

Chemia Fizyczna II

Część I - wstęp do Chemii Kwantowej i Spektroskopii

Wykład 3

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⁺, Li²⁺ W3

- Cząsteczki H₂⁺, H₂

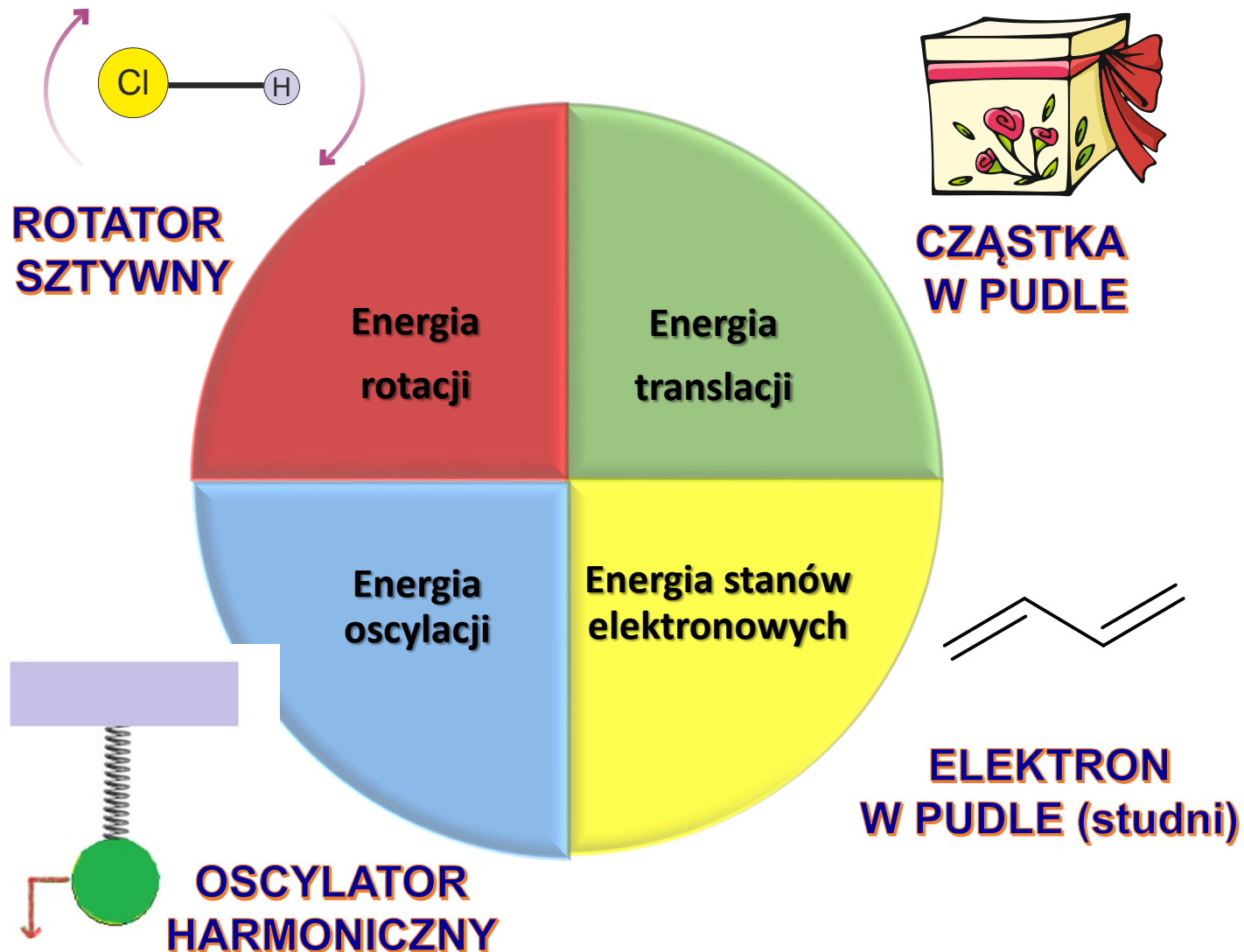
- Metody obliczeniowe

Tylko
1 elektron ☺



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

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

Oscylator **harmoniczny** – funkcje falowe i energie

UWAGA:

