

Chemia Fizyczna II

Część I - wstęp do Chemii Kwantowej i Spektroskopii

Wykład 2

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

Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

agnieszka@ch.pw.edu.pl, agnieszka.wozniak@pw.edu.pl,

pok. 30c Gmach Chemii

Zakres wykładu z chemii kwantowej

A) Wstęp

W1

B) Postulaty mechaniki kwantowej

C) Układy modelowe:

W2

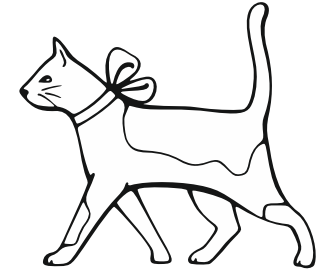
1. Cząstka w pudle
2. Oscylator harmoniczny
3. Rotator sztywny
4. Atomy H, He

- Cząsteczki H_2^+ , H_2
- Metody obliczeniowe



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

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**):

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

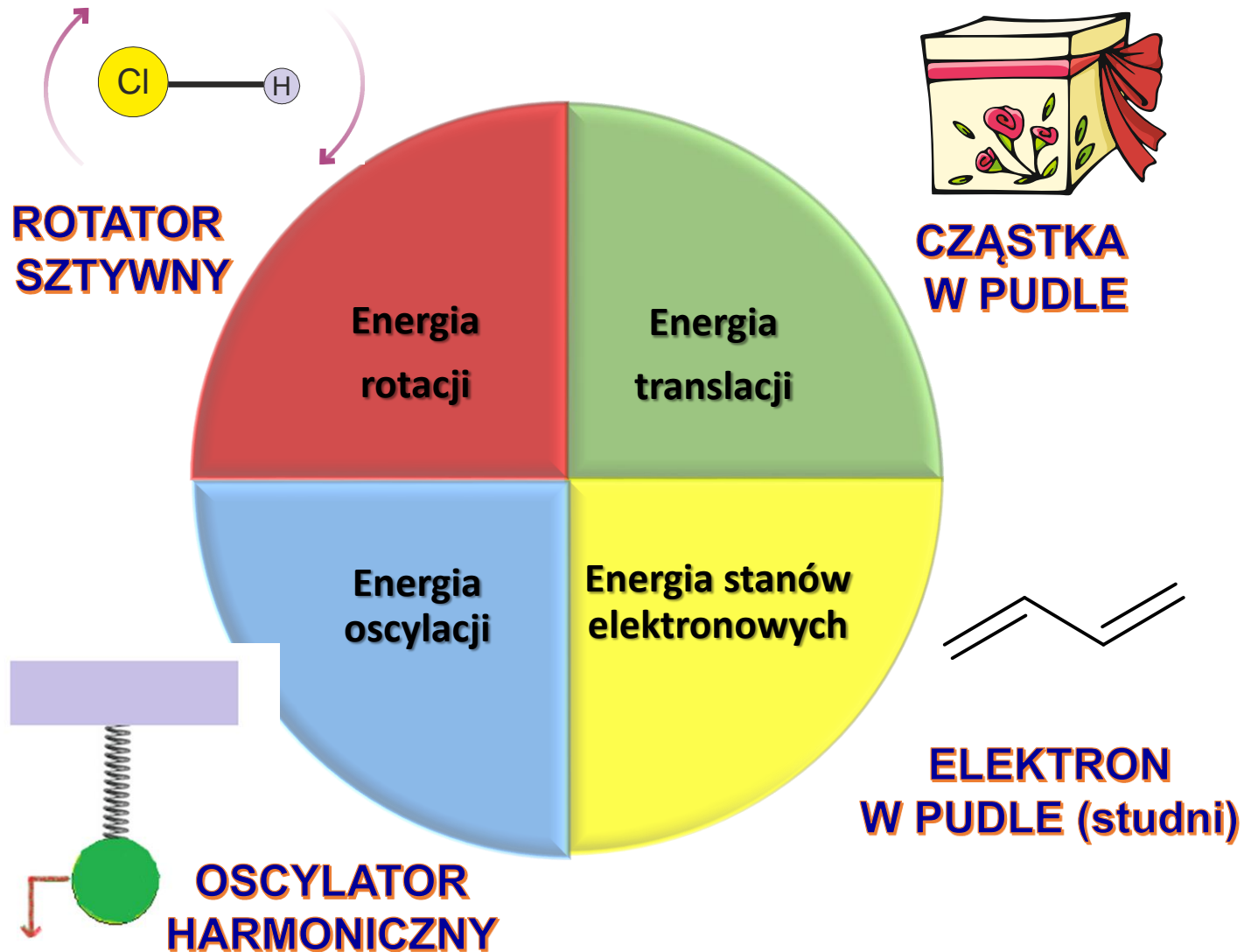
Równanie Schroedingera niezależne od czasu.

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

E_n określają dozwolone wartości energii cząstki.



Energia układu molekularnego – składniki i modele



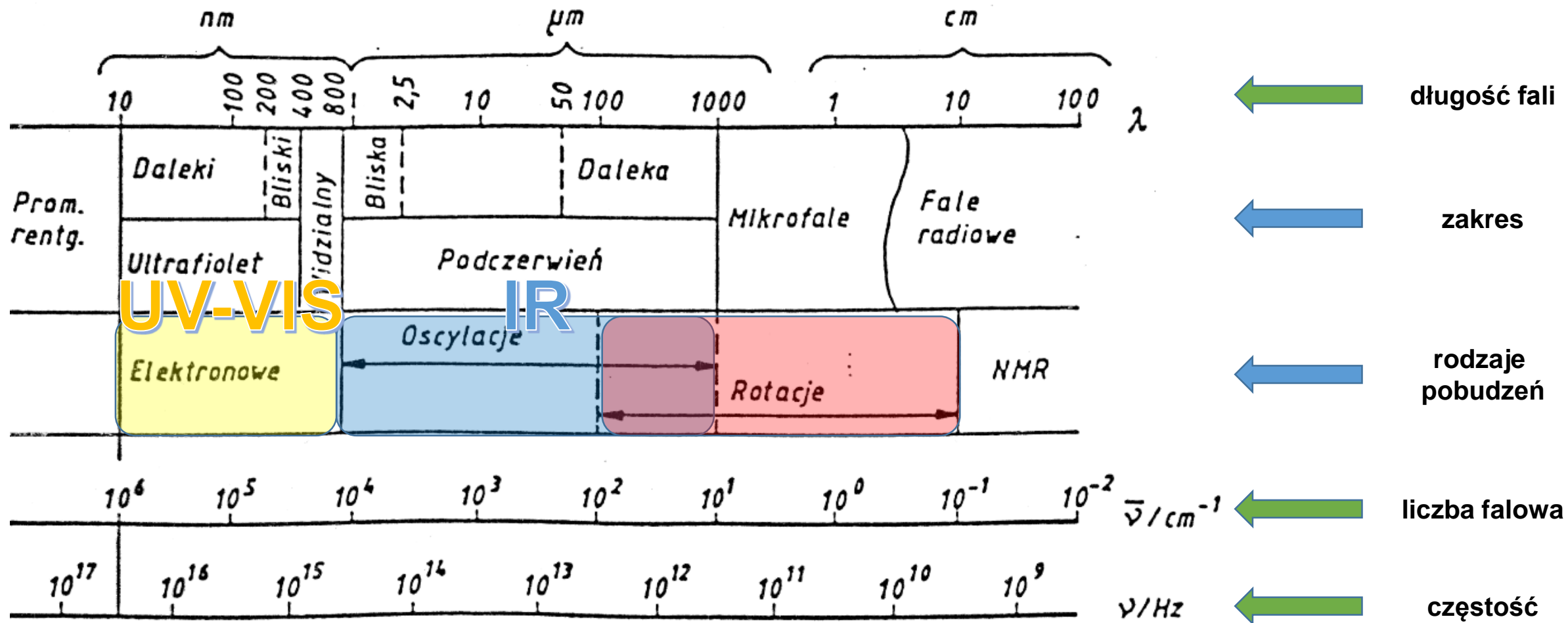
Każdy z tych składników rozpatrujemy oddzielnie, przyjmując **WYGODNY** model.

Ścisłe rozwiązania.

Energia translacji (ruchu) nie jest istotna spektroskopowo.

Pozostałe składniki **SĄ ISTOTNE SPEKTROSKOPOWO**

Składniki energii układu, a promieniowanie elektromagnetyczne i metody spektroskopowe



wzrost energii

Jak przewidzieć położenie sygnału w widmie?

ALGORYTM
POSTĘPOWANIA
W KAŻDYM
MODELU

1. Określamy układ molekularny
(np. elektron w ruchu, cząsteczka ulegająca drganiom, rotacji itp.),
2. Dla danego układu przyjmujemy pewien model, którym chcemy układ opisać,
3. Formułujemy równanie Schroedingera i rozwiązujemy je,
otrzymując rozwiązania poprawne matematycznie,
4. Sprawdzamy, czy otrzymane rozwiązania mają sens fizyczny,
wybieramy właściwe rozwiązania,
5. Otrzymujemy zbiór funkcji własnych i wartości własnych
(diagram poziomów energetycznych),
6. Określamy, które przejścia są dozwolone, a które zabronione,
7. Przewidujemy położenie sygnału w widmie (energia, długość fali).



[Obraz [GimpWorkshop](#) z [Pixabay](#)]

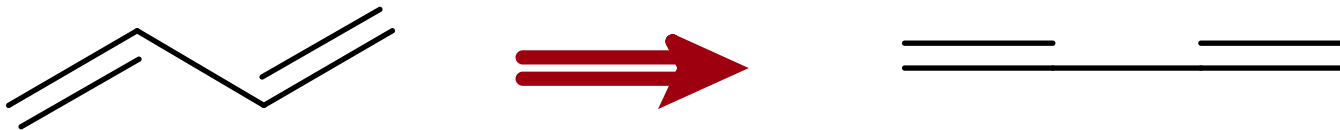
SZKLANA KULA?
CHEMIA KWANTOWA!

Cząstka w pudle (studni) potencjału



Najprostszy model – dobrze opisuje np. elektrony zdelokalizowane w węglowodorach o sprzężonym układzie wiązań (**energia stanów elektronowych**).

BUTADIEN



ZAŁOŻENIA:

Przyjmujemy, że cząstka jest liniowa.

Elektrony poruszają się w określonym obszarze i nie mogą go opuścić.

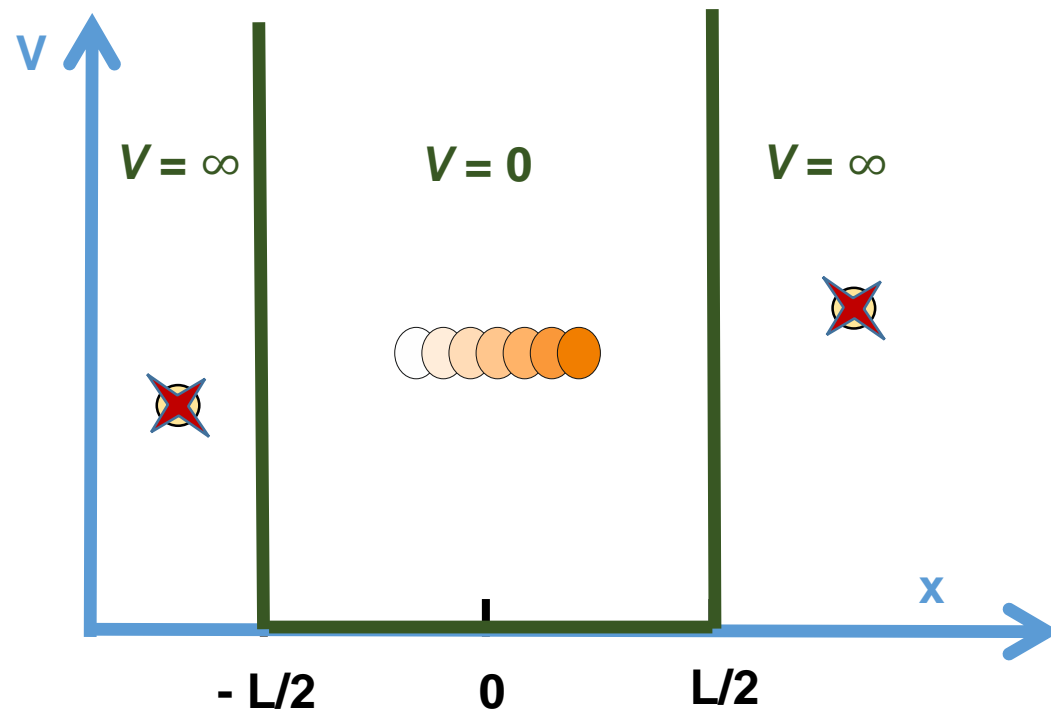
Przyjmujemy, że nie ma oddziaływań między elektronami.

Ograniczamy się do wymiaru „x” (dla uproszczenia) czyli mamy studnię zamiast pudła.

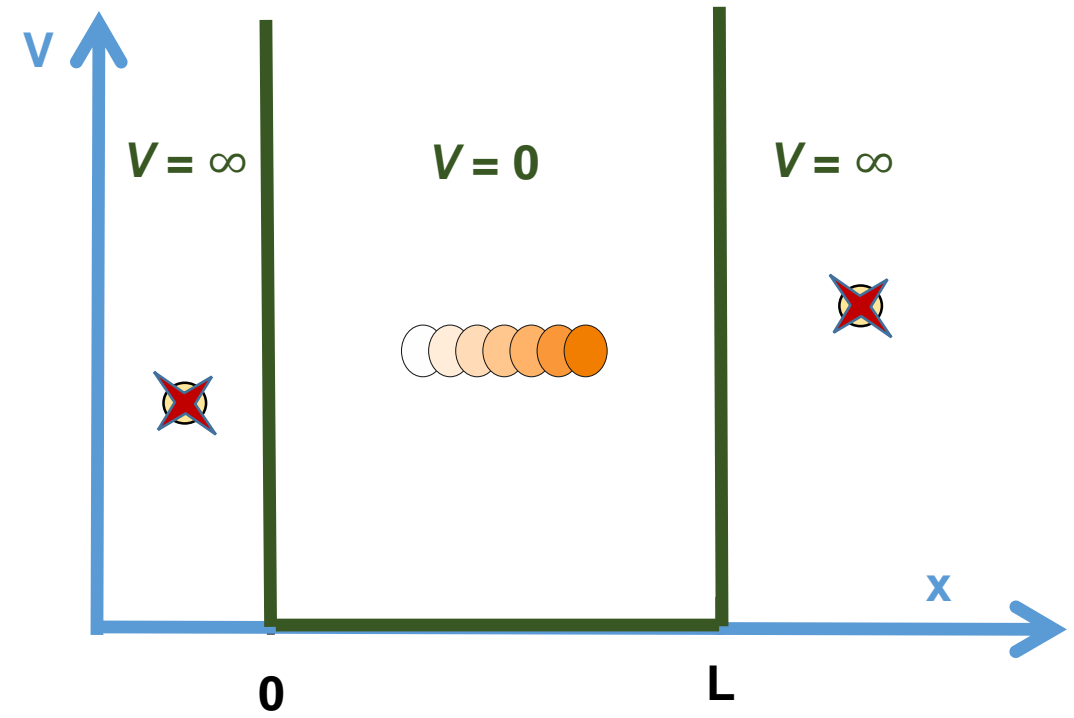
Wykres energii potencjalnej – cząstka w studni

Elektrony poruszają się w określonym obszarze i nie mogą go opuścić

Ograniczamy się do wymiaru x (dla uproszczenia).



