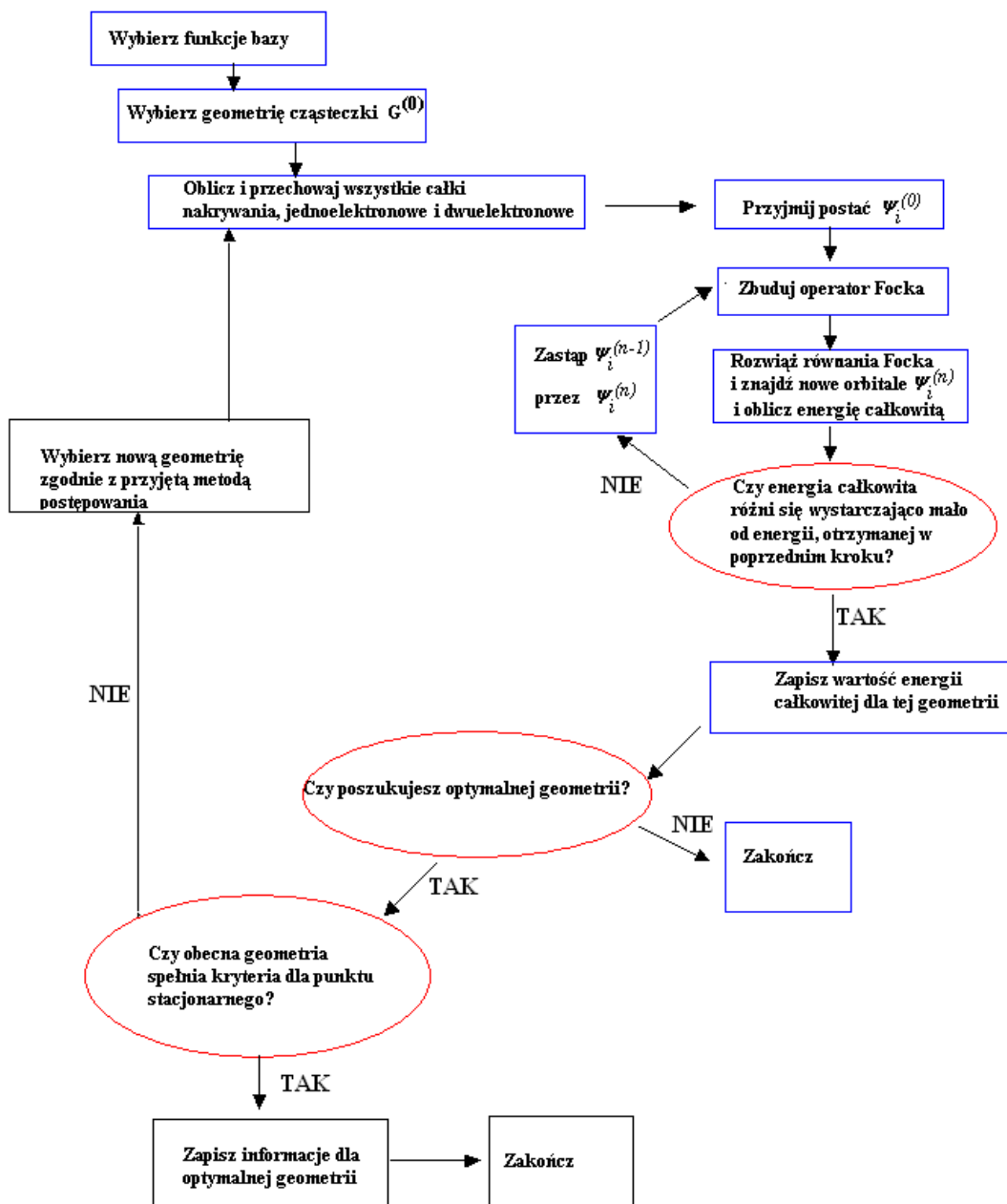
Optymalizacja geometrii cząsteczki wieloatomowej

Aby znaleźć optymalną geometrię cząsteczki (czyli geometrię odpowiadającą najniższej energii cząsteczki) należy:

1. Znaleźć **punkt stacjonarny** na hiperpowierzchni energii potencjalnej, czyli taką geometrię, dla której **gradient** energii (czyli wektor pierwszych pochodnych względem wszystkich zmiennych R_i , opisujących ustawienie jąder, $\frac{\partial E}{\partial R_i}$) jest równy zero.
2. Obliczyć macierz hessjanu, czyli macierz drugich pochodnych $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$
3. Zdiagonalizować hessjan $H_{ij}/\sqrt{m_i m_j}$
4. Obliczyć częstości drgań normalnych jako $\omega_k = \sqrt{\lambda_k}$
5. Określić charakter punktu stacjonarnego, sprawdzając znaki wartości własnych hessjanu, czyli λ_k

Optymalizacja geometrii cząsteczek.

Schemat działania programu, w którym energia obliczana jest metodą Hartree-Focka.



Punkt stacjonarny może być minimum, maksimum, punktem siodłowym.

Dla minimum $\lambda_k > 0$ dla wszystkich współrzędnych normalnych q_k , czyli wszystkie wartości własne hessjanu są dodatnie, a częstości drgań normalnych są rzeczywiste.

Dla maksimum $\lambda_k < 0$ dla wszystkich q_k , czyli wszystkie wartości własne hessjanu są ujemne, a częstości drgań normalnych są urojone.

Dla punktu siodłowego I rzędu jedna wartość własna hessjanu jest ujemna, a pozostałe dodatnie, zatem jedno drganie normalne ma częstość urojoną, a pozostałe rzeczywiste. Punkt siodłowy I rzędu odpowiada stanowi przejściowemu badanej cząsteczki (lub układu cząsteczek).

Uwaga! Program Gaussian podaje urojone częstości drgań normalnych jako liczby ujemne.