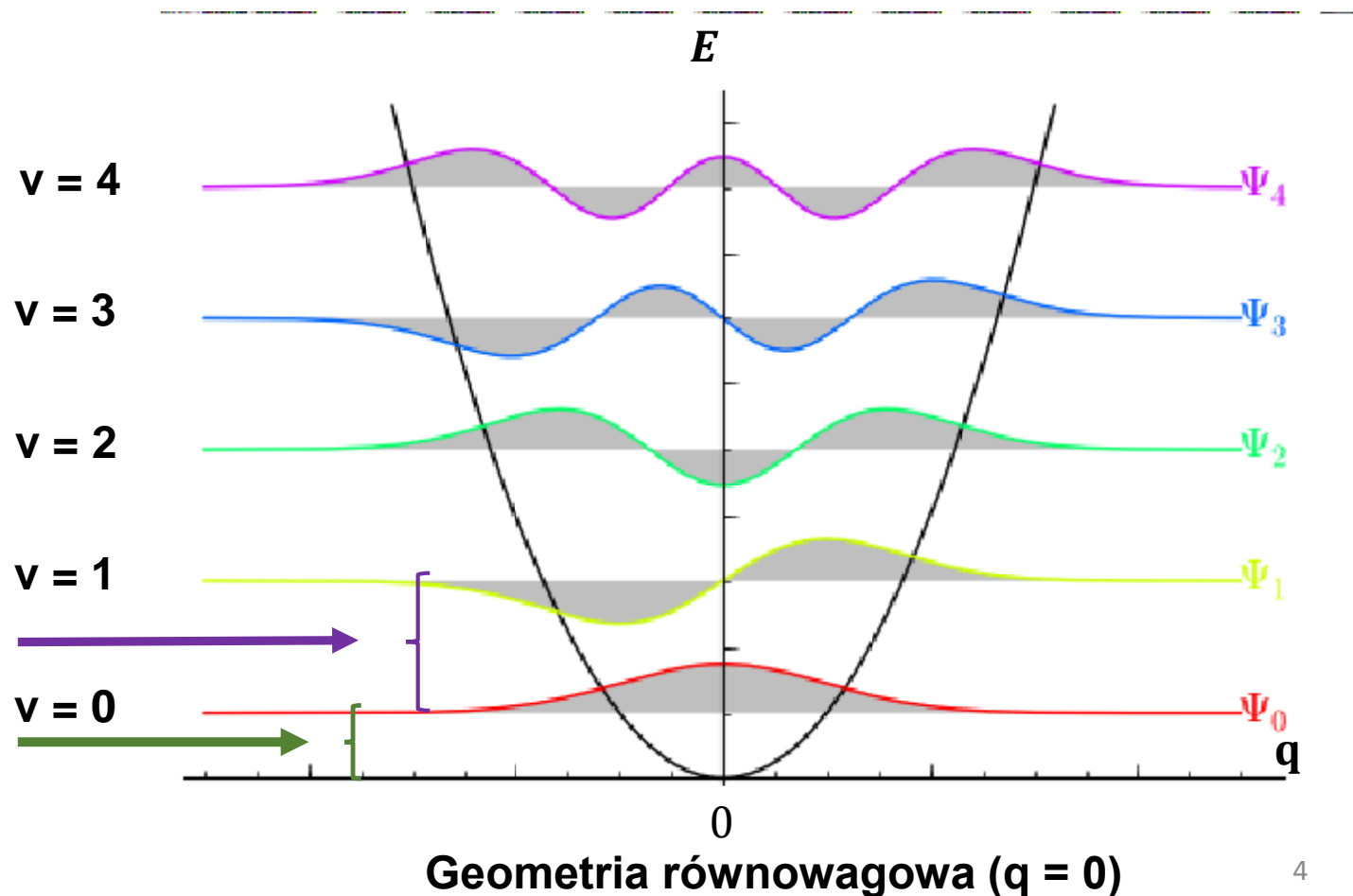
Energia nie może wynosić 0

Odległości
między poziomami energii
TAKIE SAME

Liczba węzłów
taka jak numer poziomu

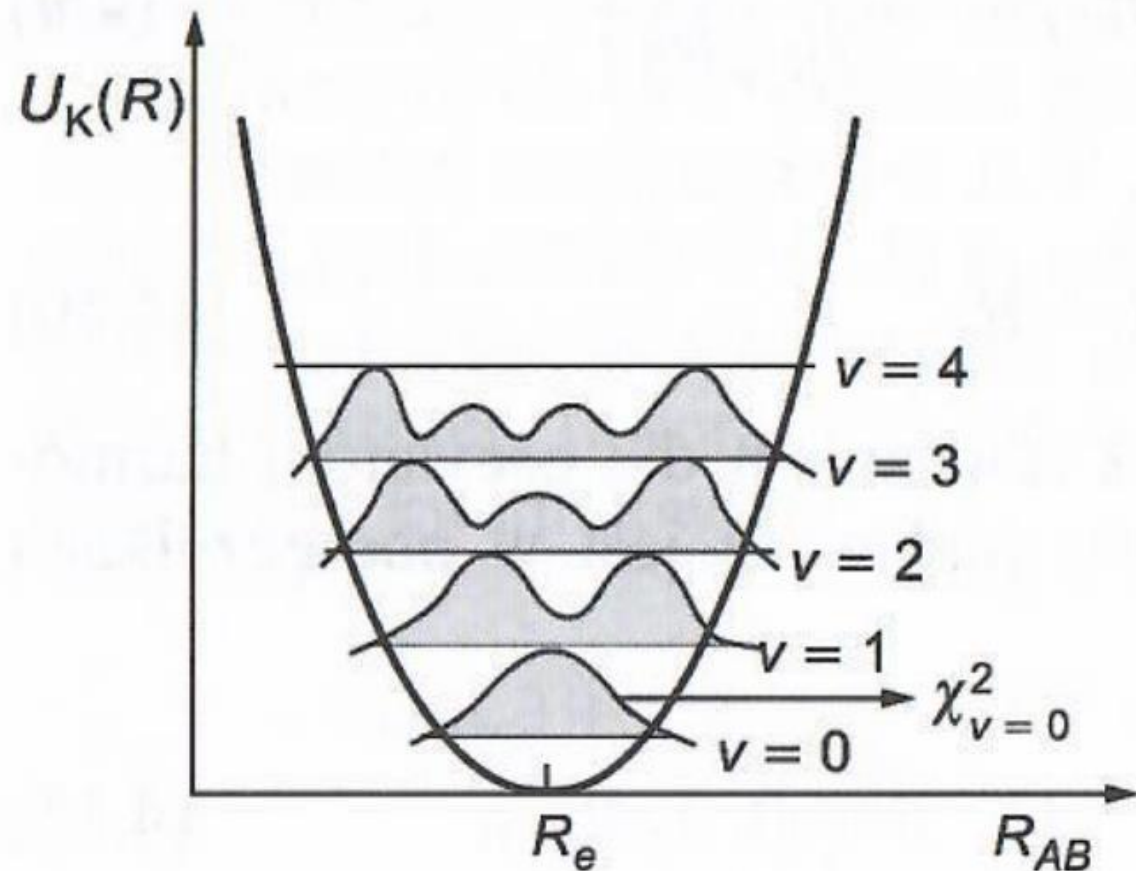
Wychylenia
poza długość wiązania

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

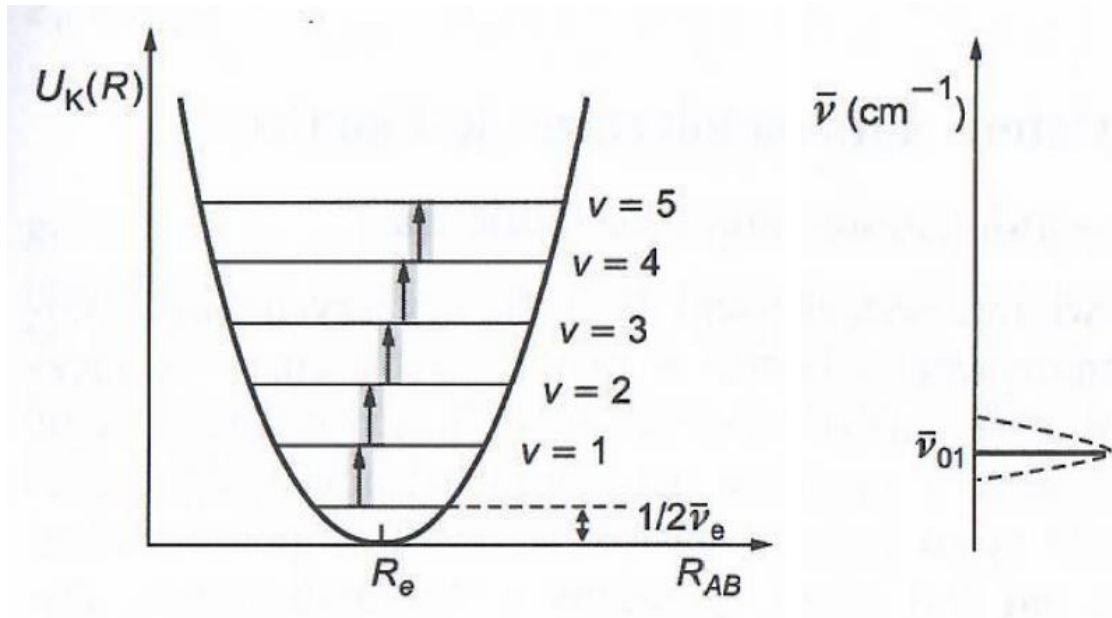


Kwadraty funkcji...

Jakie jest najbardziej prawdopodobne
położenie atomów
w stanie podstawowym?



Oscylator harmoniczny, a widmo oscylacyjne



U_K – energia potencjalna,
 R_{AB} – długość wiązania

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

jeden sygnał dla cząsteczki HCl
w widmie IR
przewidziane przez ten model

w widmie zarejestrowanym
pojawiają się zaś dodatkowe sygnały
o niższej intensywności

JAK TO WYJAŚNIĆ?

