

# Chemia Fizyczna II

Część I - wstęp do Chemii Kwantowej i Spektroskopii

**Dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak, prof. uczelni**

**Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej**

**[agnieszka@ch.pw.edu.pl](mailto:agnieszka@ch.pw.edu.pl), [agnieszka.wozniak@pw.edu.pl](mailto:agnieszka.wozniak@pw.edu.pl)**

**pok. 30c Gmach Chemii**

# Chemia kwantowa

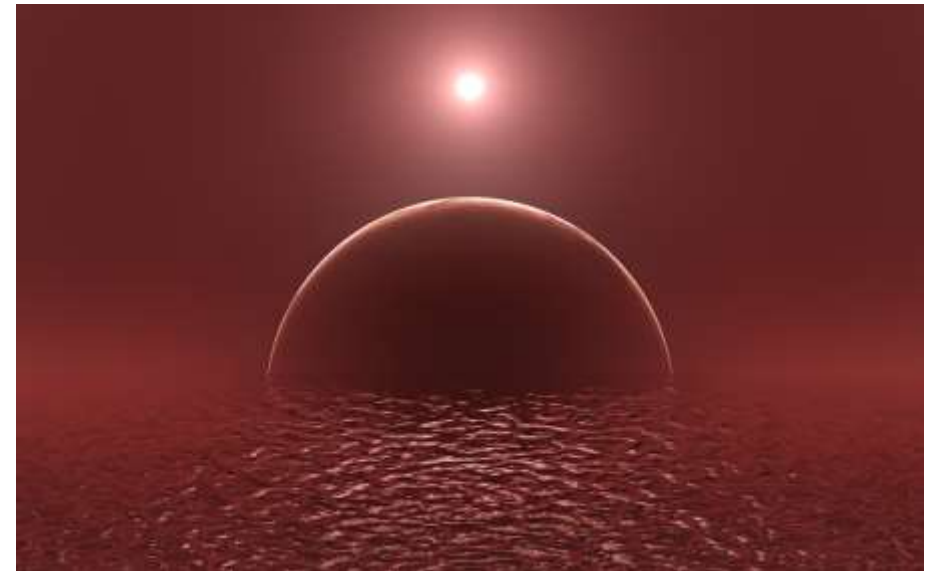
Fascynująca, odmienna rzeczywistość „mikroświata” ...

Odmienne prawa, statystyka, jednostki...

...postulaty, operatory, funkcje falowe...  
...orbitale, bazy funkcyjne...  
...spin... hartree...

równanie Schroedingera,  
zasada nieoznaczoności Heisenberga,  
zasada nierozróżnialności jednakowych cząstek,  
zakaz Pauliego ... równanie Focka...

**obcy kraj – obcy język**



<https://pixabay.com/pl/alien-planet-planety-ocean-exomoon-583719/>

**Najmłodsza dziedzina Chemii Fizycznej - ma „dopiero” ok. 120 lat i ciągle się rozwija ☺.**

Koniec XIX w...

Wszystko w fizyce  
wydawało się wyjaśnione...  
aż tu nagle...

KATASTROFA  
W NADFIOLECIE!!!

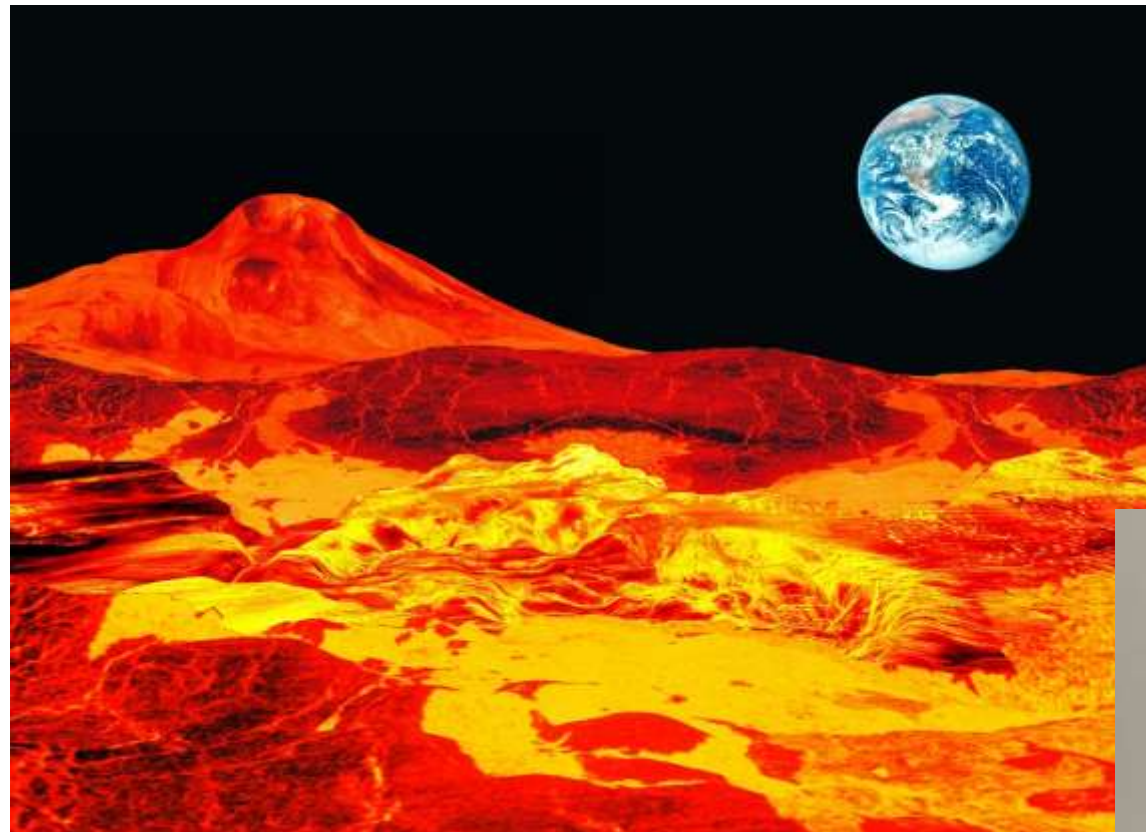
Dotychczasowa teoria  
nie zgadza się  
z obserwacjami ☹



1900 rok (Max Planck)  
kwantowanie energii

$$E = nh\nu, n = 0, 1, 2, \dots$$

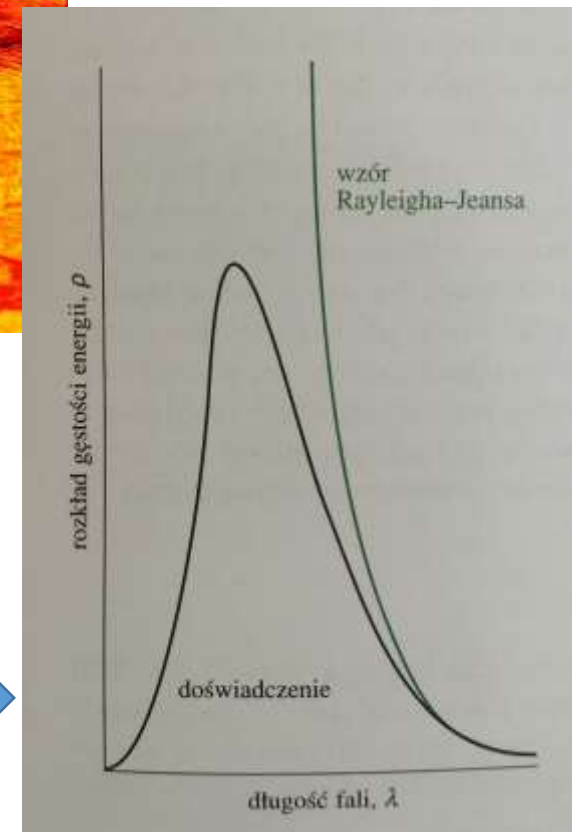
$h$  – stała Plancka



PROMIENIOWANIE  
CIAŁA DOSKONALE CZARNEGO



pewne stany nie są osiągnane  
ponieważ pochłonięta energia nie jest wystarczająca