Studnia symetryczna $(-L/2, L/2)$



Studnia niesymetryczna $(0, L)$

Ścisłe rozwiązania – studnia niesymetryczna

n – liczba kwantowa ☺

czego szukamy?

$$\widehat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad \widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}$$

tylko en. kinetyczna
bo $V = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\psi(x) = A \sin K_n x + B \cos K_n x \quad K_n^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$$

Na lewej ścianie studni:

$$\psi(0) = 0$$

bo funkcja
musi być ciągła

$$\psi(0) = A \sin K_n 0 + B \cos K_n 0 = 0; \quad \sin 0 = 0, \text{ a } \cos 0 = 1$$

$$\psi(0) = B \cos K_n 0 = 0 \quad \text{wtedy, gdy: } B = 0$$

stąd: $\psi(x) = A \sin K_n x$

Na prawej ścianie studni:

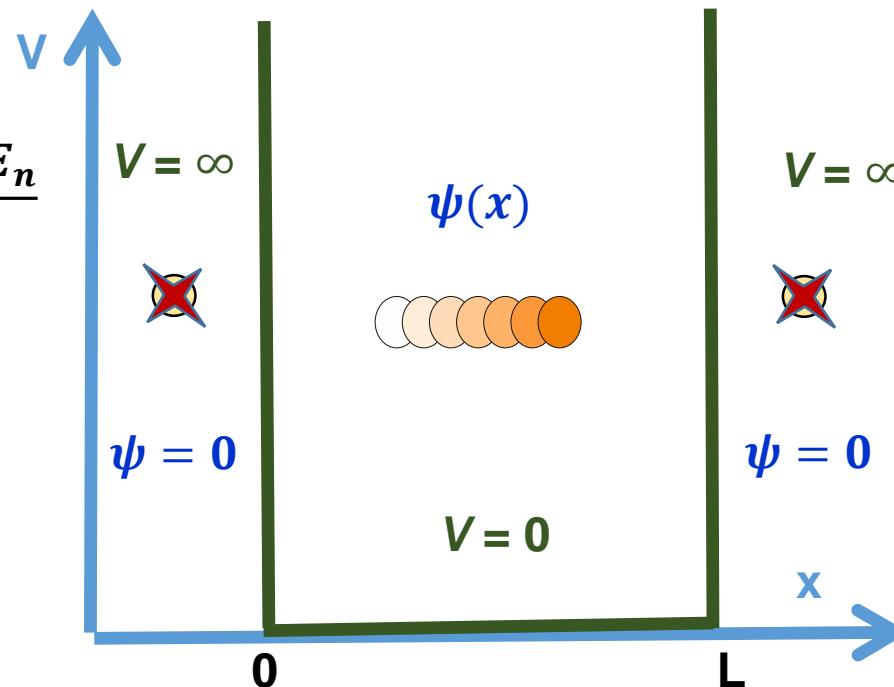
$$\psi(L) = 0 \quad \psi(L) = A \sin K_n L = 0$$

Gdyby $A = 0$, wtedy funkcja by była równa 0 dla wszystkich x (czyli cząstki nie byłoby w studni!)

Dlatego $K_n L$ musi być dobrane tak, aby: $\sin K_n L = 0$ co jest spełnione gdy: $K_n L = n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 $n \neq 0$

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad E_n = \frac{K_n^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Bo K_n nie może być równe 0.



Ścisłe rozwiązania – studnia niesymetryczna

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

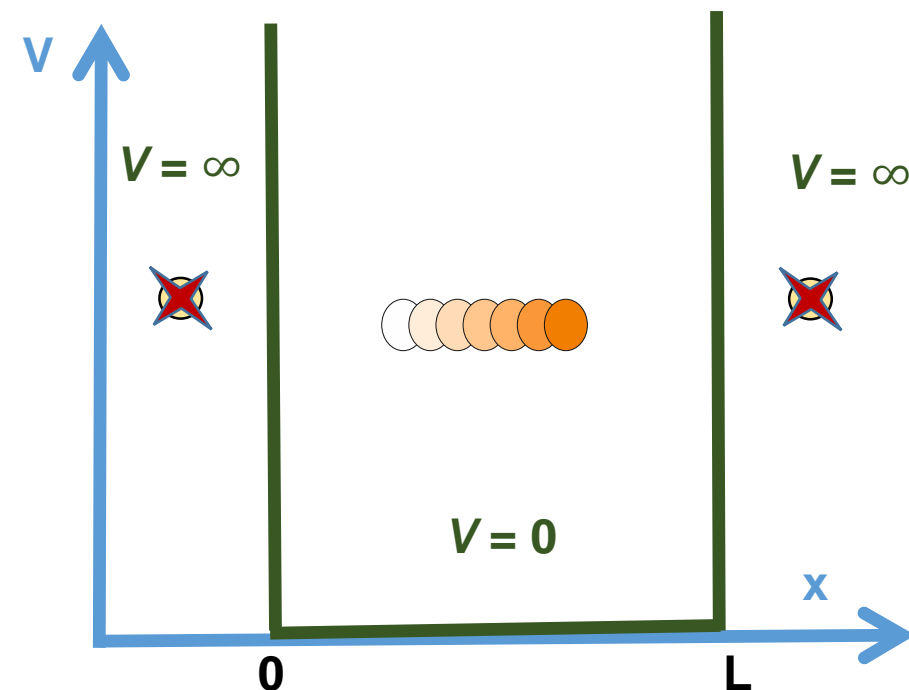
A – stała normalizacyjna – znajdziemy ją:

$$\int_0^L \psi^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = A^2 \frac{1}{2} L = 1 \quad \text{czyli:} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

co daje: $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$

Wykorzystano wzór:

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4a} \sin 2ax + const$$



Dla studni symetrycznej $(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2})$ funkcje:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi}{L} x \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad n = 2, 4, 6 \dots$$

Poziomy energii i funkcje falowe – cząstka w studni

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

RÓŻNE
odległości

ZERO NIE!

$n = 3$

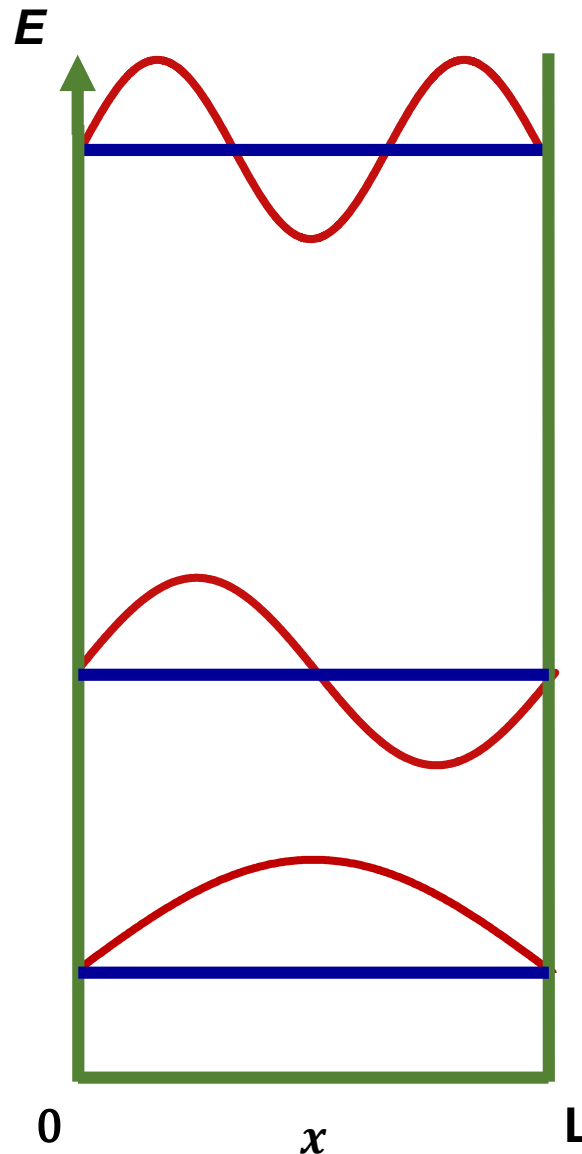
$$E_3 = \frac{9h^2}{8mL^2}$$

$n = 2$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8mL^2}$$

$n = 1$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

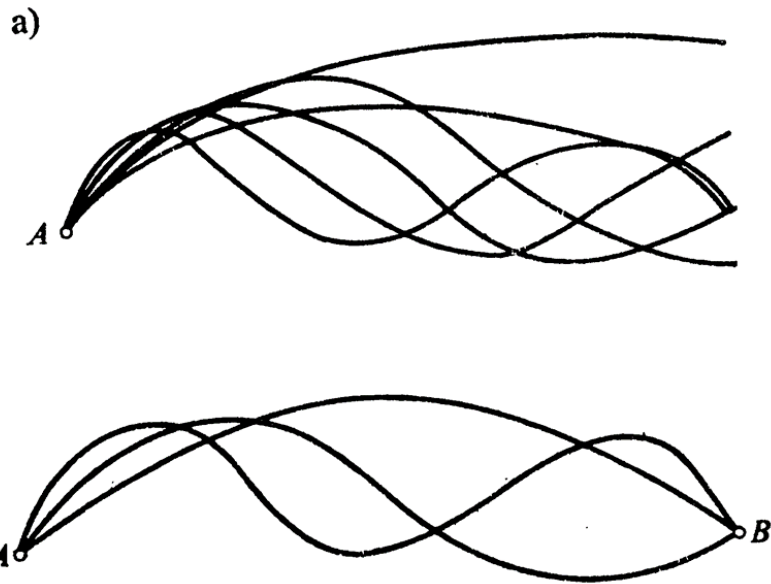


$$\Psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi}{L} x$$

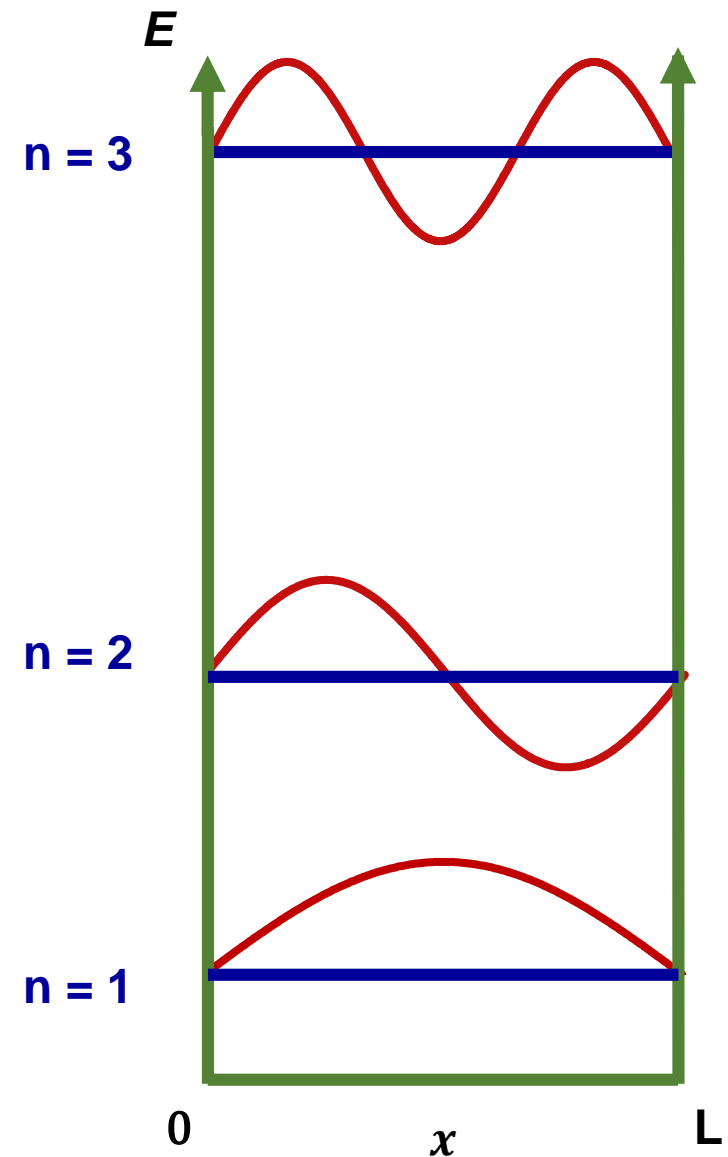
$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{L} x$$

Cząstka w studni – porównanie z drganiami struny



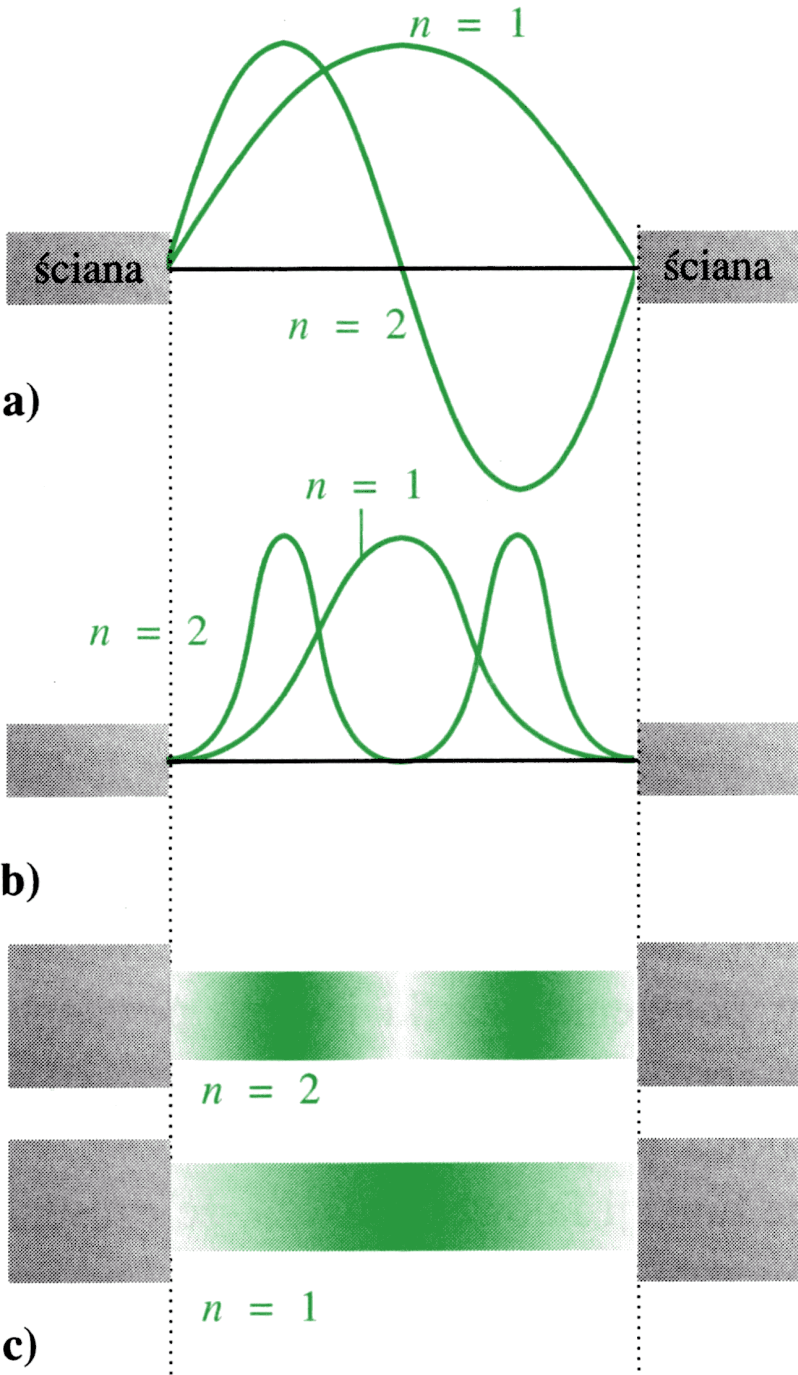
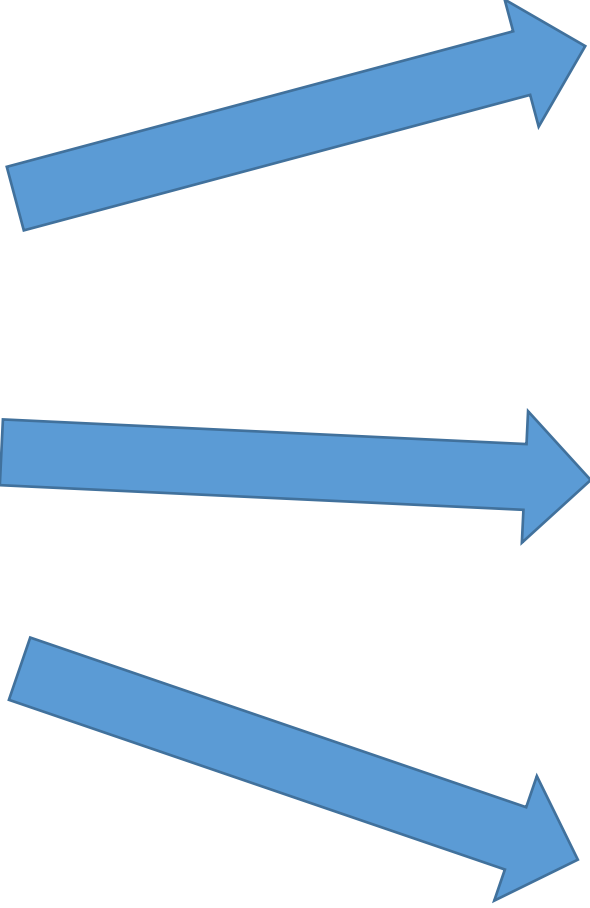
Rys. 1.3. Drgania struny: a) umocowanej w punkcie A , b) umocowanej w punktach A i B <https://www.youtube.com/watch?v=WAFvkeAOxEE>