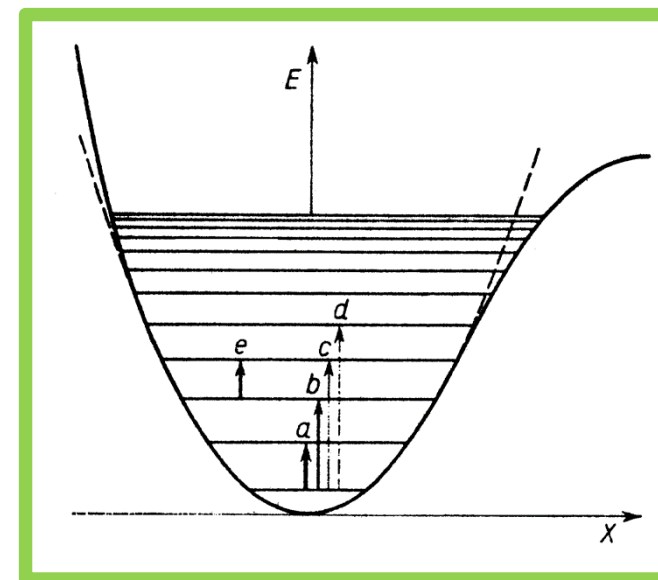
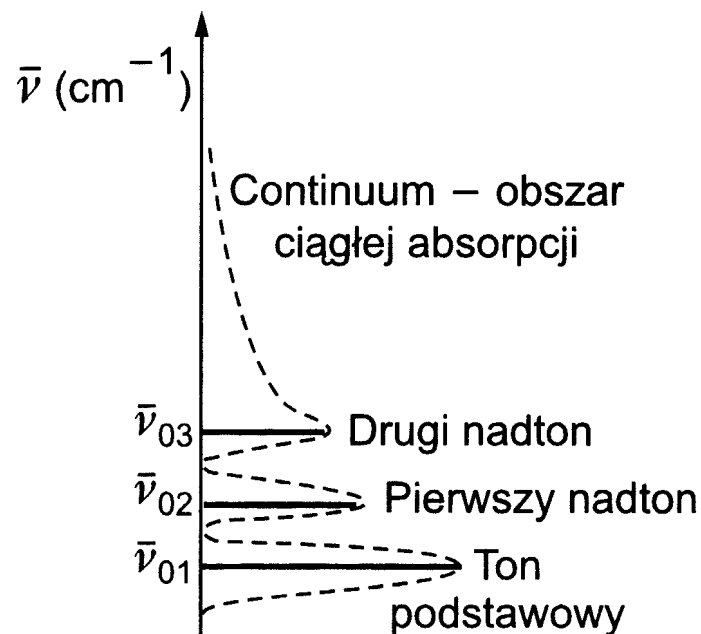
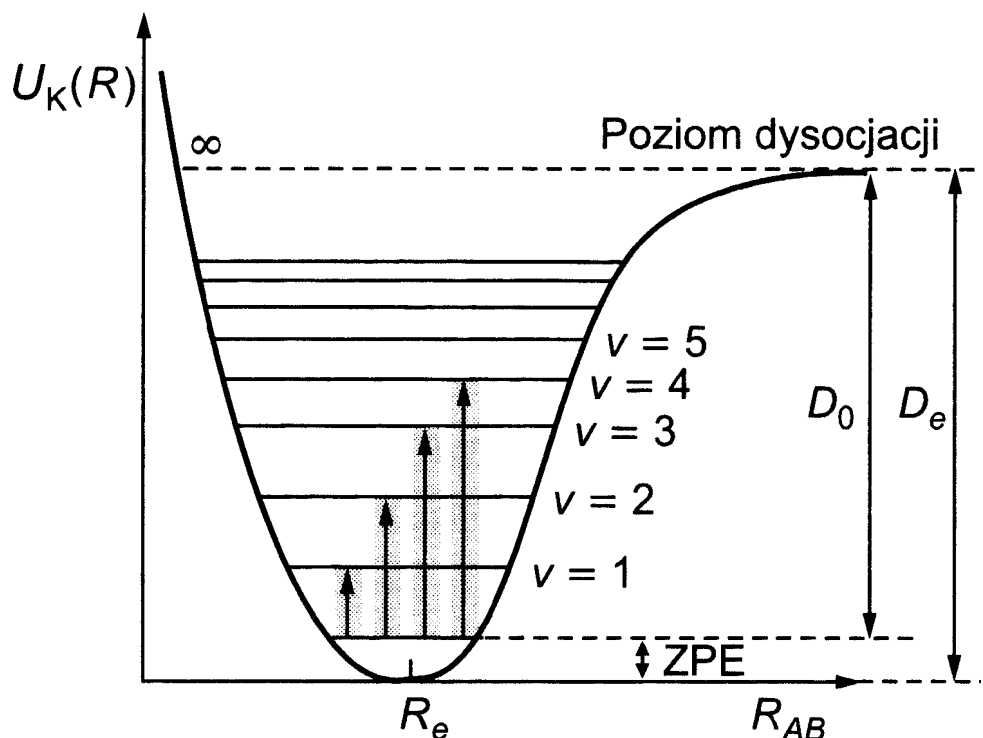
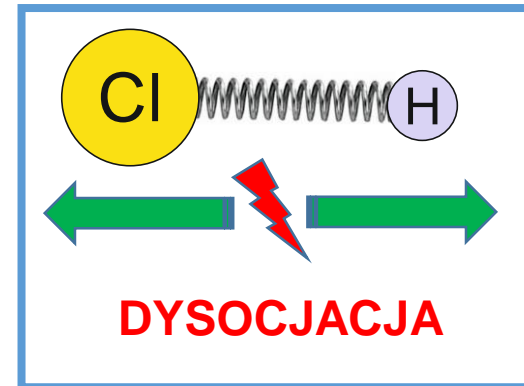
Oscylator **anharmoniczny** – Morse'a