# Zakres wykładu z chemii kwantowej

**A) Wstęp**

**B) Postulaty mechaniki kwantowej**

**C) Układy modelowe:**

1. Cząstka w pudle
2. Oscylator harmoniczny
3. Rotator sztywny
4. Atomy H, He

- Cząsteczki  $H_2^+$ ,  $H_2$
- Metody obliczeniowe



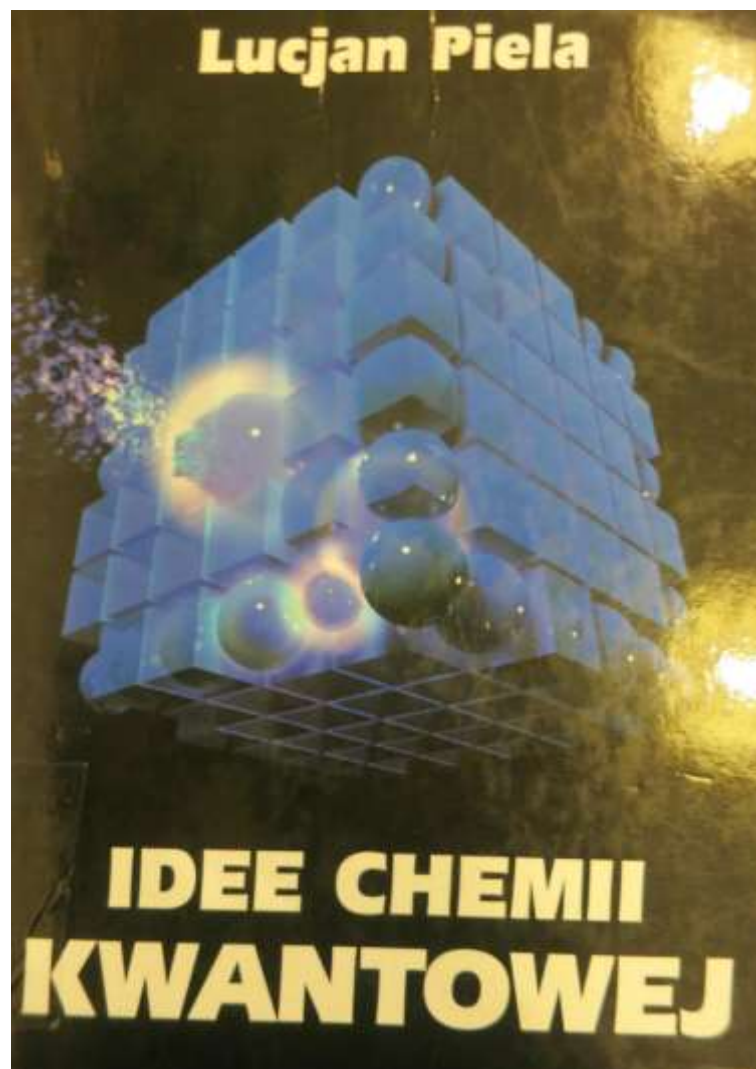
Dr inż. Krzysztof Durka (wykład, ćwiczenia oraz lab. komp.)

# Literatura...

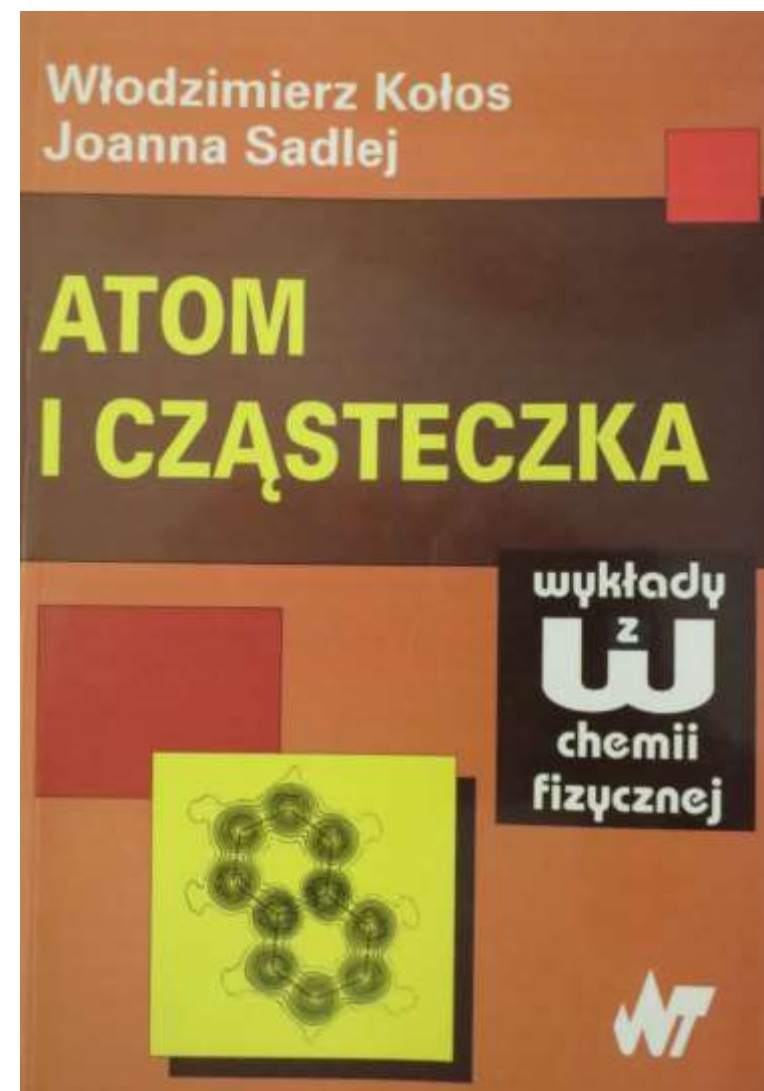
Włodzimierz Kołos,  
*Chemia Kwantowa*,  
PWN, 1978