Rozkłady prawdopodobieństwa - cząstka w studni

FUNKCJE FALOWE

GĘSTOŚĆ PRAWDOPODOBIEŃSTWA



Obsadzenie poziomów energetycznych

Rozpatrzmy dwa najniższe poziomy 1 i 2.

Ze wzoru Boltzmannna:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

k_B – stała Boltzmannna = $1,36 \cdot 10^{-23}$ J/K
 T – temperatura [K]

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (2^2 - 1^2) = \frac{3h^2}{8mL^2} = 1,73 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

1042 kJ/mol

**DUŻE
RÓŻNICE
MIĘDZY
POZIOMAMI**

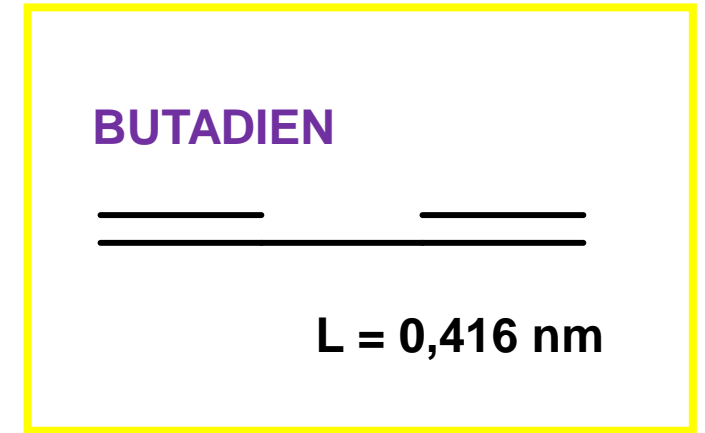
W temperaturze 300 K.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-418} \cong 0$$

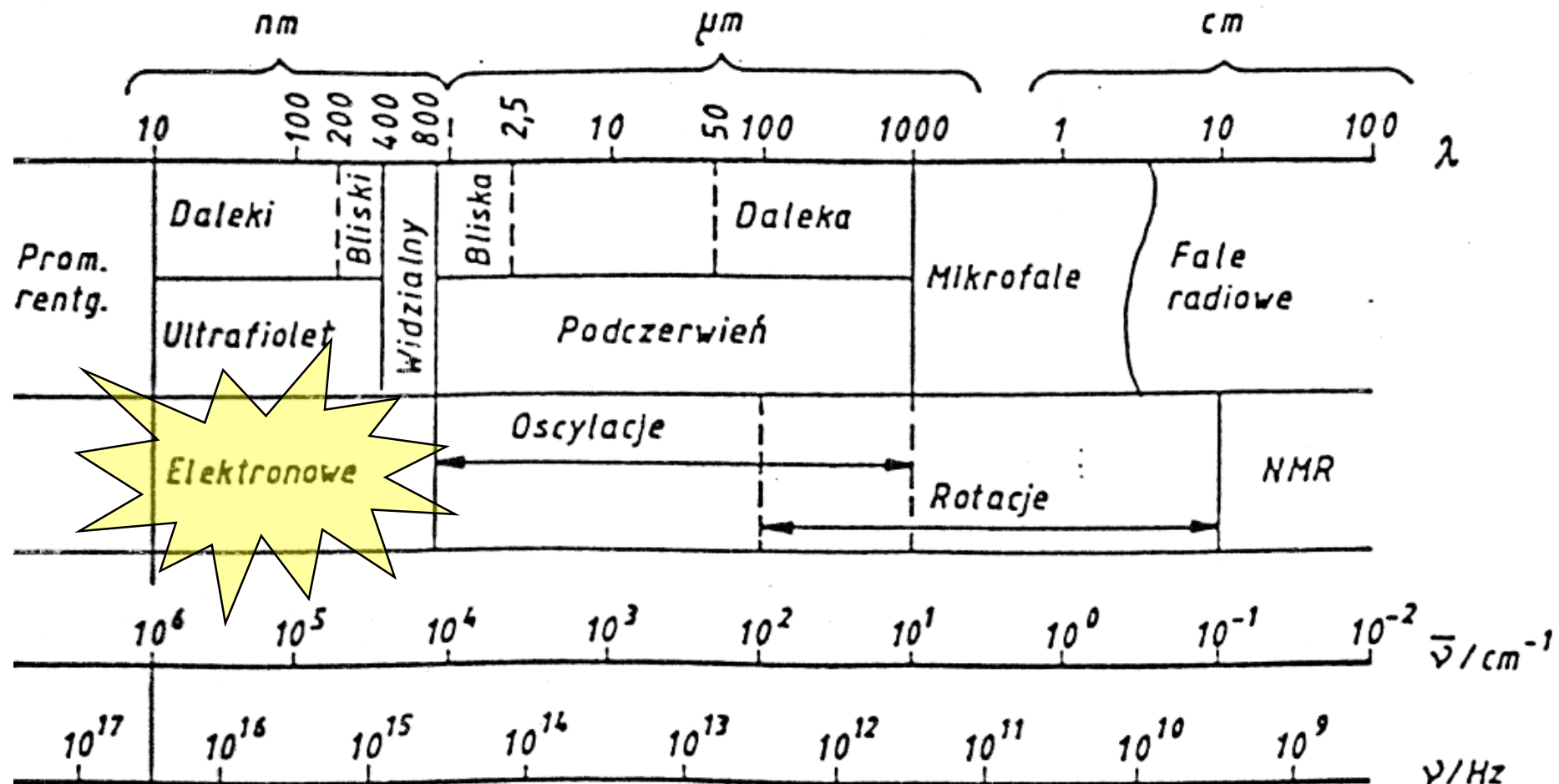
**PRAWIE
ZERO**

wysoka energia
pobudzenia
mała
długość fali

Czyli dla stanów elektronowych mamy obsadzone najniższe poziomy.



Zakresy promieniowania elektromagnetycznego



wzrost energii

Które przejścia są dozwolone?



Warunek konieczny:

Musi być dostarczony kwant promieniowania, który „pasuje”: $\Delta E = E_j - E_i = h\nu$

Czy wystarczający? **NIE – TO BYŁOBY ZBYT PROSTE ☺**

Cząsteczka musi w efekcie oddziaływania z promieniowaniem zmienić moment dipolowy – tzw. „integralny”, czyli całkowity współczynnik absorpcji musi być różny od zera.

rozpatrzmy przejście ze stanu „i” na stan „j” $\psi_i \longrightarrow \psi_j$

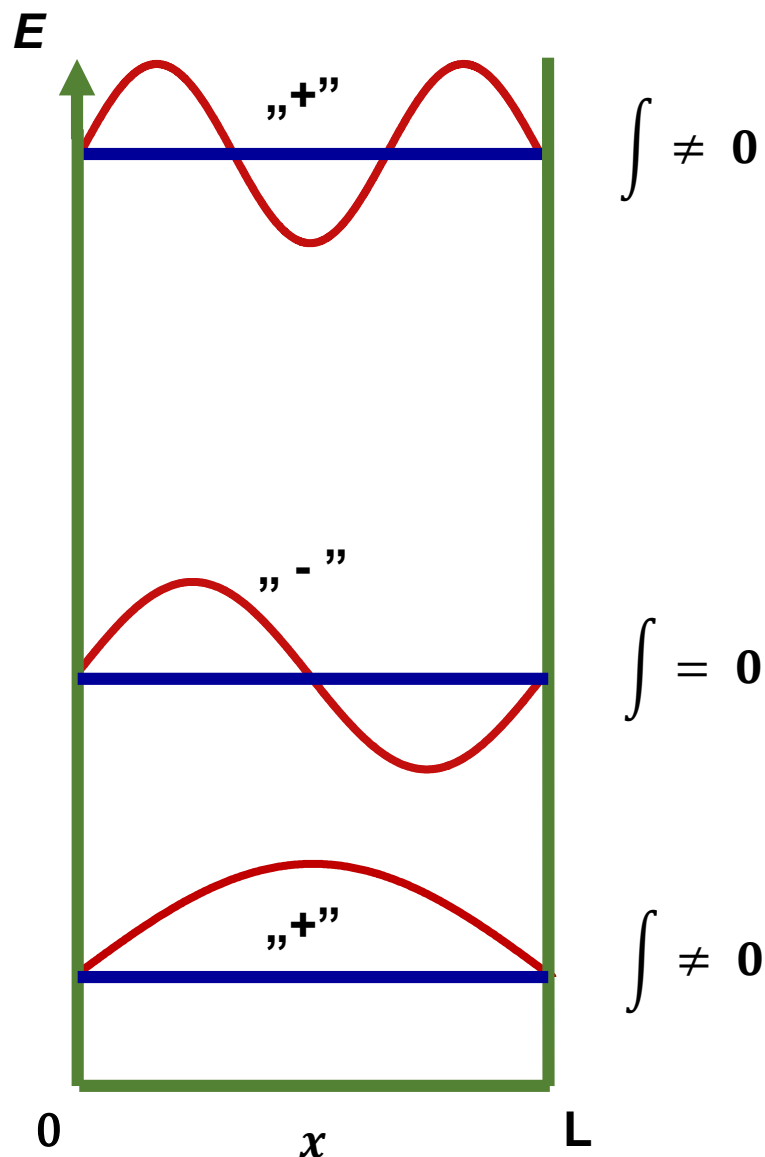
$$\mu_{ij}^x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i \hat{\mu} \psi_j dx \neq 0 \quad \text{dipolowy moment przejścia musi być różny od zera}$$

$\hat{\mu}$ operator momentu dipolowego

Jeśli elektron przemieści się, to: $\mu^x = ex$ e – ładunek elektronu odpowiedni operator: $\hat{\mu}^x = ex$

$$\mu_{ij}^x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i ex \psi_j dx = e \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_i \psi_j dx \neq 0$$

MODEL



$$\mu_{ij}^x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i e x \psi_j dx = e \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_i \psi_j dx \neq 0$$

$\int_{-\infty}^{\infty} \neq 0$ jeśli funkcja podcałkowa jest o parzystości dodatniej

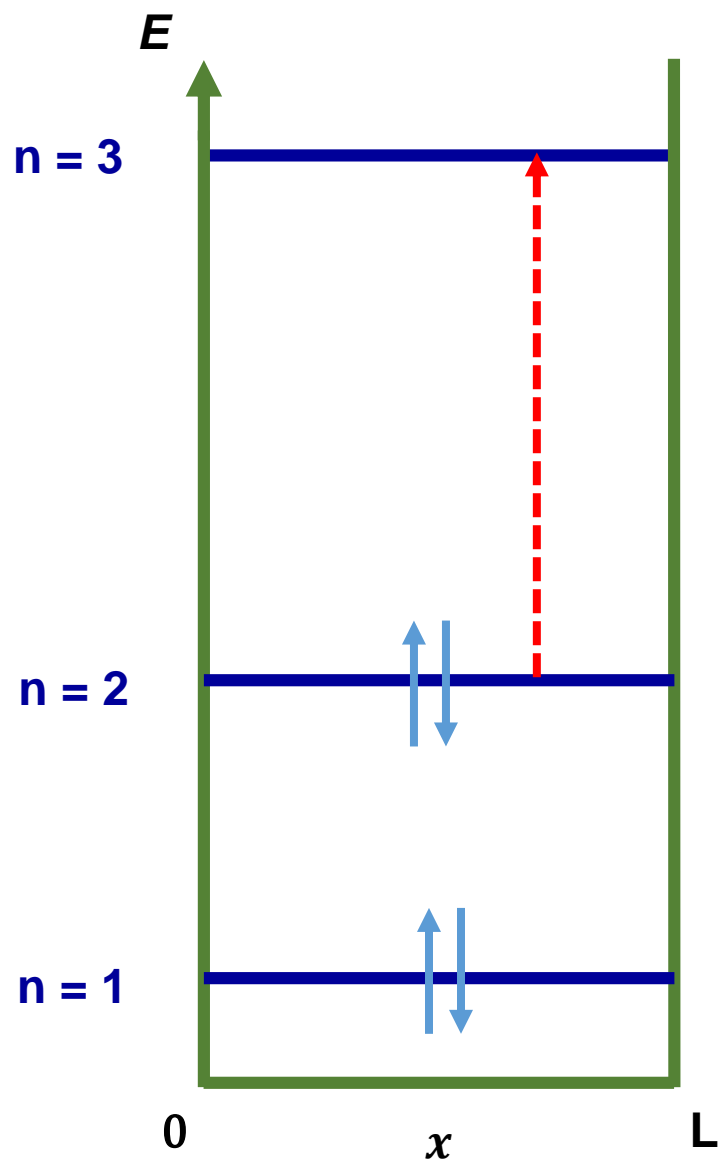
Dwa plusy dają plus.
Dwa minusy plus.
Minus i plus dają minus.

X jest „-”, więc iloczyn funkcji musi być również „-”, żeby razem dać „+”.

Przejściu musi towarzyszyć zmiana parzystości funkcji.

Czyli $\Delta n = 1$

Jakie pasmo w widmie?