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

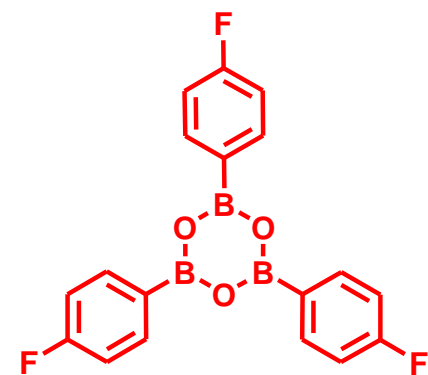
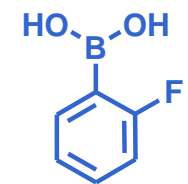
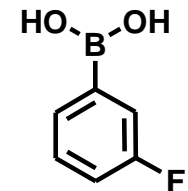
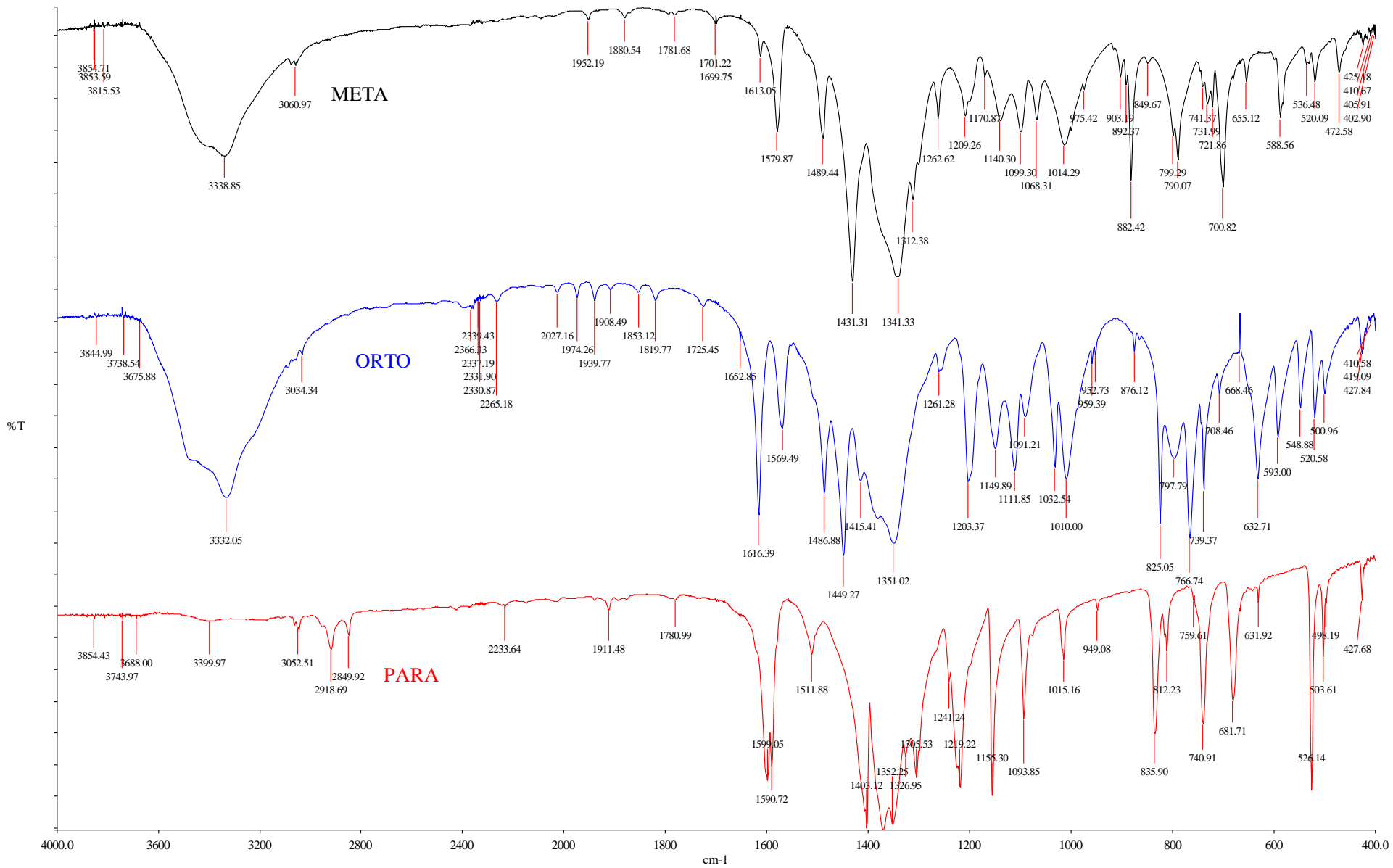
Różne odległości pomiędzy poziomami (maleją ze wzrostem energii)

Zniesione reguły przejścia

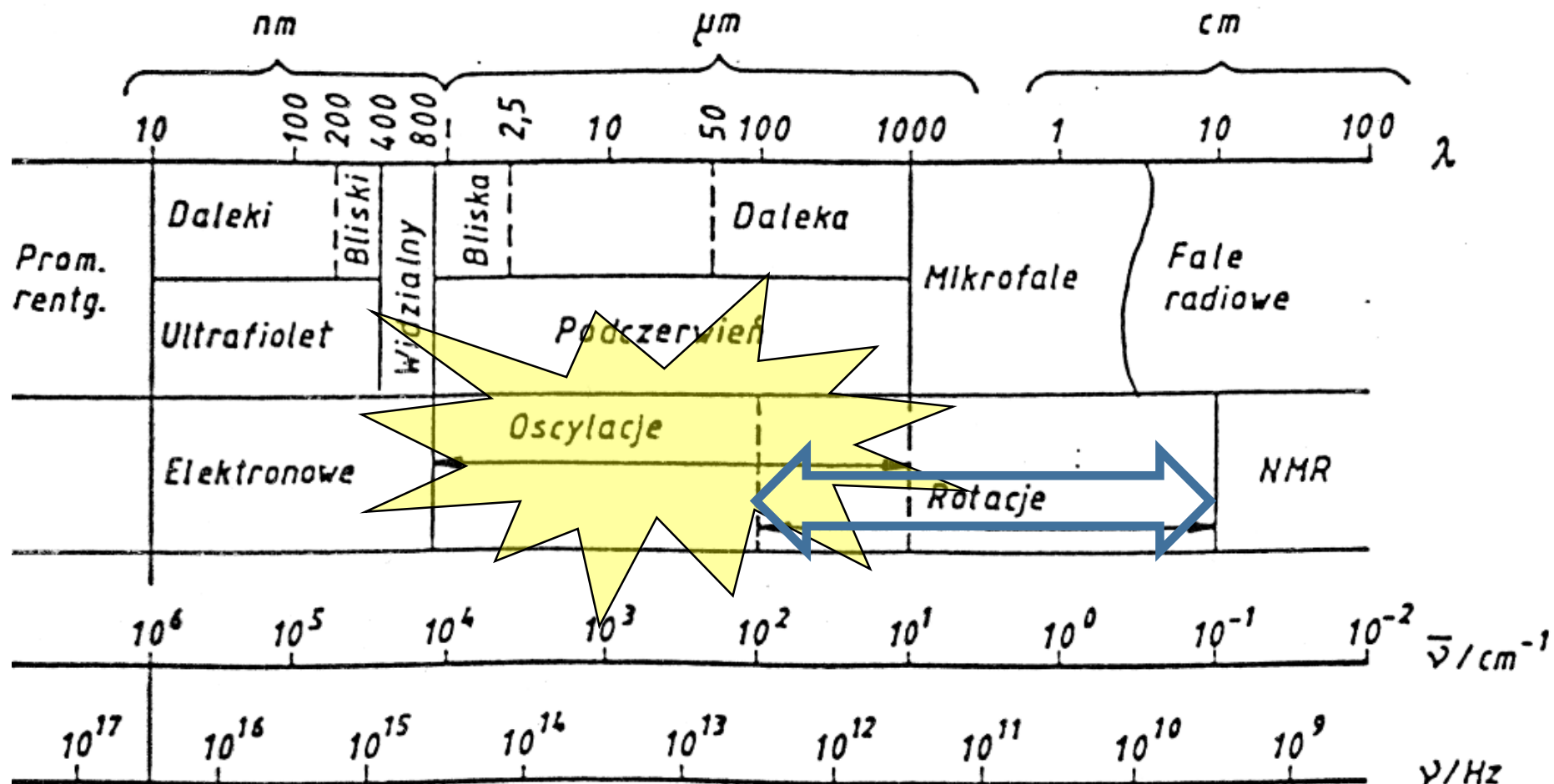
Pojawiają się dodatkowe pasma w widmie (tzw. nadtony).