Peter W. Atkins,  
*Chemia Fizyczna*,  
PWN, 2003

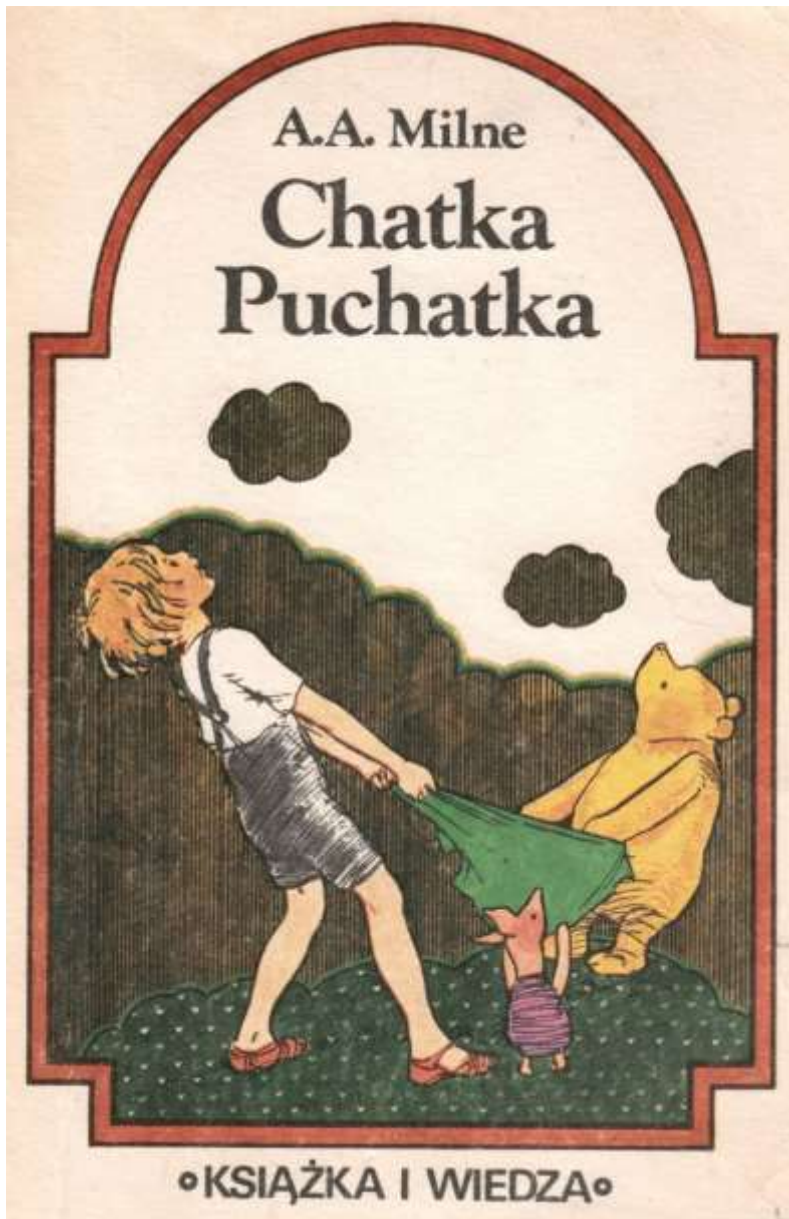
A. A. Milne,  
*Chatka Puchatka*,  
KiW, 1984



1137 stron







**Czternaście? A może piętnaście?**

*Elementy chemii kwantowej  
sposobem niematematycznym wyłożone*  
Włodzimierz Kołos, PWN, W-wa, 1984.

**TROCHĘ MATEMATYKI - NIEZBĘDNE DO ZROZUMIENIA  
OMAWIANYCH ZAGADNIENÍ**

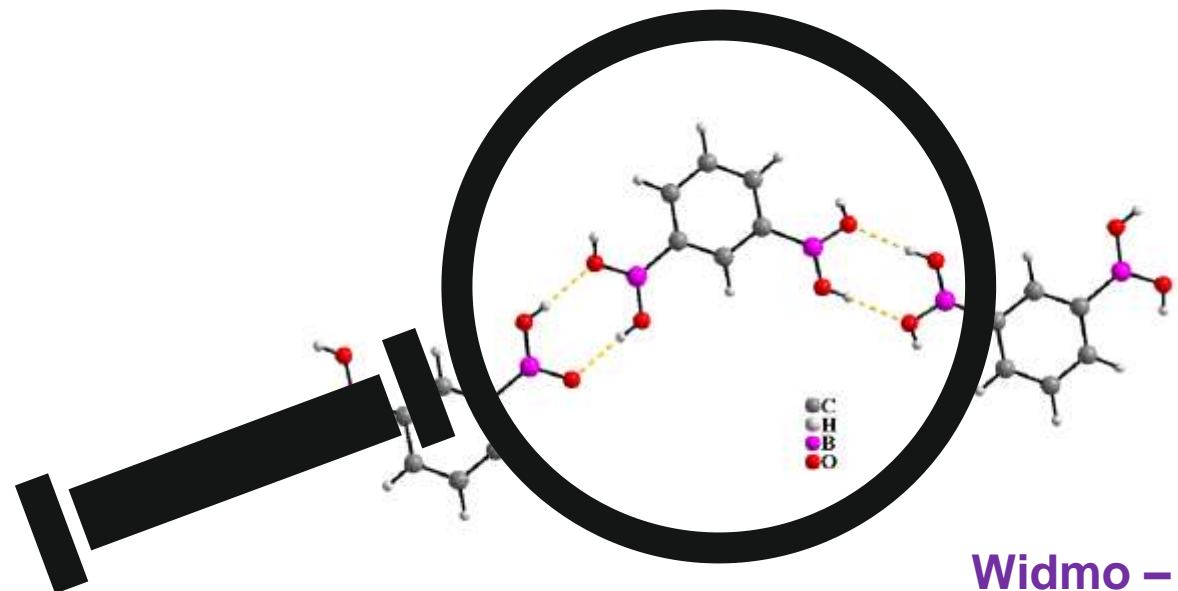


# Po co nam to?

Chemicy m.in. tworzą nowe związki chemiczne, materiały...

Większość z substancji to białe ciała stałe lub żółte oleje...

W celu określenia/potwierdzenia struktury stosuje się różne metody spektroskopowe...



Promieniowanie

Próbka

Widmo

Struktura

Widmo – zależność  
intensywności  
światła  
od długości fali



# Po co nam to?



Chemia kwantowa pozwala na:

- Zrozumienie skąd się wzięło widmo,
- Dobranie odpowiedniej metody spektroskopowej do badania danego procesu.

Wykład ze spektroskopii  
prof. Sergiusz Luliński, sem. V.

Obliczenia kwantomechaniczne pozwalają wygenerować widmo teoretyczne oraz na wyjaśnić istotę obserwowanych zjawisk.

Laboratorium komputerowe 😊.

Projektowanie nowych substancji o określonych właściwościach metodami *in silico* (w krzemie). 9