BUTADIEN



Ile mamy elektronów zdelokalizowanych (π)? 4

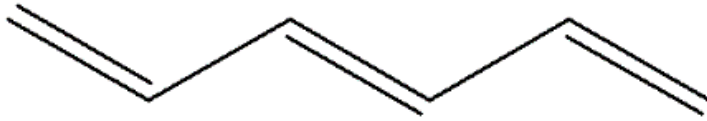
OBOWIĄZUJE ZAKAZ PAULIEGO:
CO NAJWYŻEJ DWA ELEKTRONY
NA JEDNYM POZIOMIE

Jakie przejścia są dozwolone? $\Delta n = 1$

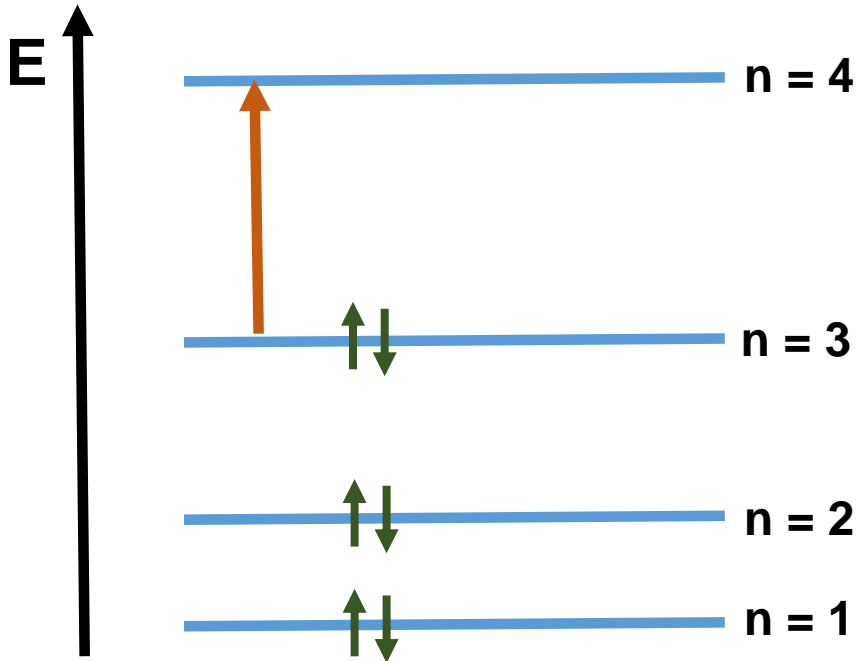
$$\Delta E = E_3 - E_2 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \longrightarrow \lambda = 105 \text{ nm}$$

Przykład:

Obliczyć długość fali, częstość i liczbę falową pasma w widmie elektronowym 1,3,5-heksatrienu, przyjmując długość cząsteczki $l = 0,6 \text{ nm}$



6 elektronów



Przejście: $3 \rightarrow 4$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m l^2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 m L^2} (4^2 - 3^2) = \frac{h^2}{8 m L^2} (16 - 9) = \frac{7h^2}{8 m L^2}$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{7h}{8 m L^2} = \frac{7 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (0,6 \cdot 10^{-9})^2} = 1,77 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Jednostki:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{7h}{8 m L^2}$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

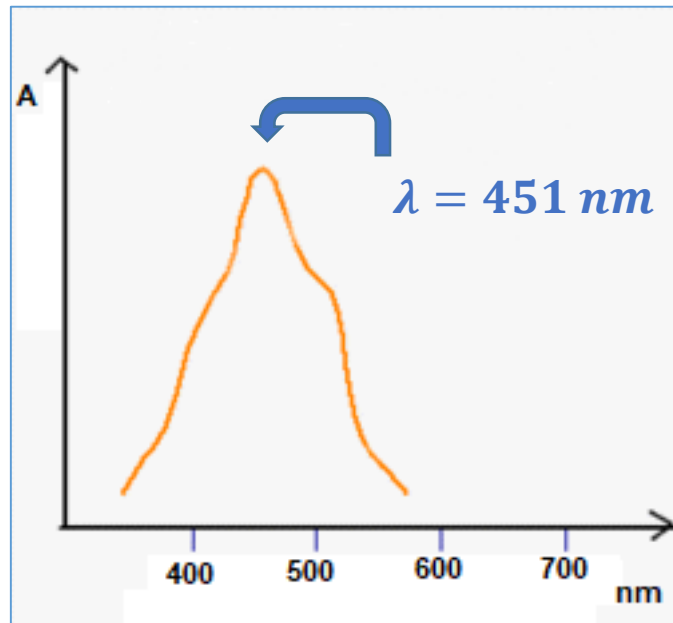
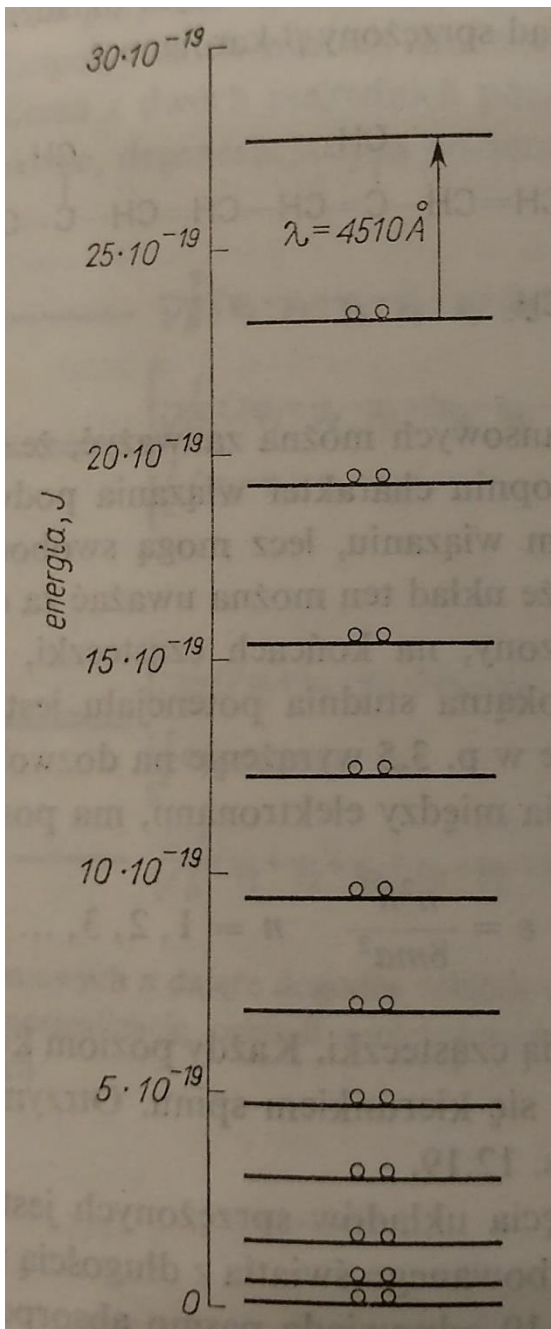
$$J = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$\frac{\text{J} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}^2} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}}{\text{s}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^2} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1} = \text{Hz}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,77 \cdot 10^{15}} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 169 \text{ nm}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 5,91 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 5,91 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$



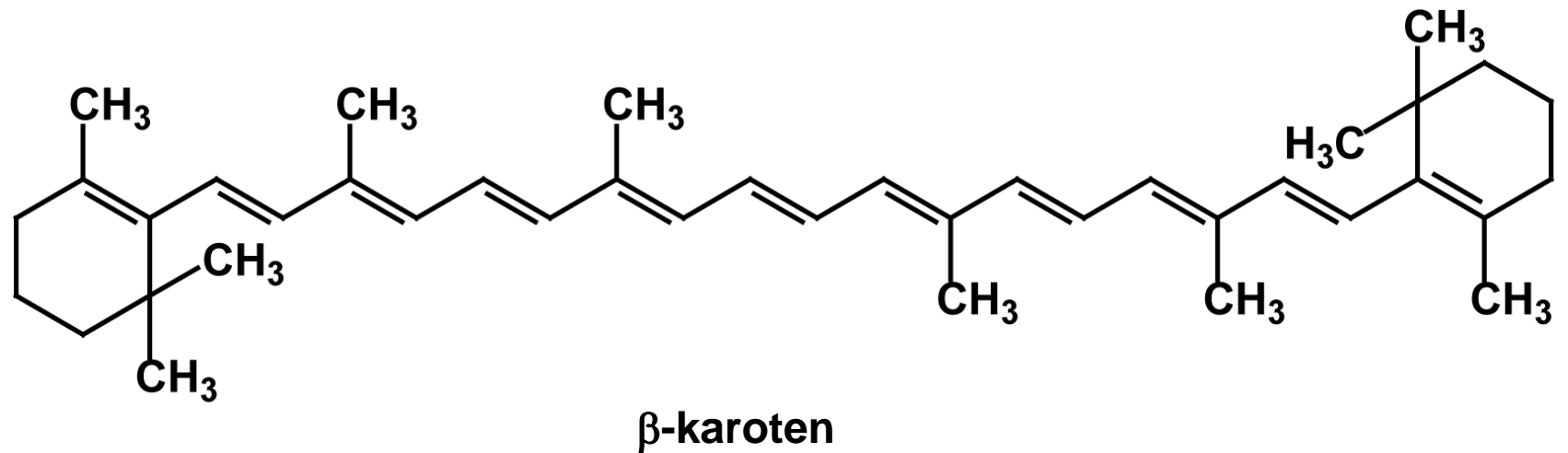
Widmo UV-VIS beta-karotenu.

NIEBIESKI ☺

A
marchewki
pomarańczowe?



22 elektrony
w układzie sprzężonym



Oscylator harmoniczny



Jeden ze standardowych modeli – **energia oscylacji (drgań)**.

Istotne w spektroskopii (ale nie tylko...) – trzeba znać ☺

Układ, w którym na cząstkę poruszającą się wzdłuż pewnej prostej (tutaj wzdłuż osi x), działa siła (X) proporcjonalna do wychylenia (q) i skierowana do położenia równowagi.

$$X = -kq \quad k - \text{stała siłowa}$$

Energia potencjalna (V) dana jest wówczas wzorem:

$$V = \frac{1}{2} k q^2$$

Całkowita energia oscylatora wynosi:

$$E = T + V = \frac{p_q^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2$$

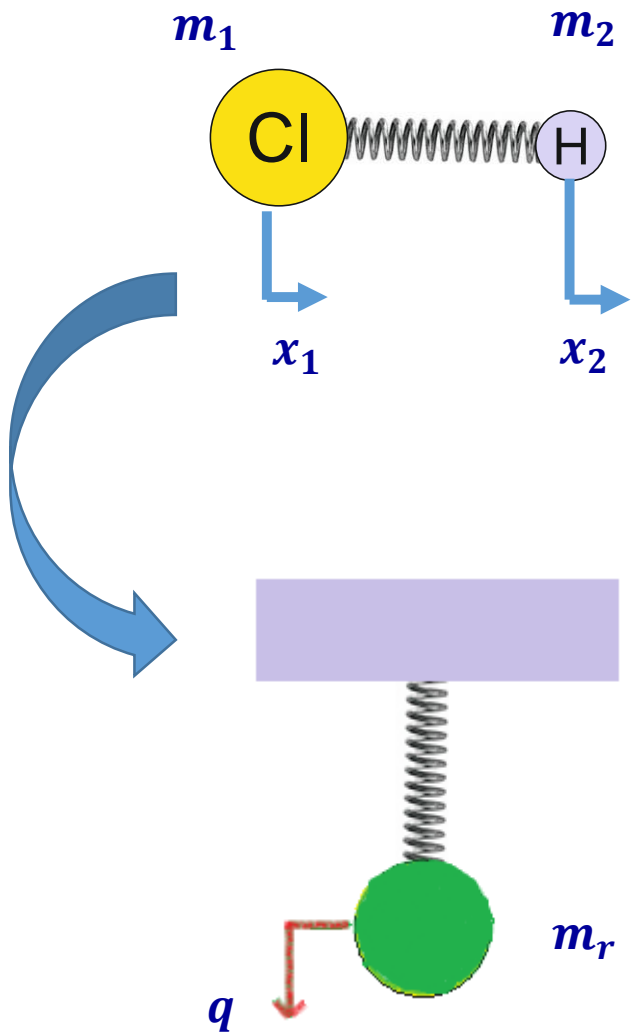


p_q – składowa pędu

q – wychylenie

m – masa cząstki

Cząstka dwuatomowa jako oscylator harmoniczny



$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k(x_1 - x_2)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1)$$

$$3 * n - 3 - 2 = 1$$

$$3 * 2 - 5 = 1$$

(dwa atomy, cz. liniowa)

jeden oscylacyjny stopień swobody

jedna współrzędna wystarczy 😊

W celu uproszczenia wprowadzamy nowe zmienne:

$$q = x_2 - x_1 \quad \frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$V = \frac{1}{2} k q^2$$

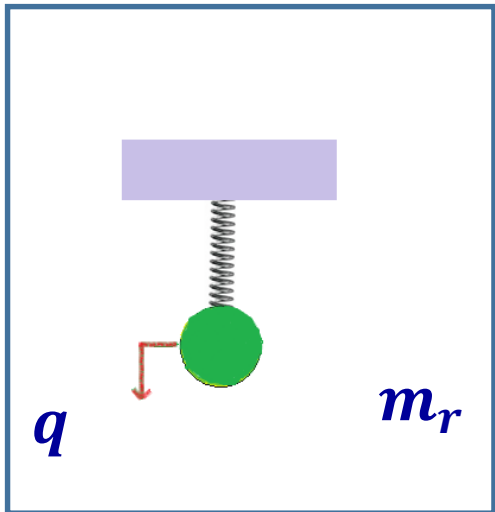
energia całkowita

$$E = \frac{p_q^2}{2m_r} + \frac{1}{2} k q^2$$

energia potencjalna

energia kinetyczna

Oscylator harmoniczny – opis kwantowy



$$E = \frac{p_q^2}{2m} + \frac{1}{2} kq^2$$

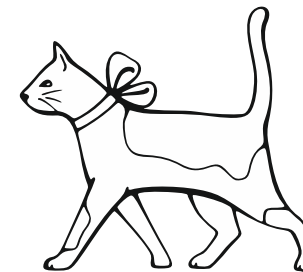
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_v}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \psi_v = E_v \psi_v$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$



$$\hat{H} \psi = E \psi$$

3 * 2 - 3 - 2 = 1
 jeden oscylacyjny stopień swobody
 (dwa atomy, cz. liniowa)
 jedno pasmo absorpcyjne

Równanie Schroedingera opisujące oscylacje

k – stała siłowa

m_r – masa zredukowana

v – kwantowa liczba oscylacji: 0, 1, 2, 3, ...

v – od vibrations, nie mylić z v

Oscylator harmoniczny – funkcje falowe i energie

UWAGA:

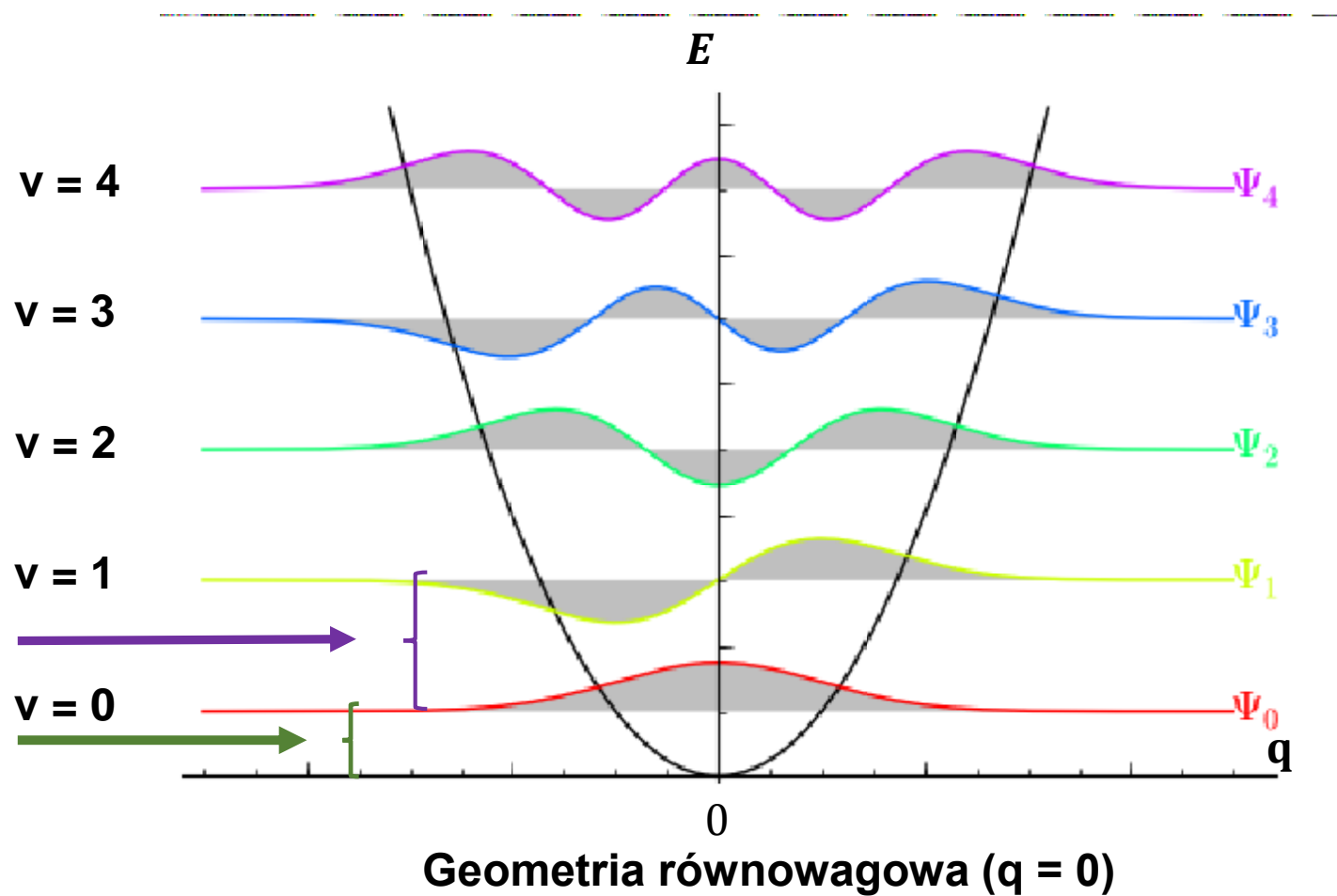
Energia nie może wynosić 0

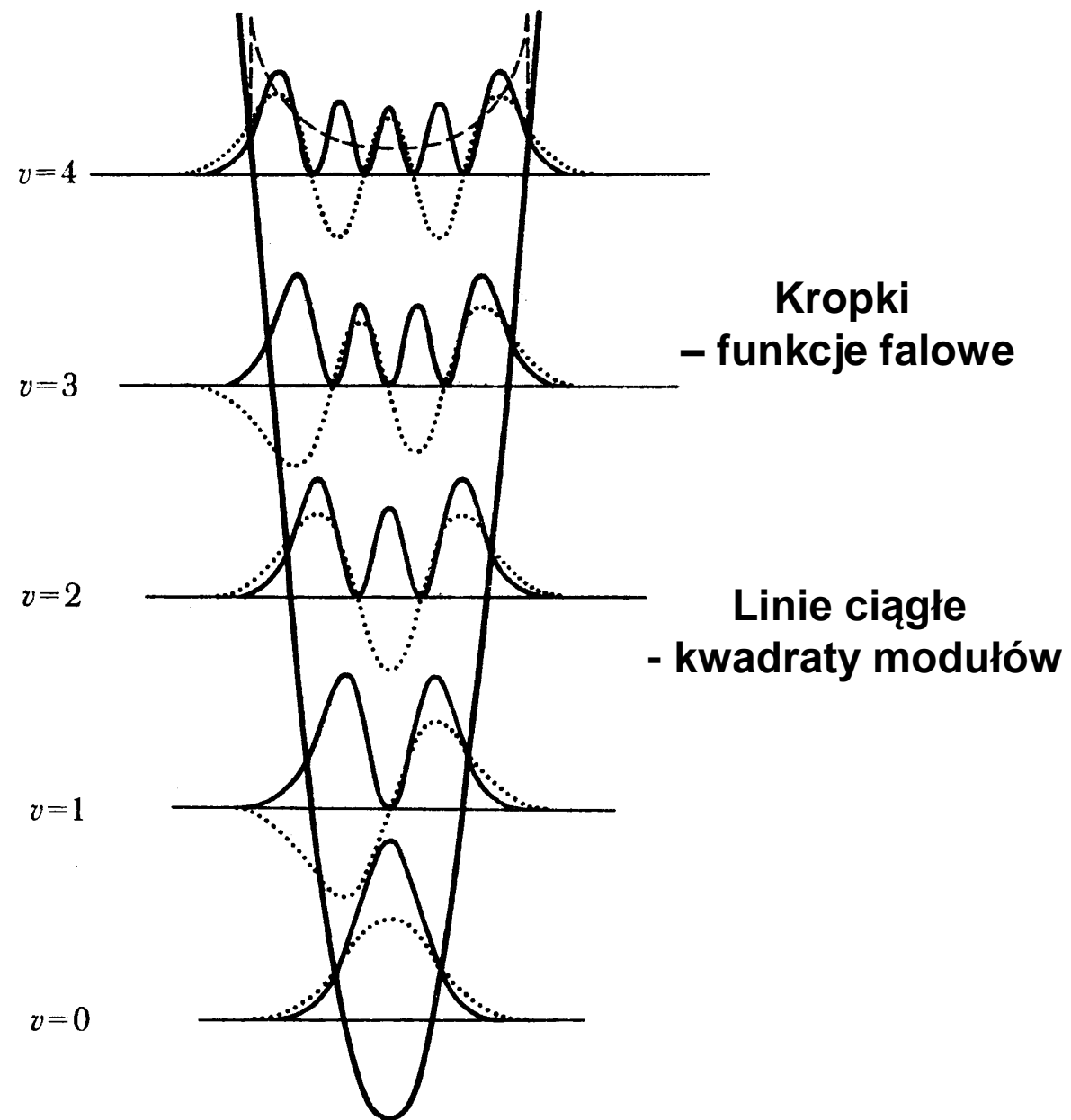
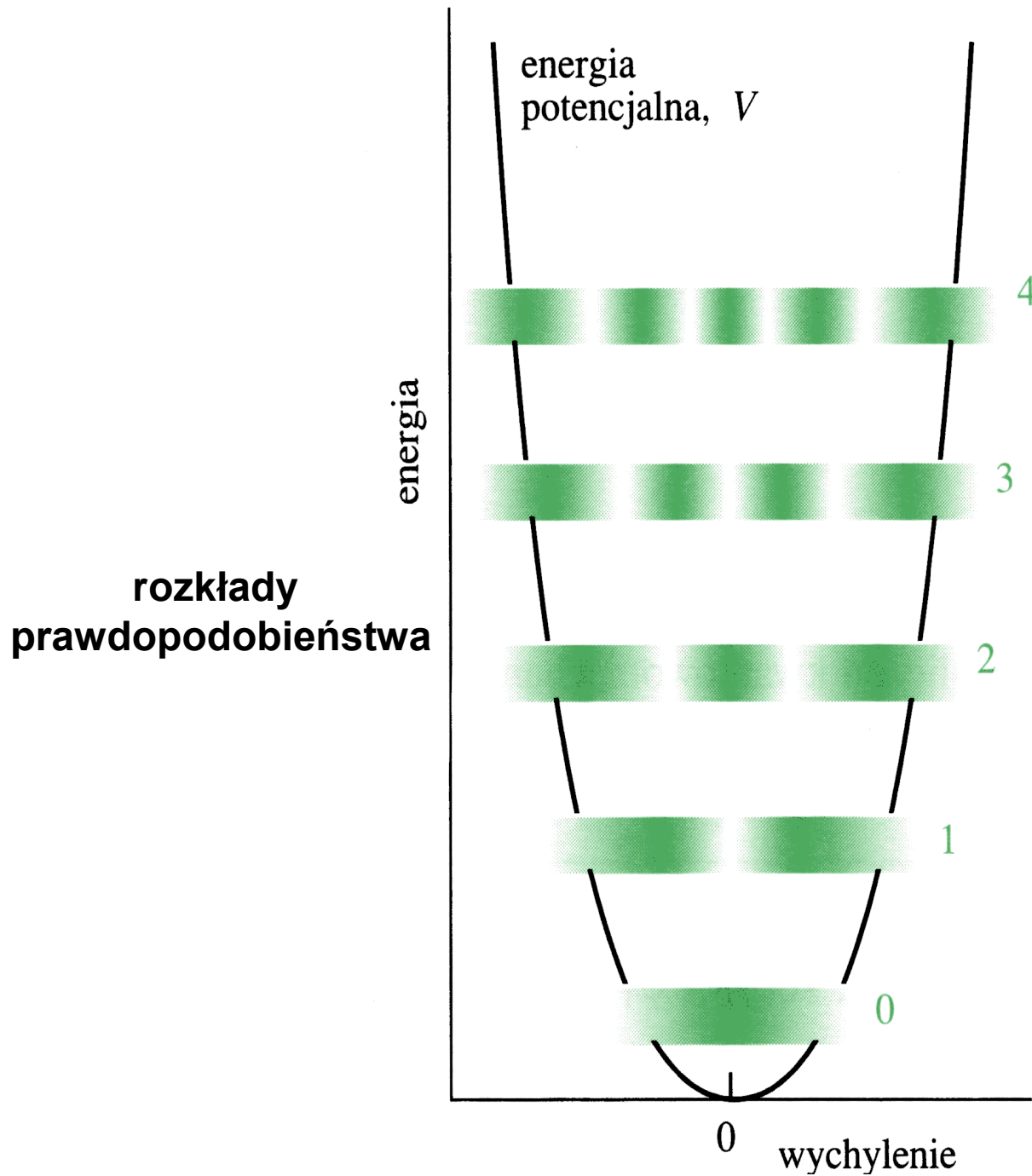
Odległości
między poziomami energii
TAKIE SAME

Liczba węzłów
taka jak numer poziomu

Wychylenia
poza długość wiązania

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$
$$E_{(ZPE)} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$





Obsadzenie poziomów energetycznych, przejścia dozwolone

Ze wzoru Boltzmann.

Rozpatrzmy dwa najniższe poziomy N_0 i N_1 :

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

k_B – stała Boltzmann = $1,36 \cdot 10^{-23}$ J/K
 T – temperatura [K]

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}} \left[\left(1 + \frac{1}{2} \right) - \left(0 + \frac{1}{2} \right) \right] = \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

W temperaturze 300 K.

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

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-10} \cong 0$$



obsadzony
głównie
najniższy poziom

W wyższej temperaturze mogą być obsadzone również wyższe poziomy.

rozpatrzmy przejście ze stanu „i” na stan „j”

$$\psi_i \longrightarrow \psi_j$$

$$\mu_{ij}^q = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i \widehat{\mu}_q \psi_j dq \neq 0$$

dipolowy moment przejścia $\neq 0$

ORAZ

**CZĄSTECZKA MUSI MIEĆ
TRWAŁY MOMENT DIPOLOWY**

Przykład

Oszacować stosunek obsadzenia dwóch najniższych stanów oscylacyjnych H^{19}F ($\bar{\nu} = 3958,4 \text{ cm}^{-1}$) w temperaturze 300K i 1000K

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad \Delta E = h\nu = h c \bar{\nu}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

300 K:

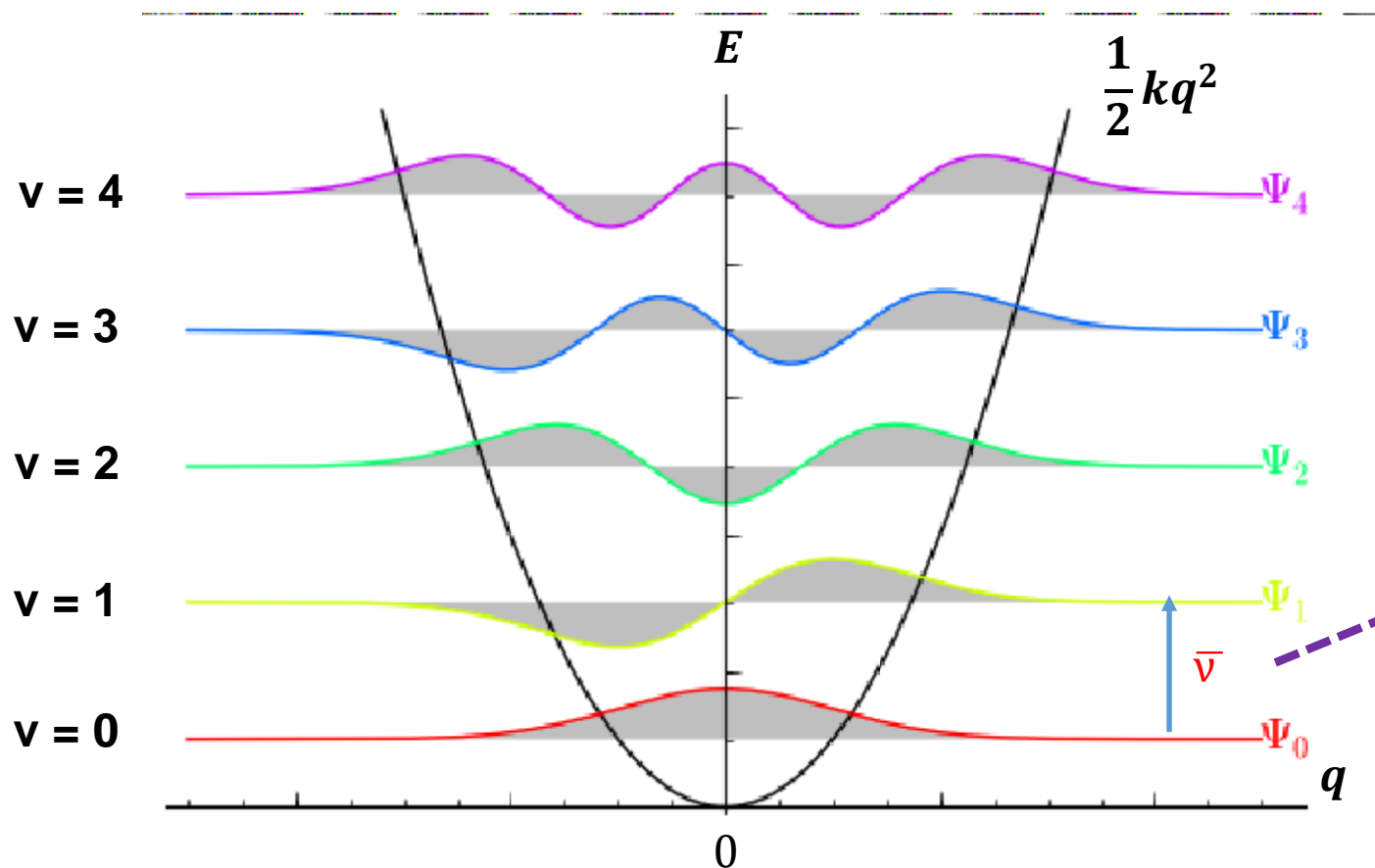
$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(\frac{-6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 3958,4 \cdot 10^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) = e^{-18,99} = 5,66 \cdot 10^{-9} \approx 0$$