Oscylator harmoniczny (kreski)
i anharmoniczny (linia ciągła)



Zakresy promieniowania elektromagnetycznego



← wzrost energii

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.

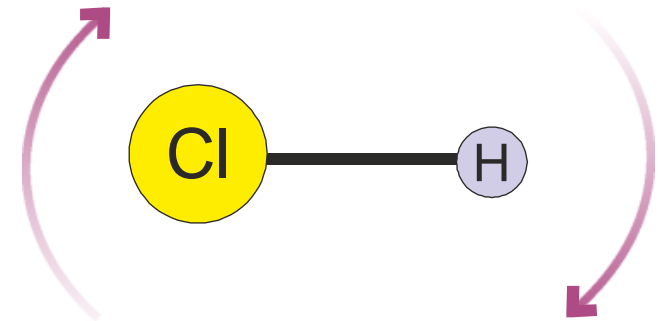
$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \Delta \quad \Delta \equiv \nabla^2 \text{ – laplajsan, operator Laplace'a}$$

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

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

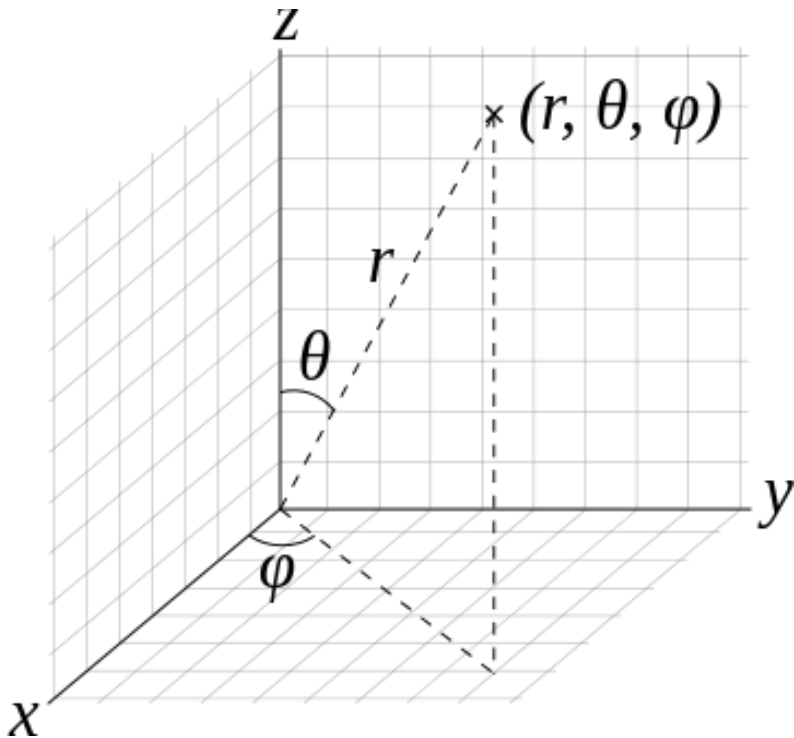
$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