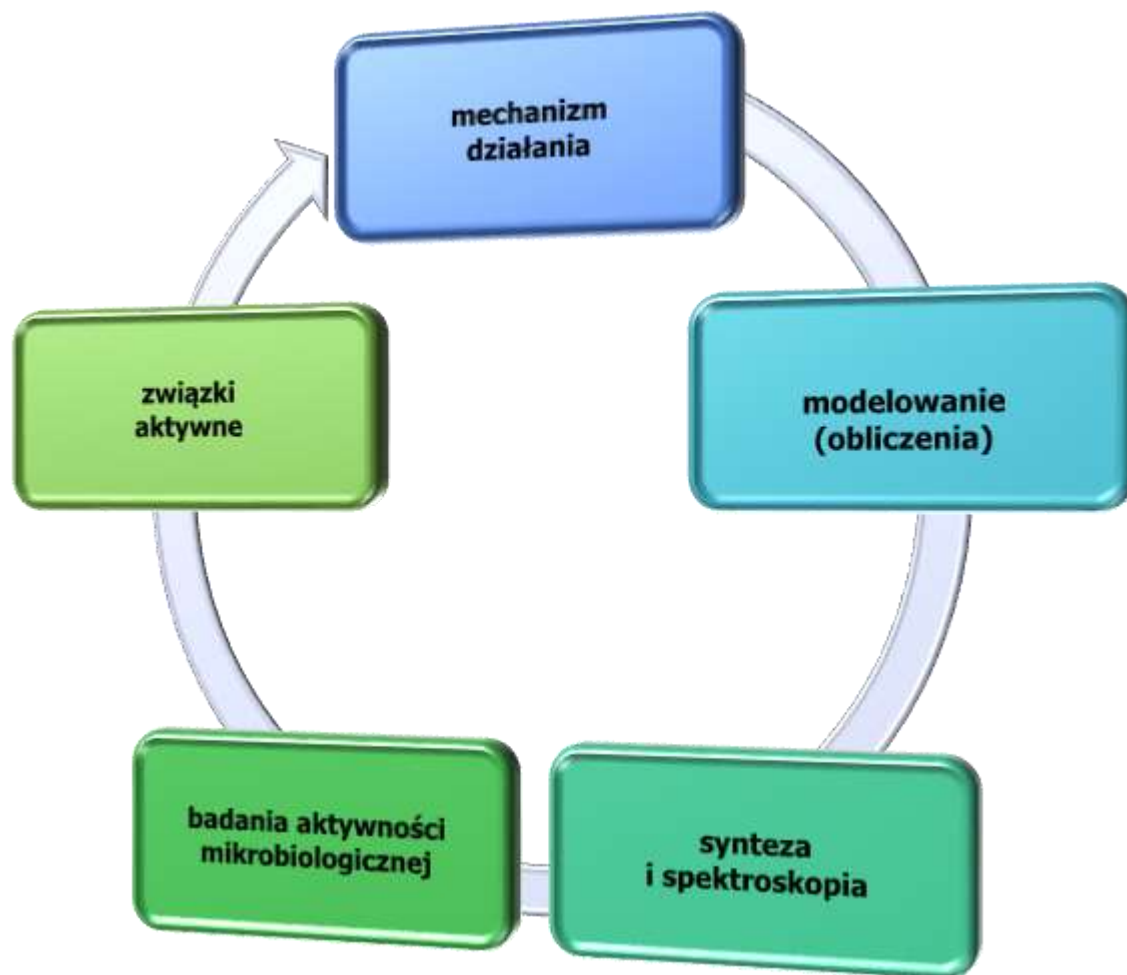
Najlepsze firmy farmaceutyczne, i my!

# Obecnie prowadzone projekty – razem 3 mln złotych



Udział Studentów  
mile widziany

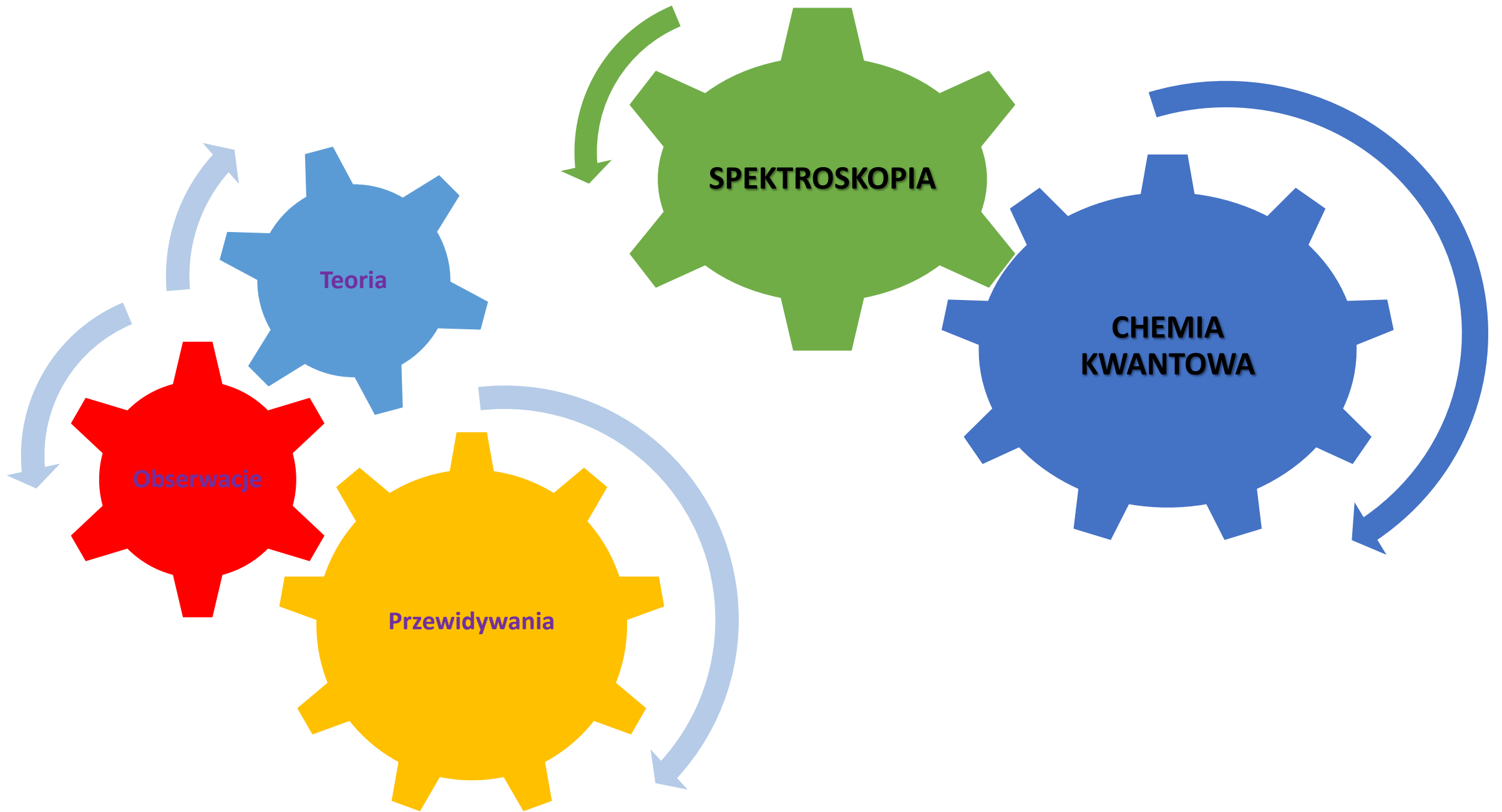
**ZAPRASZAMY!**



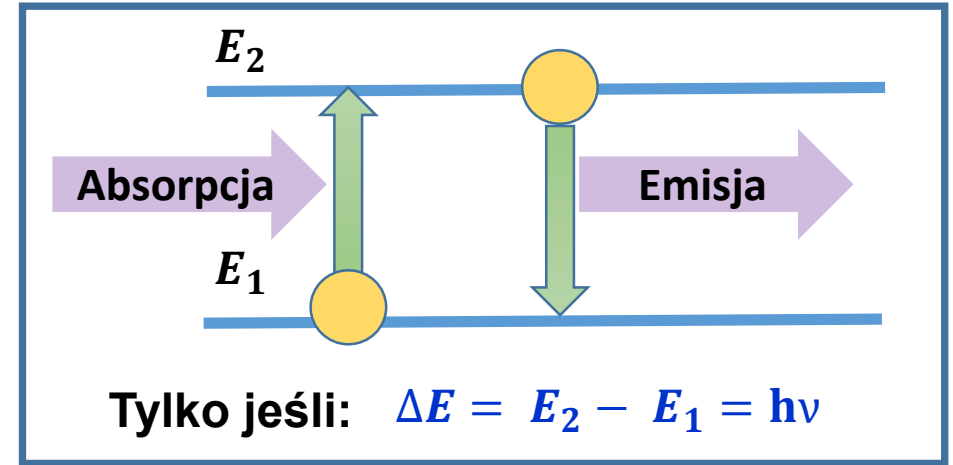
# Co można obliczać?