1000 K:

$$= e^{-5,70} = 3,36 \cdot 10^{-3}$$

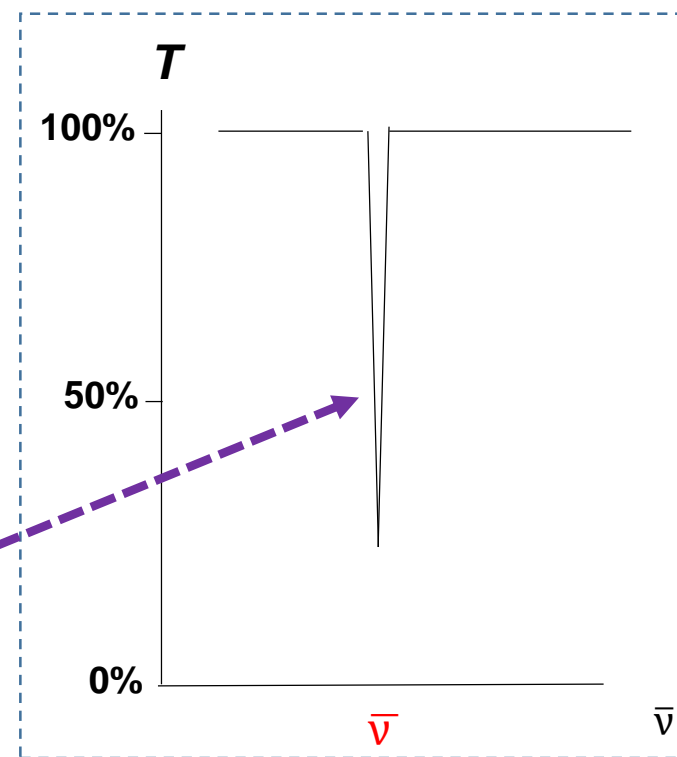
Zmiana o 6 rzędów wielkości, w 1000 K zauważalne, choć niewielkie obsadzenie poziomu „1”

Oscylator harmoniczny – a widmo IR



Najczęściej obserwowane przejście: 0 – 1
(wynika z rozkładu Boltzmana)

Widmo IR



Wzór roboczy (ważne jednostki!!!):

$$[\text{cm}^{-1}] \quad \bar{\nu} = 1303 \sqrt{\frac{k}{M_r}}$$

\leftarrow [N/cm]
 \leftarrow [g/mol]

3 n stopnie swobody cząsteczki n atomowej

3 translacyjne (x, y, z)

3 rotacyjne (2 dla cząsteczek liniowych)

pozostałe to oscylacyjne stopnie swobody

dla liniowej cząsteczki dwuatomowej

$$3 * 2 - 3 - 2 = 1$$

jeden oscylacyjny stopień swobody

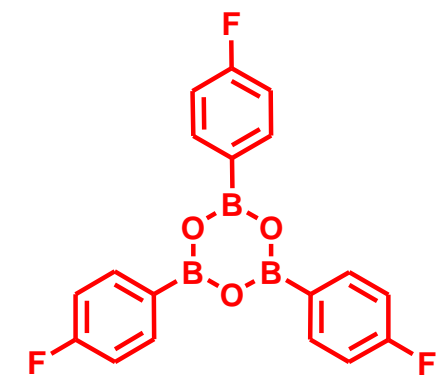
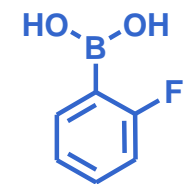
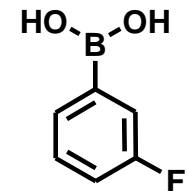
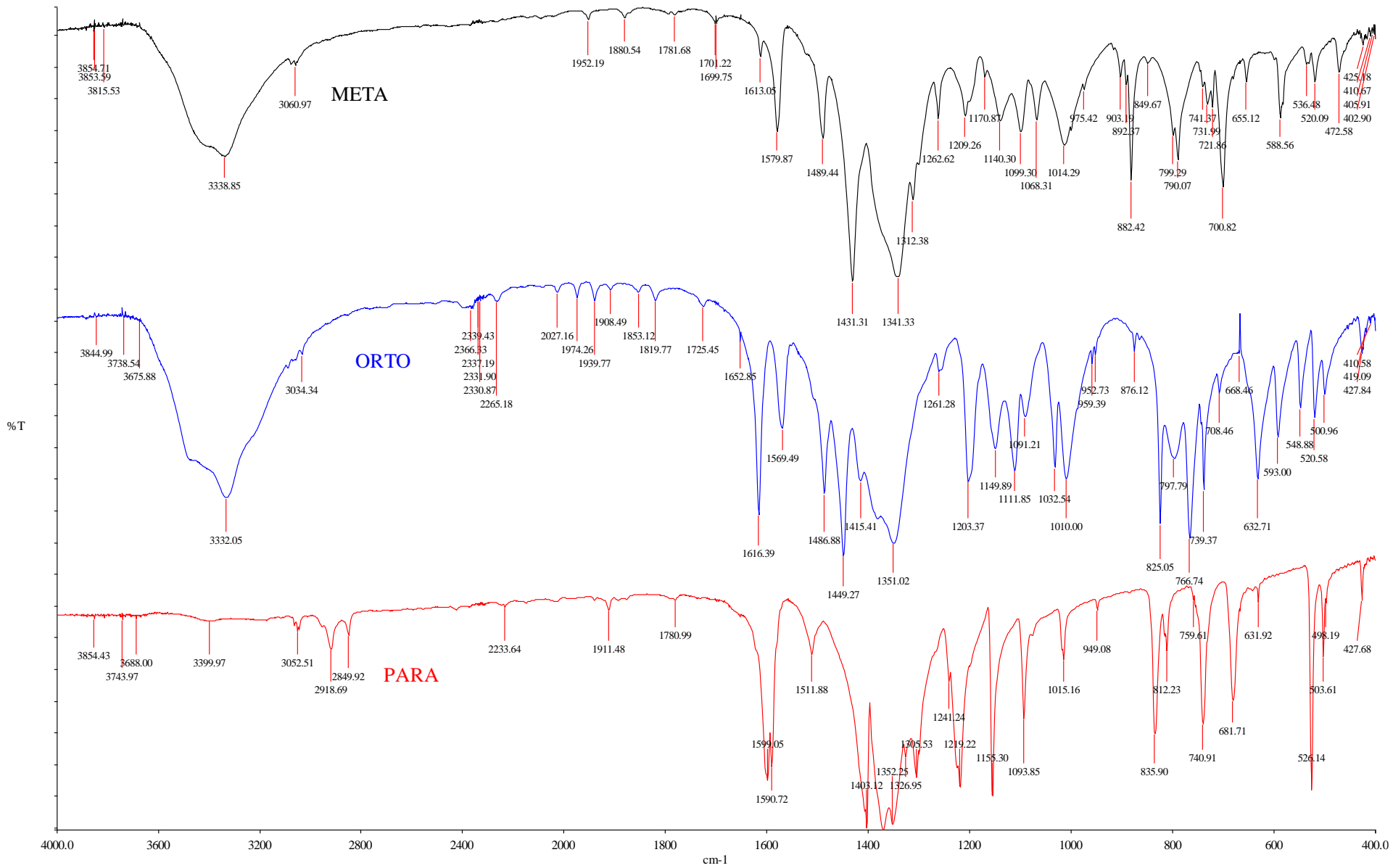
jedno pasmo absorpcyjne

dla większej liczby atomów i cząsteczek nieliniowych

$3 * n - 3 - 3 =$ więcej oscylacyjnych stopni swobody

więcej pasm

PONIŻEJ WIDMA IR POCHODNYCH BORONOWYCH



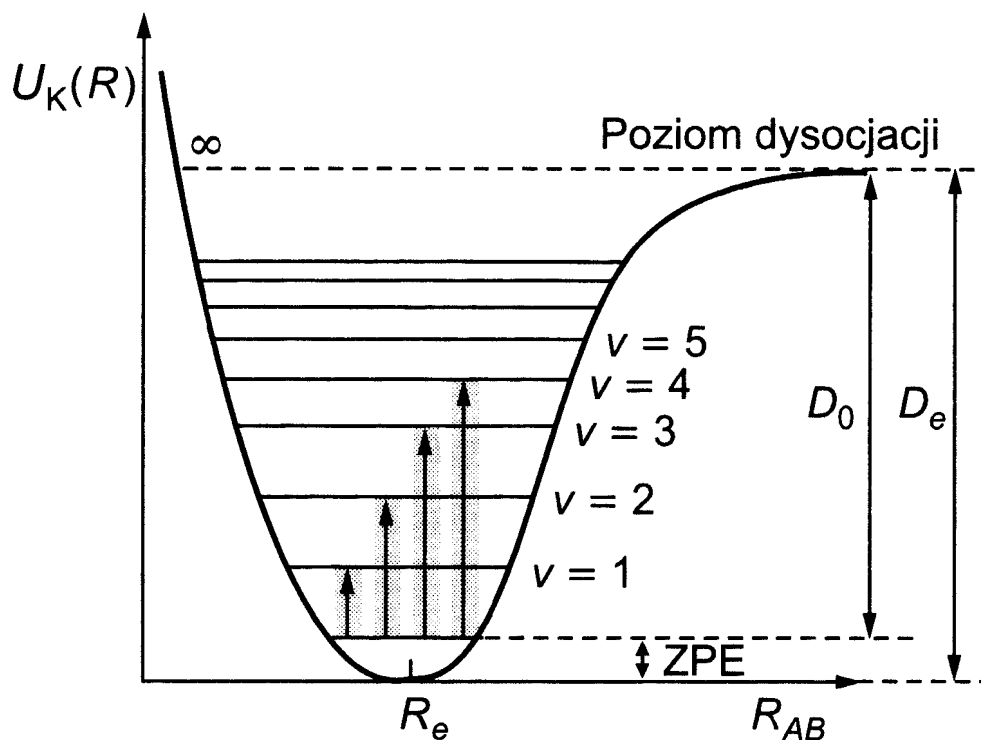
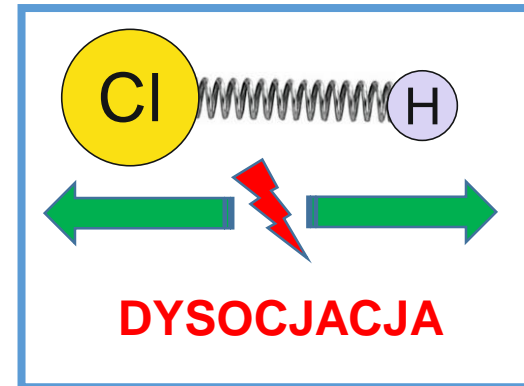
Oscylator anharmoniczny – Morse’a

Uwzględnia możliwość dysocjacji cząstki (rozerwanie „sprężyny” wiązania).

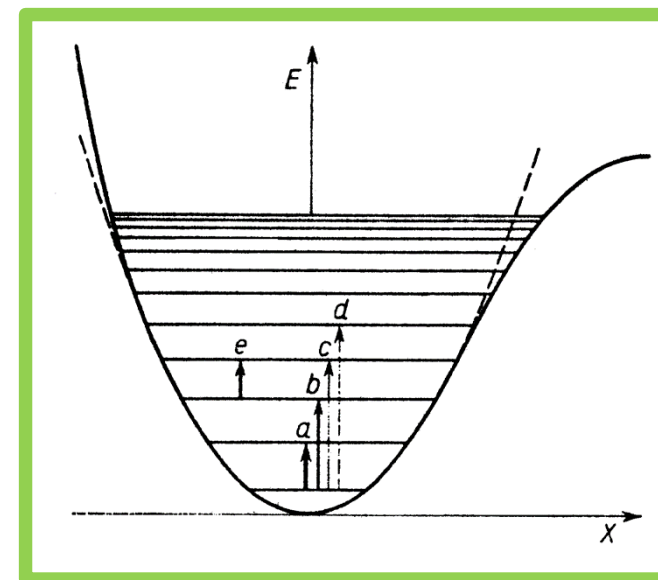
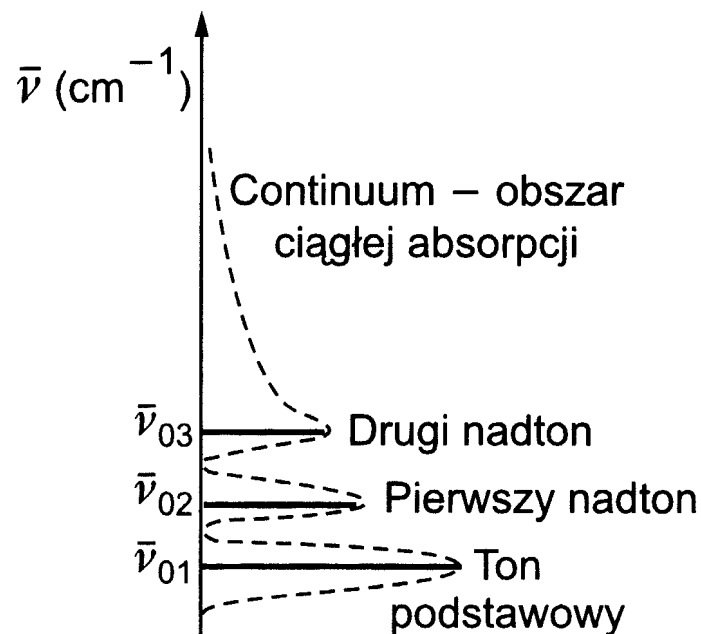
Różne odległości pomiędzy poziomami

Zniesione reguły przejścia

Pojawiają się nadtony czyli dodatkowe pasma w widmie.