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)**

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

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

Równanie Schroedingera

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_r}\Delta$$

Δ – laplasjan

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

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



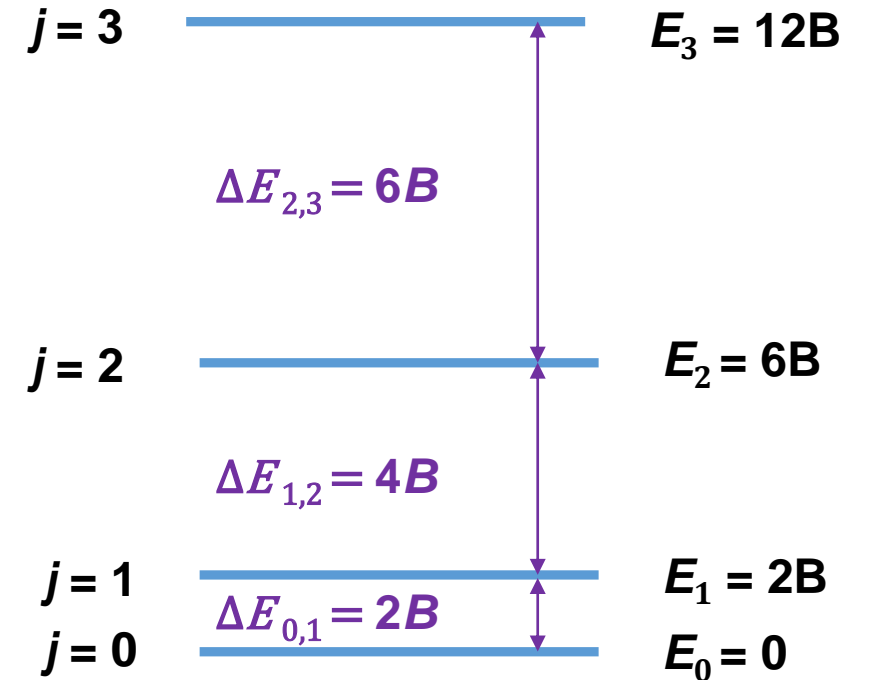
B – stała rotacyjna

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

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

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

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

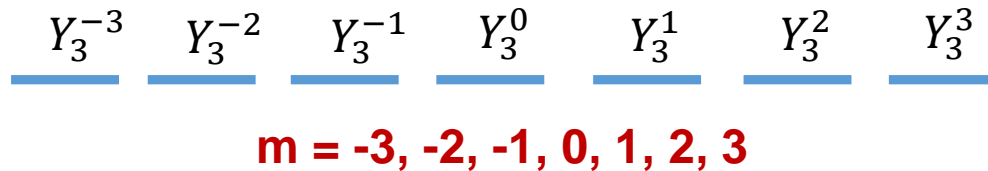
$$\hat{H}Y_j^m(\theta, \varphi) = E_j Y_j^m(\theta, \varphi)$$

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

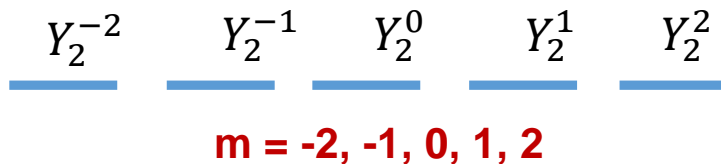
$$j = 0, 1, 2, \dots \quad m = -j \dots 0 \dots j$$



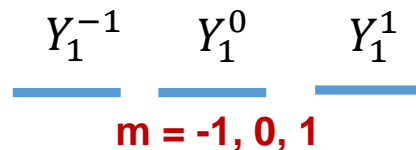
każdy poziom jest $2j+1$ -krotnie zdegenerowany



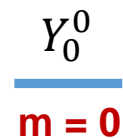
$$j = 3 \quad E_3 = 12B$$



$$j = 2 \quad E_2 = 6B$$



$$j = 1 \quad E_1 = 2B$$



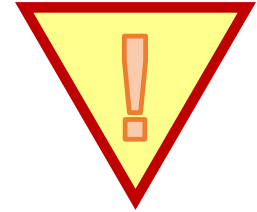
$$j = 0 \quad E_0 = 0$$

Poziomy energetyczne – degeneracja, obsadzenie

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

W poprzednich modelach nie było degeneracji.

Obsadzenie poziomów - rozkład Boltzmann:



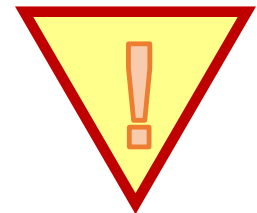
$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T} \quad g_j - \text{stopień degeneracji poziomu } j \quad g_j = (2j + 1) \quad g_0 = 1$$

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

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

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

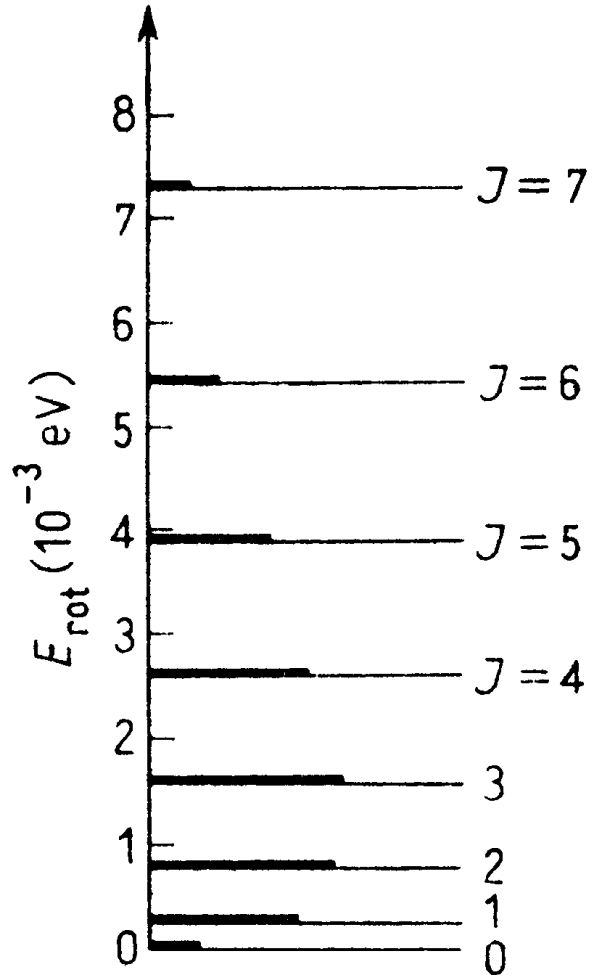
Dla temperatury pokojowej otrzymujemy:



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

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 wy\u017cszej energii decyduje wy\u0142adnik.

Ten cz\u0142on decyduje w stanach o ni\u017cszej energii.

SKALA W JEDNOSTKACH ENERGII, POPRZEDNIO WIELOKROTNO\u015a\u0107 B

Reguły wyboru – jakie przejścia...

$$\Delta j = \pm 1$$

„+” dla absorpcji, „-” dla emisji

(„-” możliwe też dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych)

Cząstka musi mieć trały moment dipolowy.

W przeciwnym wypadku
moment przejścia będzie równy 0.