- Podstawowe właściwości molekuł: energia, geometria, częstości drgań, gęstość elektronowa, potencjał elektrostatyczny
- Energię oddziaływań międzycząsteczkowych
- Modelowanie reakcji chemicznych (stan przejściowy)





# Metody spektroskopowe - ogólnie



Promieniowanie elektromagnetyczne charakterystyka:

$\lambda$  – długość fali  
[m] [cm]

$\tilde{\nu}$  – liczba falowa  
[m<sup>-1</sup>] [cm<sup>-1</sup>]

$\nu$  – częstość  
[s<sup>-1</sup>] [Hz]

$E$  – energia  
 $J = \frac{kg * m^2}{s^2}$

$c$  – prędkość światła w próżni

$h$  – stała Plancka

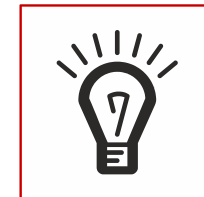
Podstawowe zależności:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$c \cong 3 * 10^8 \text{ m} * \text{s}^{-1}$$



$$h \cong 6,63 * 10^{-34} \text{ kg} * \text{m}^2 * \text{s}^{-1}$$

KWANTOWANIE (porcjowanie) ENERGII (Max Planck, 1900 r.).



Dualizm korpuskularno-falowy promieniowania  
(w niektórych doświadczeniach zachowuje się jak fala,  
w innych jak strumień cząstek).

## Hipoteza de Broglie'a (1924 r.)

Każdej poruszającej się cząstce odpowiada pewna fala  
o długości danej wzorem:

$$\frac{\text{właściwość falowa}}{\text{właściwość korpuskularna}} \rightarrow \lambda = \frac{h}{mV}$$

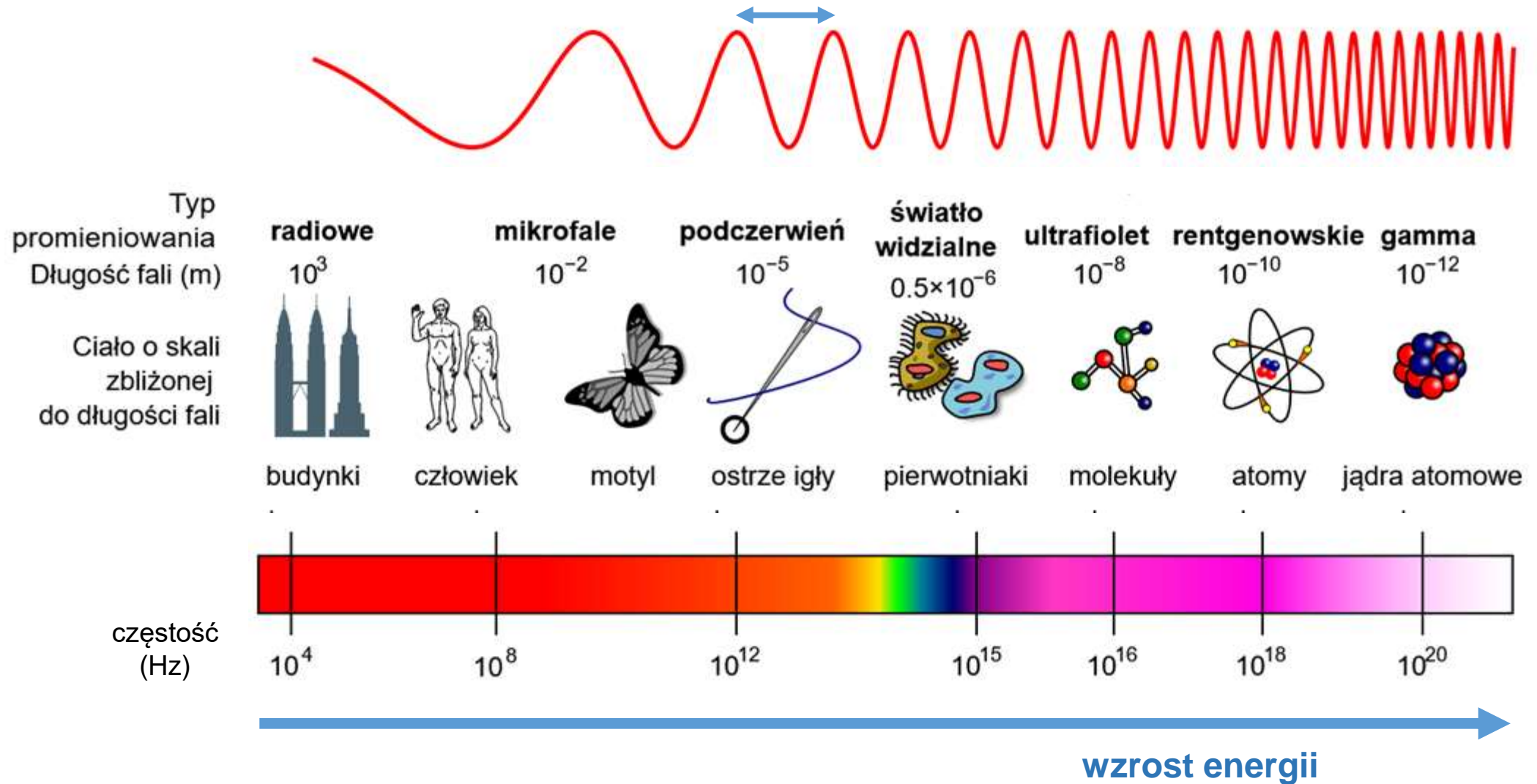
**MIKRO czy MAKRO?**

gdyby  $h = 0$  to by nie było kwantowania  $h \cong 6,63 * 10^{-34} kg * m^2 * s^{-1}$

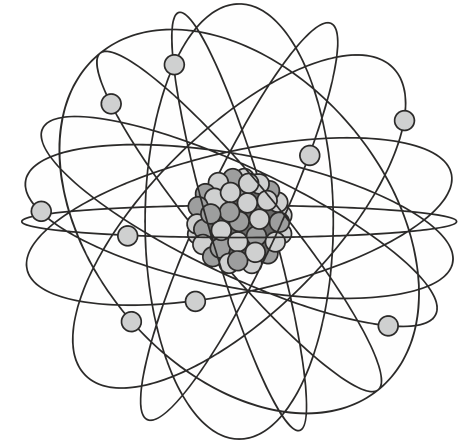
Jeśli  $m \rightarrow \infty$  zanika charakter falowy cząstek (MAKROŚWIAT 😊).



# O falach – przypomnienie



# POSTULATY MECHANIKI KWANTOWEJ



**W różnych źródłach różnie uszeregowane i różnie sformułowane  
– numeracja nie jest ważna, ważne by wiedzieć o czym mówią.**

**POSTULATÓW SIĘ NIE UDOWADNIA – WAŻNE, ŻE DOBRZE OPISUJĄ RZECZYWISTOŚĆ.**

**Pojawiły się w latach 20-tych ubiegłego stulecia...**

**i są po dzień dzisiejszy podstawową teorią zjawisk zachodzących w świecie atomów i cząsteczek.**

**Postulat, aksjomat, pewnik, dogmat...**

# Postulat I: o stanie układu kwantowego

## Co wyjaśnia?

Nasza wiedza o stanie układu kwantowego ma charakter probabilistyczny (z jakim prawdopodobieństwem?), a nie deterministyczny (gdzie?).