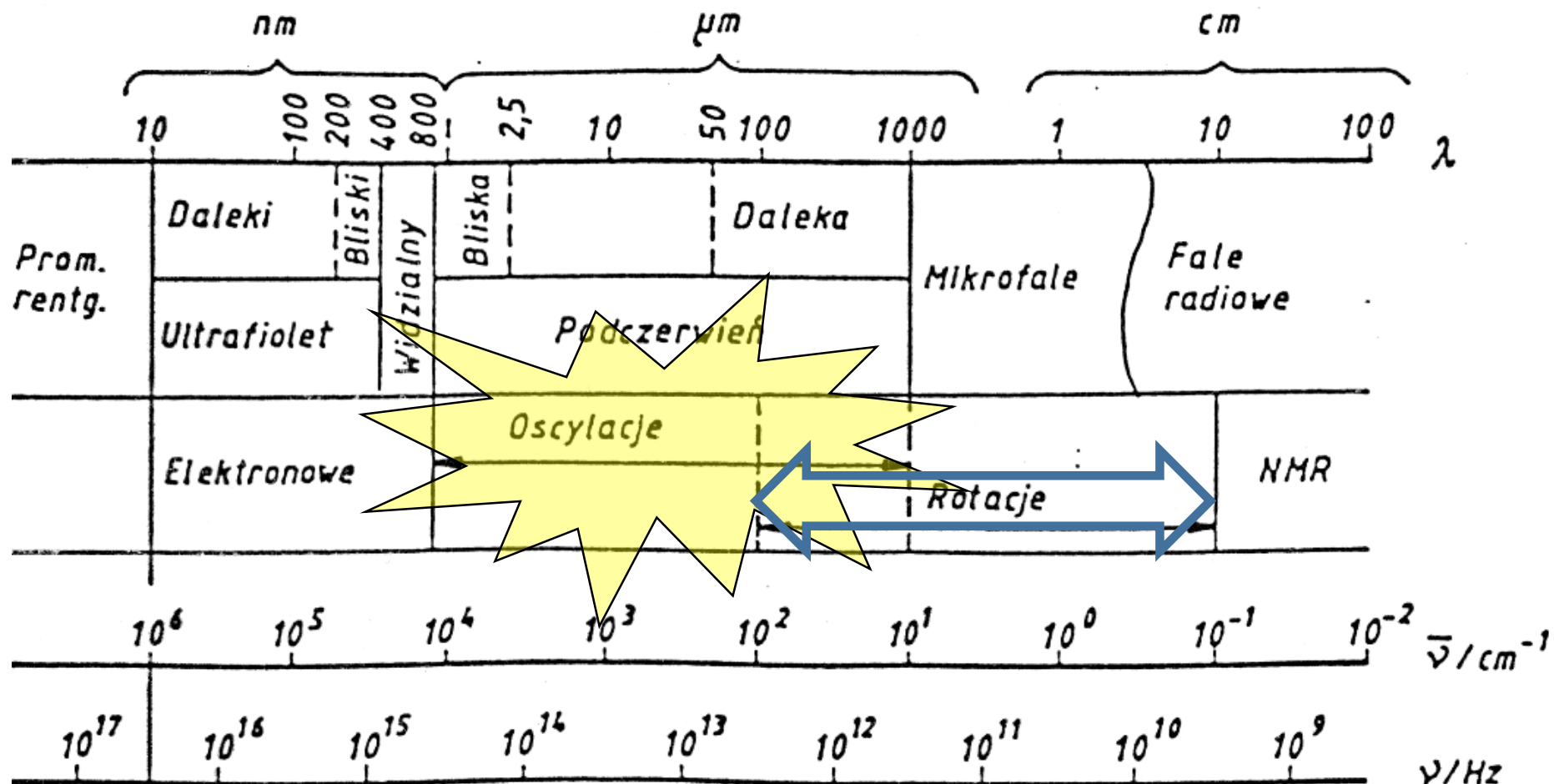


J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*,
WNT, W-wa, 2002, str. 171



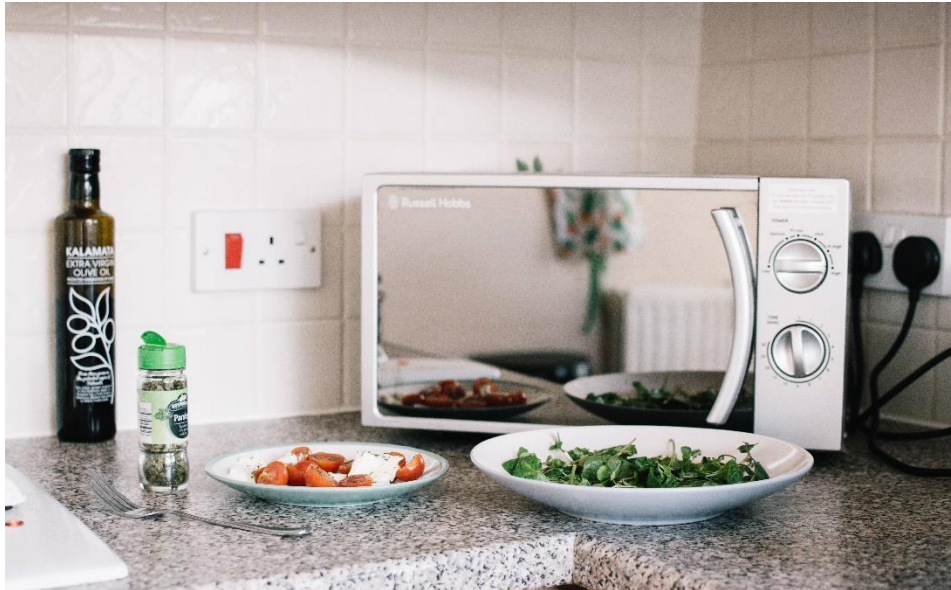
Oscylator harmoniczny (kreski)
i anharmoniczny (linia ciągła,
poziomy)

Zakresy promieniowania elektromagnetycznego



wzrost energii

Mikrofale – rotacje cząsteczek wody.



Cząsteczka jako rotator sztywny

Układ dwóch cząstek, które mogą się obracać tak, że **odległość między atomami pozostaje stała**.

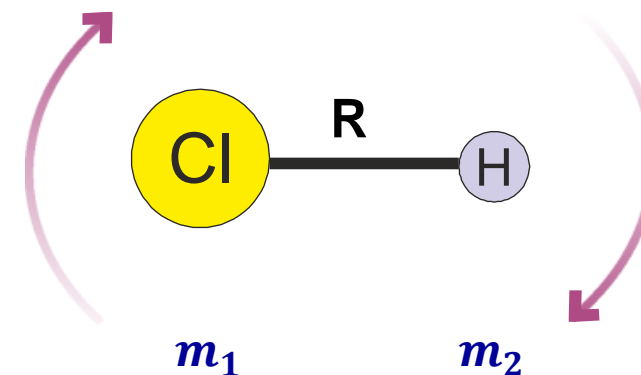
$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

m_r – masa zredukowana

$$E = \frac{M^2}{2I} = \frac{M^2}{2m_r R^2} \quad I = m_r R^2$$

M – moment pędu I – moment bezwładności

R – odległość między atomami



FAZA GAZOWA



Kwantowy rotator sztywny

$$E = T + V \quad V = \text{const} = 0$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{operator energii kinetycznej w jednym wymiarze}$$

Rotacje są w 3 wymiarach i operator również musi uwzględniać 3 wymiary.

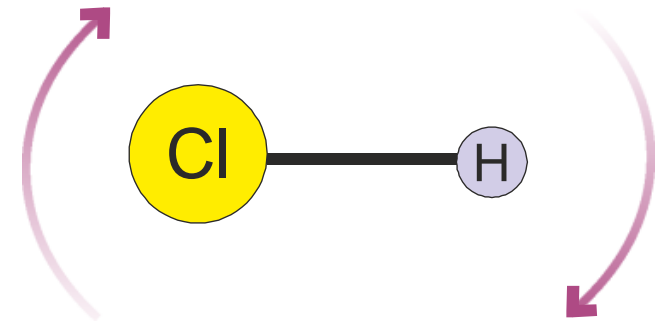
$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \Delta \quad \Delta \equiv \nabla^2 \text{ – laplajsan, operator Laplace'a}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Przy ruchu po sferze o promieniu R musi być spełnione równanie:

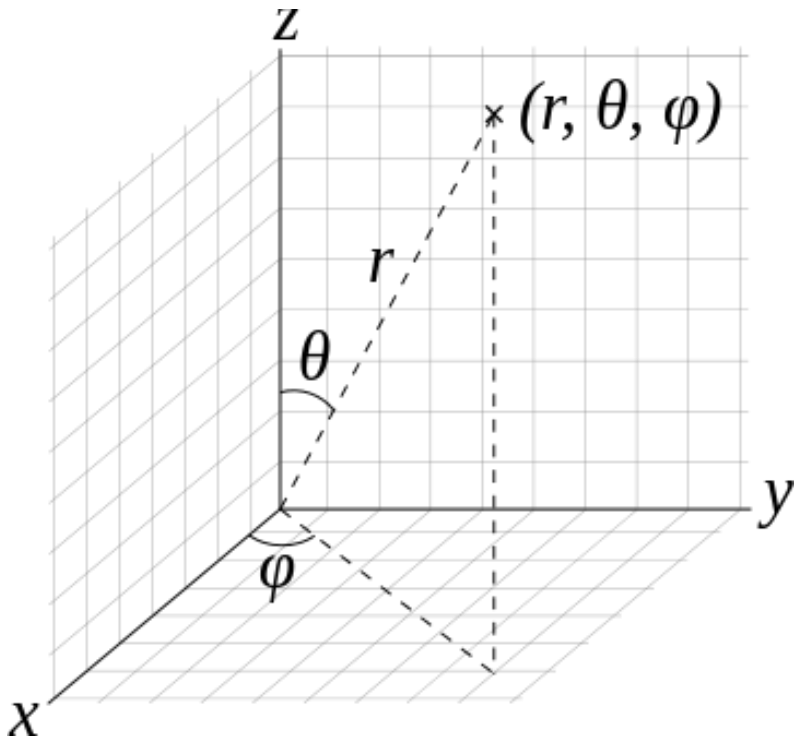
$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Warunek ten ma znacznie prostszą postać jeśli do określenia położenia cząstki zastosuje się współrzędne sferyczne.



Współrzędne sferyczne

Współrzędne kartezjańskie i sferyczne:



Zależności:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Zakres zmienności:

$$r \geq 0$$

$$0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ (\pi)$$

$$0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ (2\pi)$$

Element objętości:

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Jak całkować w układzie sferycznym?

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \Psi(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta$$



**r – wartość stała
(dla rotatora sztywnego)**

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_j^m(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta$$

Laplasjan we współrzędnych sferycznych:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

dla $r = \text{const} = R$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r R^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r R^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi = E \Psi$$

$$\hat{H} Y_j^m(\theta, \varphi) = E_j Y_j^m(\theta, \varphi)$$



Funkcja dwóch liczb kwantowych



$$Y_J^M(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{J|M|} P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\varphi}$$

HARMONIKI SFERYCZNE

Rotator sztywny – poziomy energetyczne

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2m_r R^2} j(j+1)$$



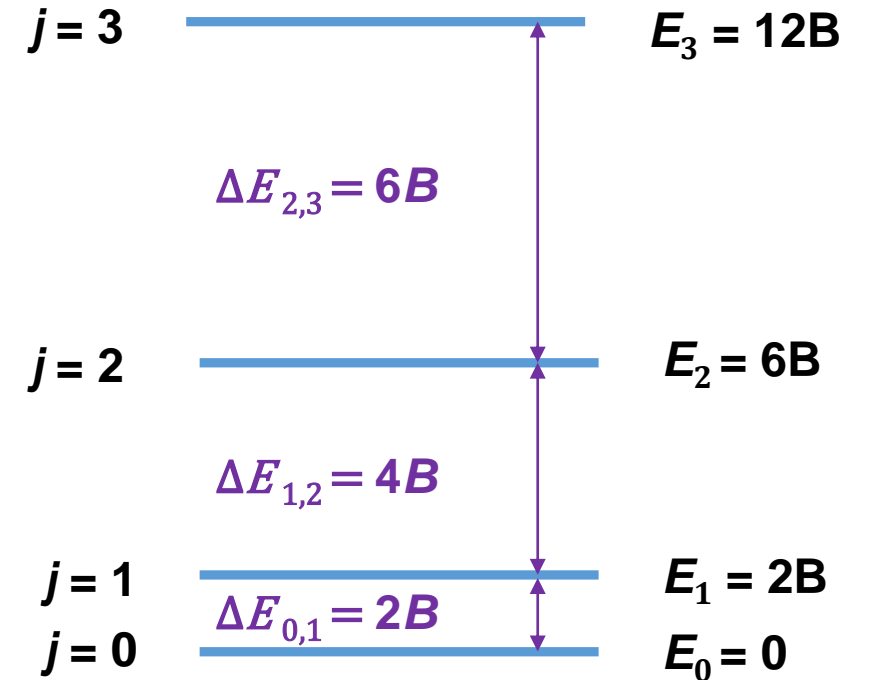
B – stała rotacyjna

$$B = \frac{\hbar^2}{2m_r R^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m_r R^2}$$

$$E_j = B j(j+1)$$

Energia zależy od jednej liczby kwantowej (j - rotacyjna liczba kwantowa).

Różnica energii kolejnych poziomów zwiększa się o $2B$ ($2B, 4B, 6B, 12B\dots$).



Degeneracja poziomów energetycznych

Jedna wartość energii
– różne stany

$$E_j = B j(j + 1)$$

$$\hat{H}Y_j^m(\theta, \varphi) = E_j Y_j^m(\theta, \varphi)$$

$$Y_j^m(\theta, \varphi)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots \quad m = -j \dots 0 \dots j$$



każdy poziom jest $2j+1$ -krotnie zdegenerowany

$$\begin{array}{ccccccc} \underline{Y_3^{-3}} & \underline{Y_3^{-2}} & \underline{Y_3^{-1}} & \underline{Y_3^0} & \underline{Y_3^1} & \underline{Y_3^2} & \underline{Y_3^3} \\ m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \end{array}$$



$$j = 3$$



$$E_3 = 12B$$

$$\begin{array}{cccc} \underline{Y_2^{-2}} & \underline{Y_2^{-1}} & \underline{Y_2^0} & \underline{Y_2^1} & \underline{Y_2^2} \\ m = -2, -1, 0, 1, 2 \end{array}$$



$$j = 2$$



$$E_2 = 6B$$

$$\begin{array}{ccc} \underline{Y_1^{-1}} & \underline{Y_1^0} & \underline{Y_1^1} \\ m = -1, 0, 1 \end{array}$$



$$j = 1$$

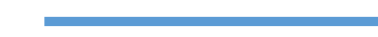


$$E_1 = 2B$$

$$\begin{array}{c} \underline{Y_0^0} \\ m = 0 \end{array}$$



$$j = 0$$



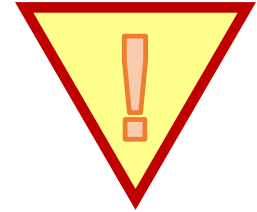
$$E_0 = 0$$

Poziomy energetyczne – degeneracja, obsadzenie

Degeneracja – jednej wartości energii odpowiadają różne funkcje falowe (stany).

W poprzednich modelach nie było degeneracji.

Obsadzenie poziomów - rozkład Boltzmann:



$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T} \quad g_j \text{ - stopień degeneracji poziomu } j \quad g_j = (2j + 1) \quad g_0 = 1$$

$$\Delta E = E_j - E_0 \quad E_0 = 0 \quad \Delta E = E_j$$

$$\frac{N_j}{N_0} = (2j + 1) e^{-j(j+1)B/k_B T}$$

k_B – stała Boltzmann = $1,36 \cdot 10^{-23}$ J/K
 T – temperatura [K]

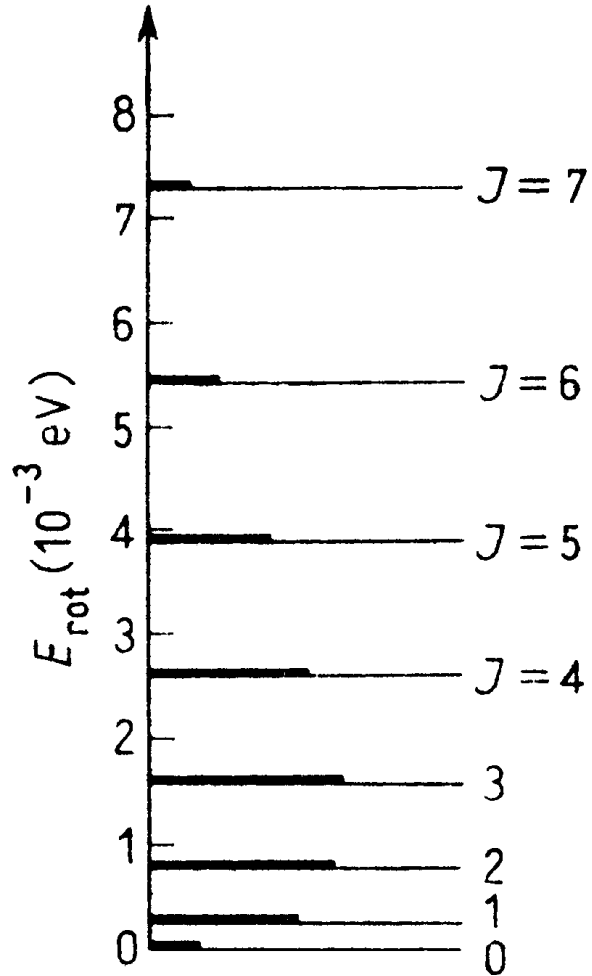
Dla temperatury pokojowej otrzymujemy:



$$\frac{N_j}{N_0} \neq 0 \quad \text{Czyli wyższe poziomy mogą być bardziej obsadzone niż poziom podstawowy.}$$

Dla studni i oscylatora wartości były bliskie „0” czyli głównie były obsadzone poziomy najniższe.