Patrz: zjawisko dyfrakcji elektronów.



cała informacja  
o dynamicznych właściwościach układu (np. pęd, położenie)  
zawarta jest w funkcji falowej

## POSTULAT:

**Stan układu** kwantomechanicznego (elektronu, atomu, cząsteczki) o **f** stopniach swobody opisuje **funkcja falowa**:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$$

FUNKCJA STANU

sens fizyczny?

**Prawdopodobieństwo** znalezienia układu w elemencie objętości  $d\tau$  opisuje wzór:

$$P = |\psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)|^2 d\tau = \rho d\tau$$

gdzie:  $\rho$  to gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w określonym punkcie.

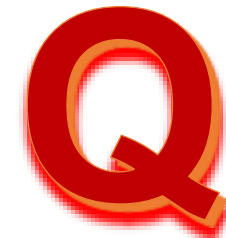
Jakie warunki musi spełniać **funkcja falowa** aby mogła opisywać układ?

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$$

1. Musi znikać w nieskończoności (elektron jest związany z jądrem, czyli prawdopodobieństwo jego znalezienia w nieskończonej odległości od jądra musi być zerowe)
2. Musi być znormalizowana (znalezienie cząstki gdziekolwiek w przestrzeni jest pewne)

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1$$

Spełnione musi być również kilka innych warunków matematycznych, które czynią z nich tzw. **funkcje klasy Q (quantum)**.





## Prosty przykład funkcji falowej

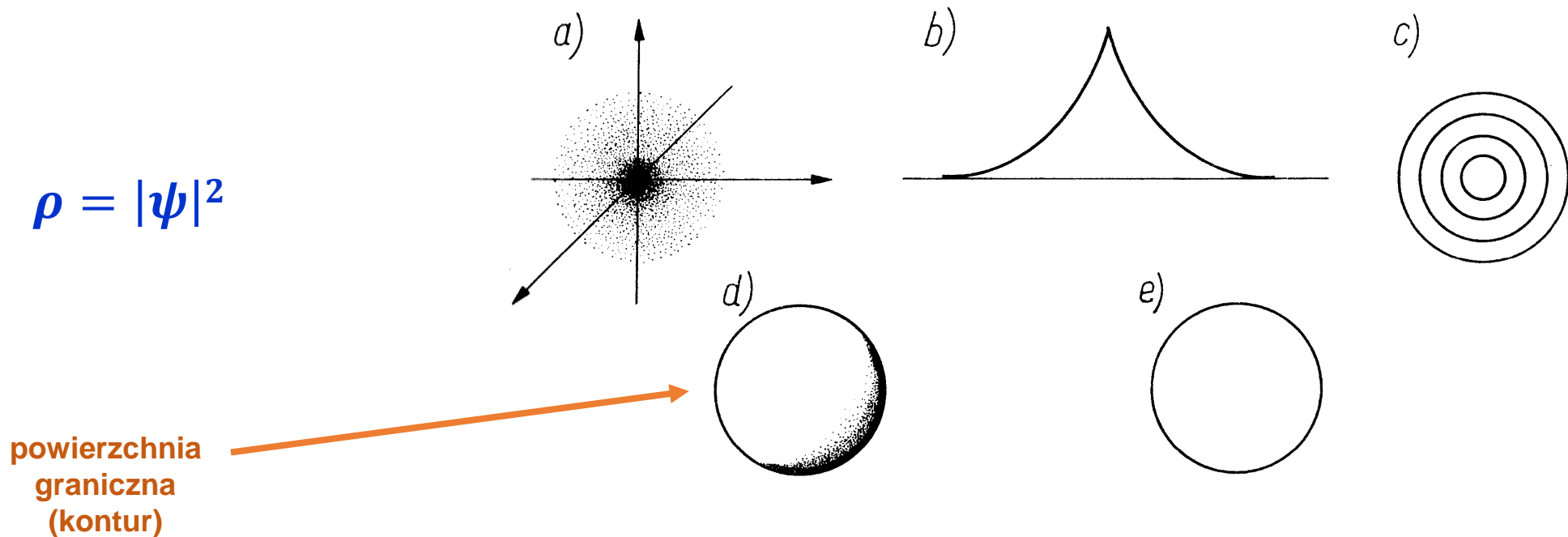
Powiedzmy, że funkcja falowa elektronu jest postaci:

$$\psi = Ne^{-r}$$

$r$  – odległość elektronu od ustalonego punktu przestrzeni (początek układu współrzędnych)

$N$  – współczynnik normalizacyjny – liczba tak dobrana, aby funkcja była znormalizowana

$$\rho = |\psi|^2$$



SPOSOBY PRZEDSTAWIANIA ROZKŁADU ŁADUNKU ELEKTRONU

**Funkcja liczbowa** – jednoznaczne przyporządkowanie **liczbie** liczby.

$$y = f(x)$$

**Funkcja działając na liczbę, daje liczbę.**

**Operator** – jednoznaczne przyporządkowanie jakiejś **funkcji** funkcji.

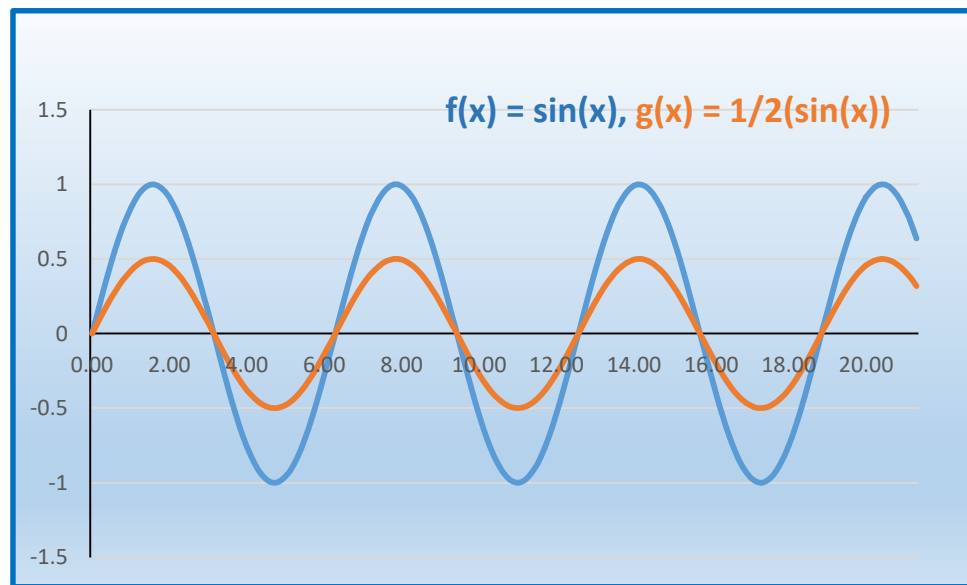
$$\hat{\alpha} f(x) = g(x)$$

**Operator działając na funkcję, daje funkcję.**

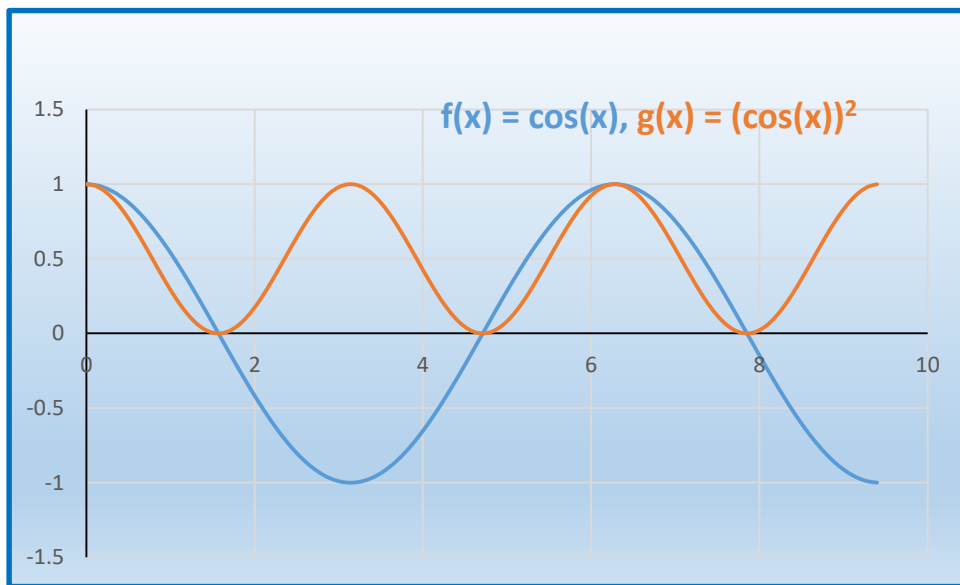
# Przykłady operatorów

$$\hat{\alpha} f(x) = g(x)$$

$\hat{\alpha}$  - operator mnożenia przez  $\frac{1}{2}$



$\hat{\alpha}$  - operator potęgowania



# SUMA

Weźmy jakieś dwa operatory:

$$\hat{\alpha} \text{ i } \hat{\beta}$$

Suma operatorów opisana jest równaniem:

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})f(x) = \hat{\alpha}f(x) + \hat{\beta}f(x)$$

Czyli:

$$\hat{\alpha} + \hat{\beta} = \hat{\beta} + \hat{\alpha}$$

**SUMA OPERATORÓW NIE ZALEŻY OD KOLEJNOŚCI**

# ILOCZYN

Weźmy jakieś dwa operatory:

$$\hat{\alpha} \text{ i } \hat{\beta}$$

Iloczyn operatorów opisany jest równaniem:

$$\hat{\alpha} \hat{\beta} f(x) = \hat{\alpha} [\hat{\beta} f(x)]$$

Czyli może być tak, że:

$$\hat{\alpha} \hat{\beta} \neq \hat{\beta} \hat{\alpha}$$

**ILOCZYN OPERATORÓW MOŻE ZALEŻEĆ OD KOLEJNOŚCI !**



Weźmy jakieś dwa operatory:

$$\hat{f} \text{ i } \hat{g}$$

Jeśli:

$$\hat{f}\hat{g}\varphi = \hat{g}\hat{f}\varphi$$

Wtedy: operatory są przemienne – **KOMUTUJĄ**

Jeśli:

$$\hat{f}\hat{g}\varphi \neq \hat{g}\hat{f}\varphi$$

Wtedy: operatory **NIE** są przemienne – **NIE KOMUTUJĄ**

RACHUNEK OPERATOROWY

# ILOCZYN

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} = 0$$



$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \neq 0$$

Jeśli działamy operatorem na jakąś funkcję....

....i w wyniku tego działania otrzymujemy **tę samą funkcję** pomnożoną przez jakąś **liczbę**:

$$\hat{\alpha} f_n(x) = a_n f_n(x)$$

to:  $f_n(x)$  nazywamy **funkcją własną** operatora  $\hat{\alpha}$  ...

...natomiast liczbę  $a_n$  nazywamy **wartością własną** operatora  $\hat{\alpha}$  .

Dla **operatorów hermitowskich** (a z takimi głównie mamy do czynienia w mechanice kwantowej)...

...wartości własne  $a_n$  są liczbami rzeczywistymi.



# Postulat II: o reprezentacji wielkości mechanicznych

## POSTULAT:

Każdej zmiennej dynamicznej  $A$  przyporządkowujemy w mechanice kwantowej pewien operator  $\hat{\alpha}$ .

Posługujemy się przy tym następującymi regułami:

- a) Jeśli zmienną dynamiczną jest współrzędna  $q_j$  (lub czas  $t$ ), to odpowiadającym jej operatorem jest  $\hat{q}_j$  (lub  $\hat{t}$ )

*Działanie: mnożenie funkcji przez  $q_j$  lub  $t$*

- b) Jeśli zmienną dynamiczną jest pęd  $p_j$  to odpowiadającym mu operatorem jest:

$$\hat{p}_j = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial q_j}$$

*Działanie: różniczkowanie funkcji względem  $q_j$   
oraz pomnożenie przez  $-i\hbar$   
( $i$ : jednostka urojona)*

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$i^2 = -1$$

Uwaga: operatory  $\hat{q}_j$  oraz  $\hat{p}_j$  nie są przemienne!

Czyli:  $\hat{q}_j \hat{p}_j \neq \hat{p}_j \hat{q}_j$

## Reguły tworzenia operatorów c.d.:

c) Jeśli zmienną dynamiczną jest wielkość **INNA** niż  $q_j$ ,  $t$  lub  $p_j$  to odpowiedni operator znajdujemy podstawiając do odpowiedniego wzoru te wielkości ( $q_j$ ,  $t$  i  $p_j$ ), a następnie zastępując je odpowiednimi operatorami.

**Przykład:** energia kinetyczna  $T$  i jej operator  $\hat{T}$

$$T = \frac{mV^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{bo: } V = \frac{p}{m} \quad \text{zamieniamy na operatory: } \hat{T} = \frac{(\hat{p}_j)^2}{2m} \quad \text{znany operator pędu: } \hat{p}_j = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial q_j}$$

$$\text{podstawiamy: } \hat{T} = -\frac{1}{2m} i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} \quad \text{dla jednej współrzędnej (x): } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Uwaga na przemienność operatorów – jeśli jakieś operatory nie są przemienne, to należy podstawiać tak, aby uzyskany operator był hermitowski.

## Przykłady – sprawdzić czy operatory komutują

Jeśli operatory komutują (są przemienne), to spełnione jest równanie:

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \varphi = \hat{f} (\hat{g} \varphi) - \hat{g} (\hat{f} \varphi); \quad \{\hat{f}, \hat{g}\} = 0$$

Operatory:  $\hat{f} = x$  oraz  $\hat{g} = \frac{d}{dx}$

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \varphi = \left\{ x, \frac{d}{dx} \right\} \varphi = x \left( \frac{d\varphi}{dx} \right) - \frac{d}{dx} (x \varphi) = x \frac{d\varphi}{dx} - \varphi - x \frac{d\varphi}{dx} = -\varphi \rightarrow \left\{ x, \frac{d}{dx} \right\} = -1$$

NIE KOMUTUJĄ

Operatory:  $\hat{f} = C$  oraz  $\hat{g} = \frac{d^2}{dx^2}$

$$(f(x) \cdot g(x))' = f(x)' g(x) + f(x) g(x)'$$

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \varphi = \left\{ C, \frac{d^2}{dx^2} \right\} \varphi = C \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} (C\varphi) = C \frac{d^2\varphi}{dx^2} - C \frac{d^2\varphi}{dx^2} = 0 \rightarrow \text{KOMUTUJĄ}$$



# Przykład – czy można jednocześnie określić pęd i położenie?

Można, jeśli odpowiednie operatory komutują.