Obsadzenie poszczególnych poziomów



$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T}$$

W stanach o wyższej energii decyduje wykładnik.

Ten człon decyduje w stanach o niższej energii.

SKALA W JEDNOSTKACH ENERGII, POPRZEDNIO WIELOKROTNOŚĆ B

Reguły wyboru – jakie przejścia...

$$\Delta j = \pm 1$$

„+” dla absorpcji, „-” dla emisji

Cząstka musi mieć trały moment dipolowy.

W przeciwnym wypadku moment przejścia będzie równy 0.

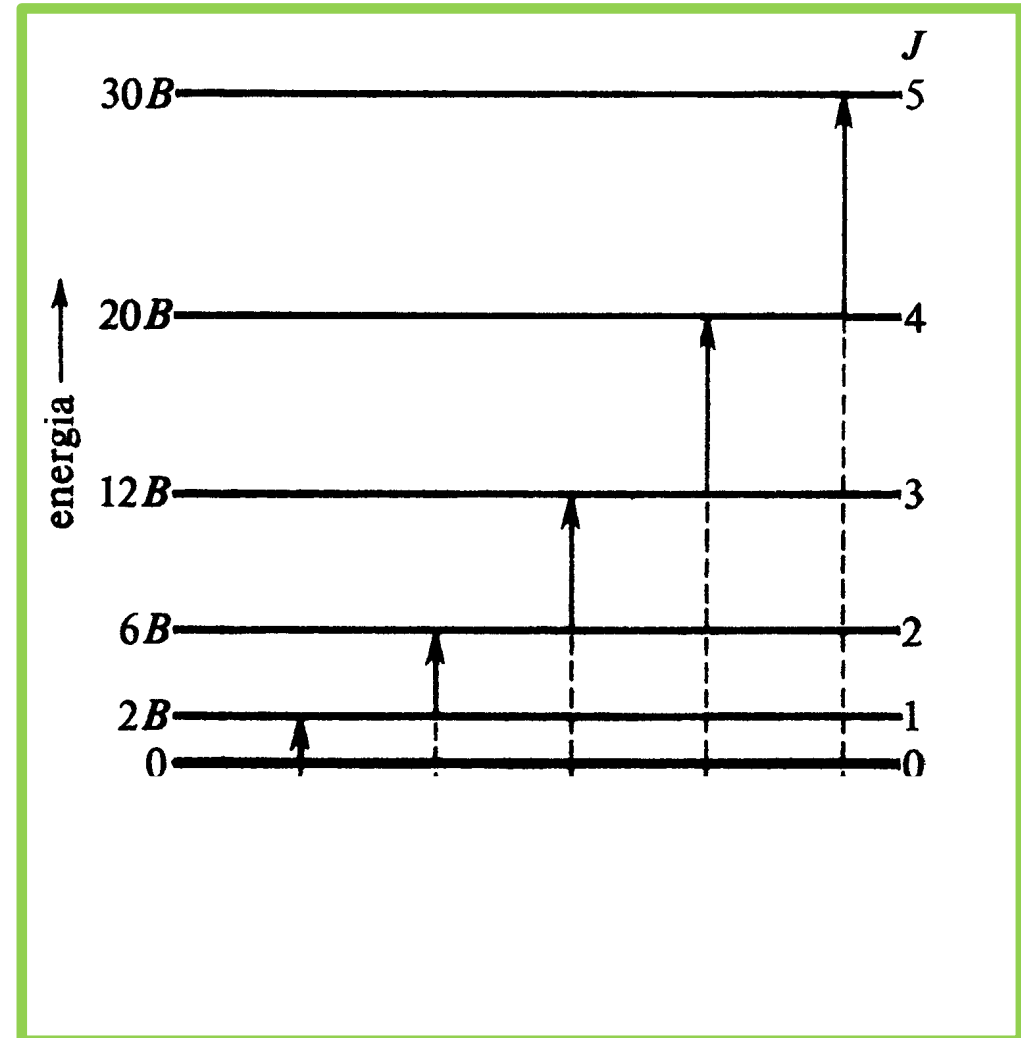
Jak przejść do widma?

$$E_j = B j(j + 1)$$

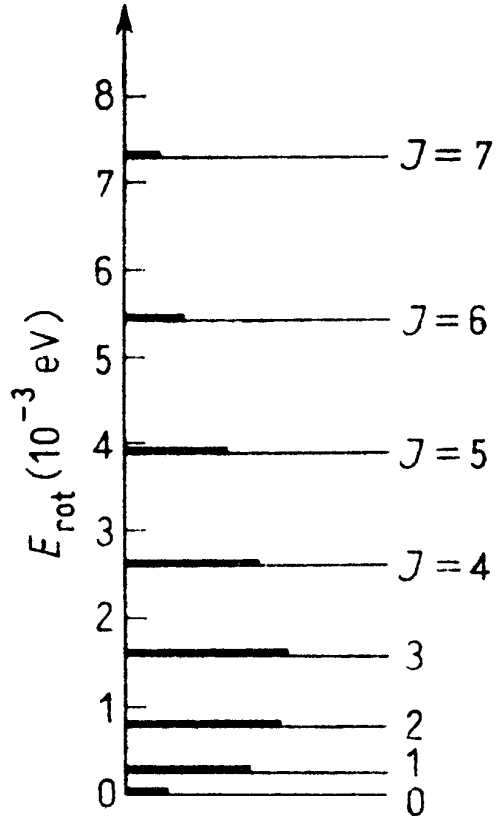
Ponieważ:

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} \quad \longrightarrow \quad \tilde{B} = \frac{B}{hc}$$

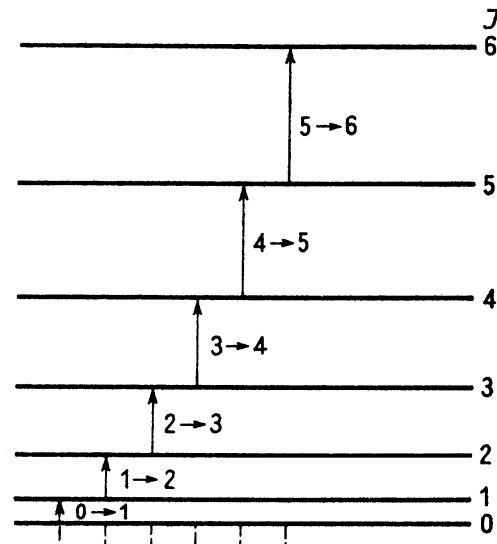
c – prędkość światła [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]



Obsadzenie poziomów, przejścia – intensywność sygnałów



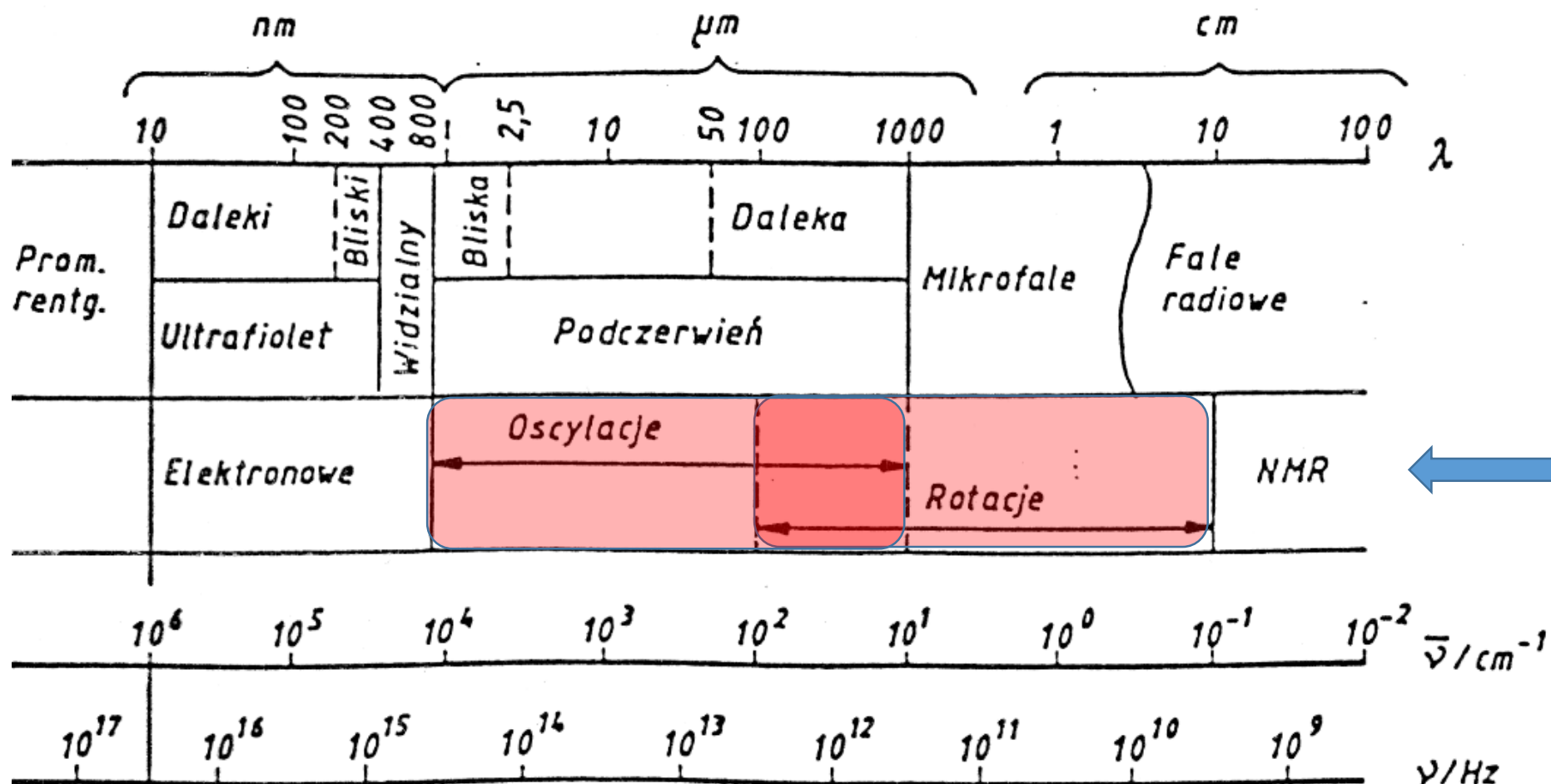
Poziomy,
obsadzenie



Poziomy,
przejścia

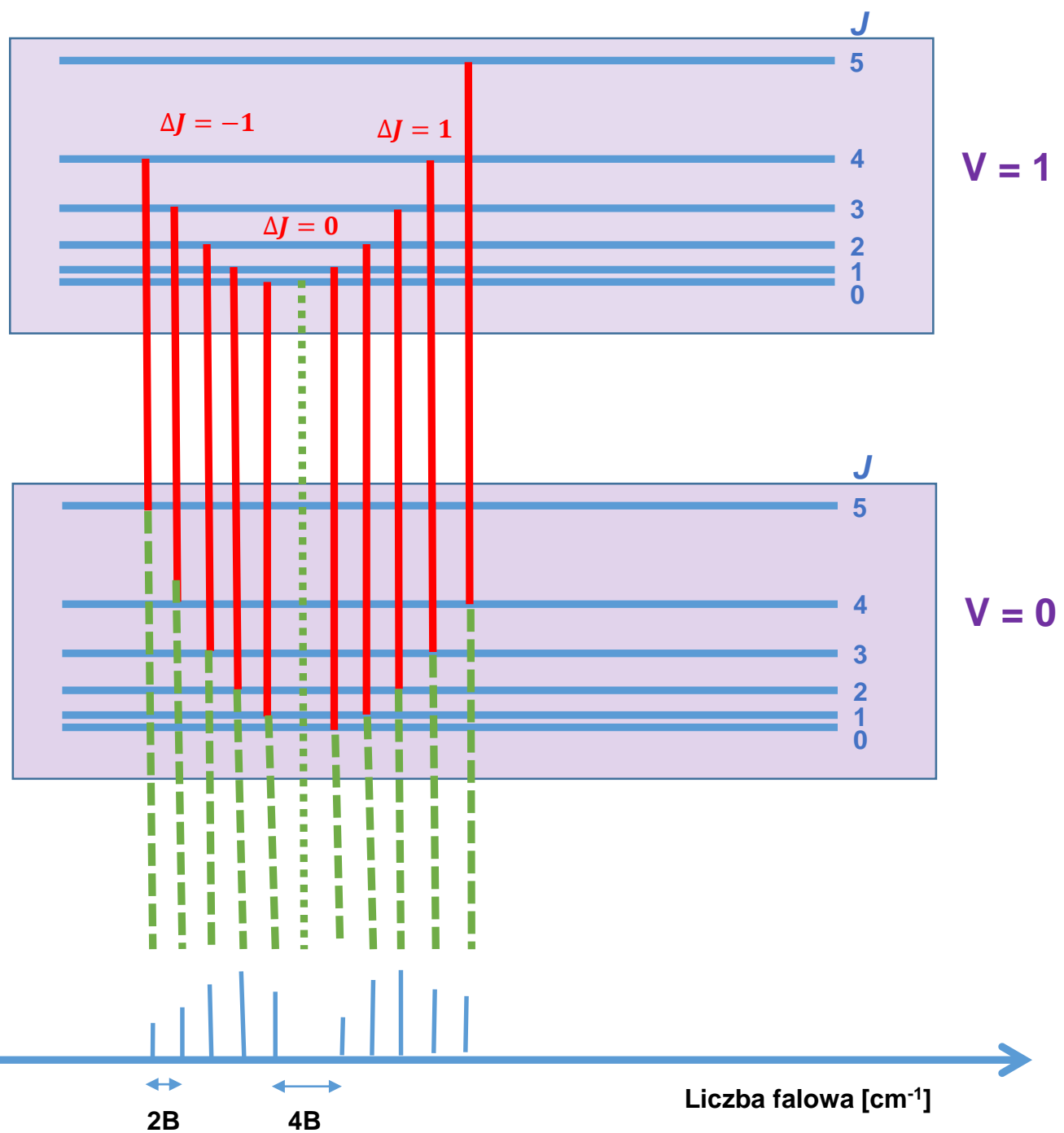
WIDMA ROTACYJNE
TYLKO W FAZIE GAZOWEJ!

Widma oscylacyjno-rotacyjne



← wzrost energii

energia



Dziękuję za uwagę 😊