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \varphi = \hat{f} (\hat{g} \varphi) - \hat{g} (\hat{f} \varphi); \quad \{\hat{f}, \hat{g}\} = 0$$

Operatory:  $\hat{x} = x$     $\hat{p}_x = -i \hbar \frac{d}{dx}$

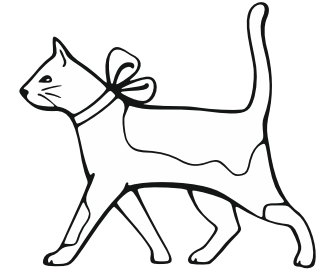
$$(f(x) \cdot g(x))' = f(x)' g(x) + f(x) g(x)'$$

$$\{\hat{x}, \hat{p}_x\} \varphi = x \left( -i \hbar \frac{d\varphi}{dx} \right) + i \hbar \frac{d}{dx} (x\varphi) = -i \hbar x \frac{d\varphi}{dx} + i \hbar \varphi + i \hbar x \frac{d\varphi}{dx} = i \hbar \varphi$$

$$\{\hat{x}, \hat{p}_x\} = i \hbar \quad \longrightarrow \quad \text{NIE MOŻNA}$$

**Operatory pędu i położenia nie komutują.**

# Postulat III: o ewolucji w czasie stanu układu



Zmiana funkcji falowej **w czasie** określona jest równaniem:

$$\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

**Równanie Schroedingera zależne od czasu.**

---

Dla stanu stacjonarnego (**niezależnego od czasu**):

$$\hat{H}\psi(x) = E_n \psi_n(x) \quad n = 1, 2, \dots \infty$$

**Równanie Schroedingera niezależne od czasu.**

Tzw. równanie własne operatora  $\hat{H}$   
funkcje  $\psi_n$  są funkcjami własnymi operatora  $\hat{H}$  czyli  $E_n$  są liczbami rzeczywistymi.

$E_n$  określają dozwolone wartości energii cząstki.



# Postulat IV: o interpretacji wyników pomiarów w mikroświecie

Weźmy zmienną dynamiczną  $A$ , której odpowiada operator  $\hat{a}$  z funkcją własną  $\psi_n$  i wartością własną  $a_n$ ...

$$\hat{a} \psi_n = a_n \psi_n$$

## POSTULAT:

Wynikiem pomiaru zmiennej  $A$  może być tylko wartość własna odpowiadającego jej operatora  $\hat{a}$  ( $a_n$ ).

## Co z tego wynika?

1. Operator  $\hat{a}$  musi być hermitowski – bo wynikiem pomiaru  $a_n$  musi być liczba rzeczywista.
2. Jeśli mamy dwie wielkości  $A$  i  $B$  i ich operatory ( $\hat{a}$  i  $\hat{b}$ ) są **przemienne** to mają te same funkcje własne ( $\psi_n$ ), i wielkości te mogą mieć **jednocześnie** ściśle określone wartości ( $a_n, b_n$ ).  
Obie wielkości **można** zatem **jednocześnie** dokładnie zmierzyć.
3. Jeśli mamy dwie wielkości  $A$  i  $G$  i ich operatory ( $\hat{a}$  i  $\hat{g}$ ) **nie są przemienne** to mają różne funkcje własne ( $\psi_n, \varphi_n$ ), i wielkości te **nie mają jednocześnie** ściśle określonych wartości ( $a_n, g_n$ ).  
**Można zmierzyć tylko wartość dla stanu, w którym znajduje się układ.**  
Jeśli układ znajduje się w stanie opisanym funkcją  $\psi_n$  to można ściśle określić tylko  $a_n$ .

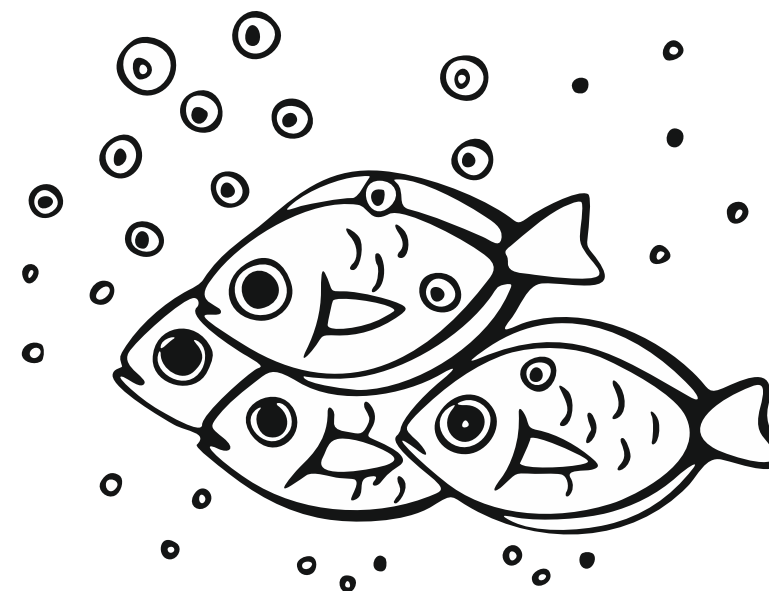
# Zasada nieoznaczoności Heisenberga



**Gdzie jest cząstka (położenie  $x$ )?  
Jak się porusza (pęd  $p$ )?**

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

**Pęd i położenie w mikroświecie  
z NATURY RZECZY nie mogą być jednocześnie,  
jednoznacznie określone.**



# Postulat IV: o interpretacji wyników pomiarów w mikroświecie

## POSTULAT O WARTOŚCI ŚREDNIEJ:

Weźmy zmienną dynamiczną  $A$ , której odpowiada operator  $\hat{\alpha}$  z funkcją własną  $\psi_n$  i wartością własną  $a_n$ ...

$$\hat{\alpha} \psi_n = a_n \psi_n$$



Jeśli układ znajduje się w stanie  $\psi_n$  to w wyniku pomiaru otrzymany wartość  $a_n$ .

Jeśli natomiast układ znajduje się w innym stanie (np. opisanym funkcją  $\varphi$ , która **nie jest funkcją własną operatora  $\hat{\alpha}$** ) to pomiar zmiennej  $A$  może dać w wyniku **z określonym prawdopodobieństwem** różne wartości własne  $a_n$ .

Jeśli przeprowadzimy wiele takich pomiarów, to możemy wyznaczyć **średnią wartość zmiennej  $A$  ( $\bar{a}$ )** w stanie opisywanym funkcją  $\varphi$ .

$$\bar{a} = \int \varphi * \hat{\alpha} \varphi d\tau$$

$$\bar{a} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i$$

$N$  – liczba pomiarów

# Postulat V: o wprowadzeniu pojęcia spinu w mechanice nierelatywistycznej

**Cząstka elementarna ma wewnętrzny moment pędu zwany spinem.**

**Spinowa liczba kwantowa  $s$  przyjmuje liczby całkowite lub połówkowe w zależności od rodzaju cząstki.**

**Fermiony (np. elektrony, neutrony, protony) mają liczby spinowe połówkowe, natomiast bozony (np. fotony, deuterony) mają liczby spinowe całkowite.**

**Cząstki te mają więc dodatkową współrzędną – współrzędną spinową.**

# Postulat VI: o symetrii funkcji falowej, o nierozróżnialności jednakowych cząstek

**Identyczne cząstki są nierozróżnialne.**

**Jeśli są to dwa fermiony jednakowego rodzaju, to funkcja falowa musi być antysymetryczna (zmieniać znak przy zamianie współrzędnych).**

**Gęstość prawdopodobieństwa zastania dwóch jednakowych fermionów w jednym miejscu i z jednakową współrzędną spinową jest równa 0.**

**Zakaz Pauliego.**

**Dziękuję za uwagę 😊**