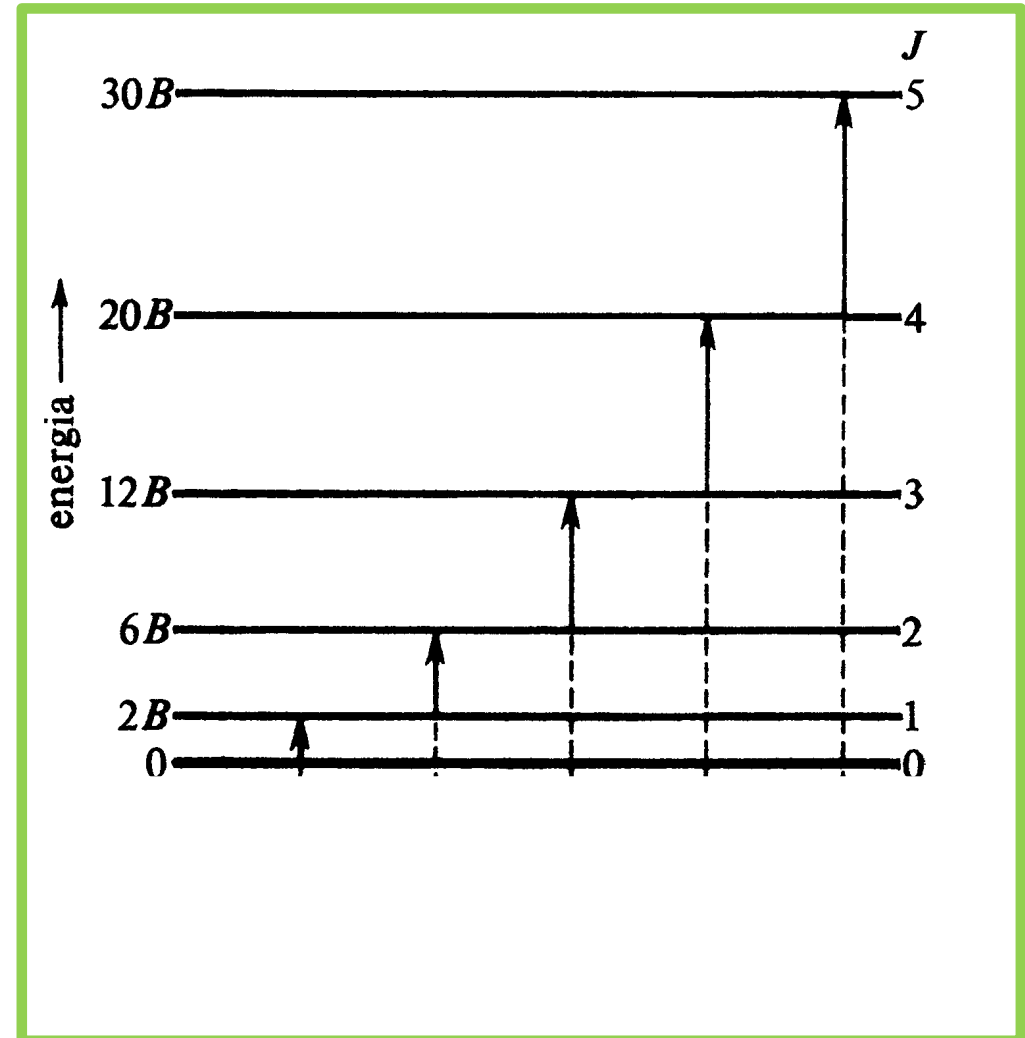
Jak przejść do widma?

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

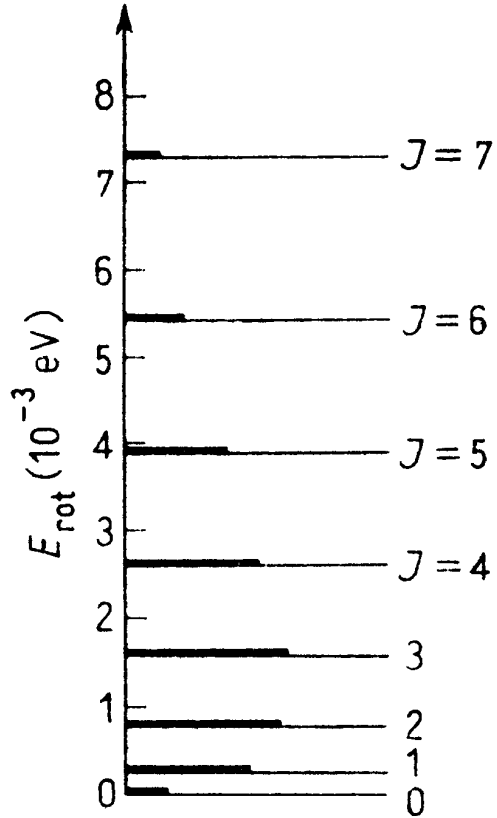
Ponieważ:

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

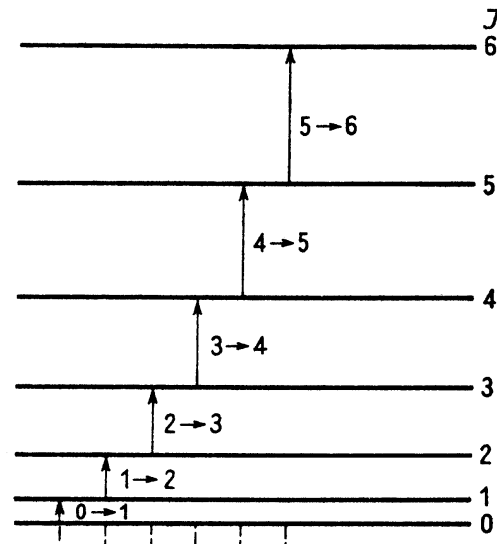
c – prędkość światła [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]



Obsadzenie poziomów, przejścia – intensywność sygnałów



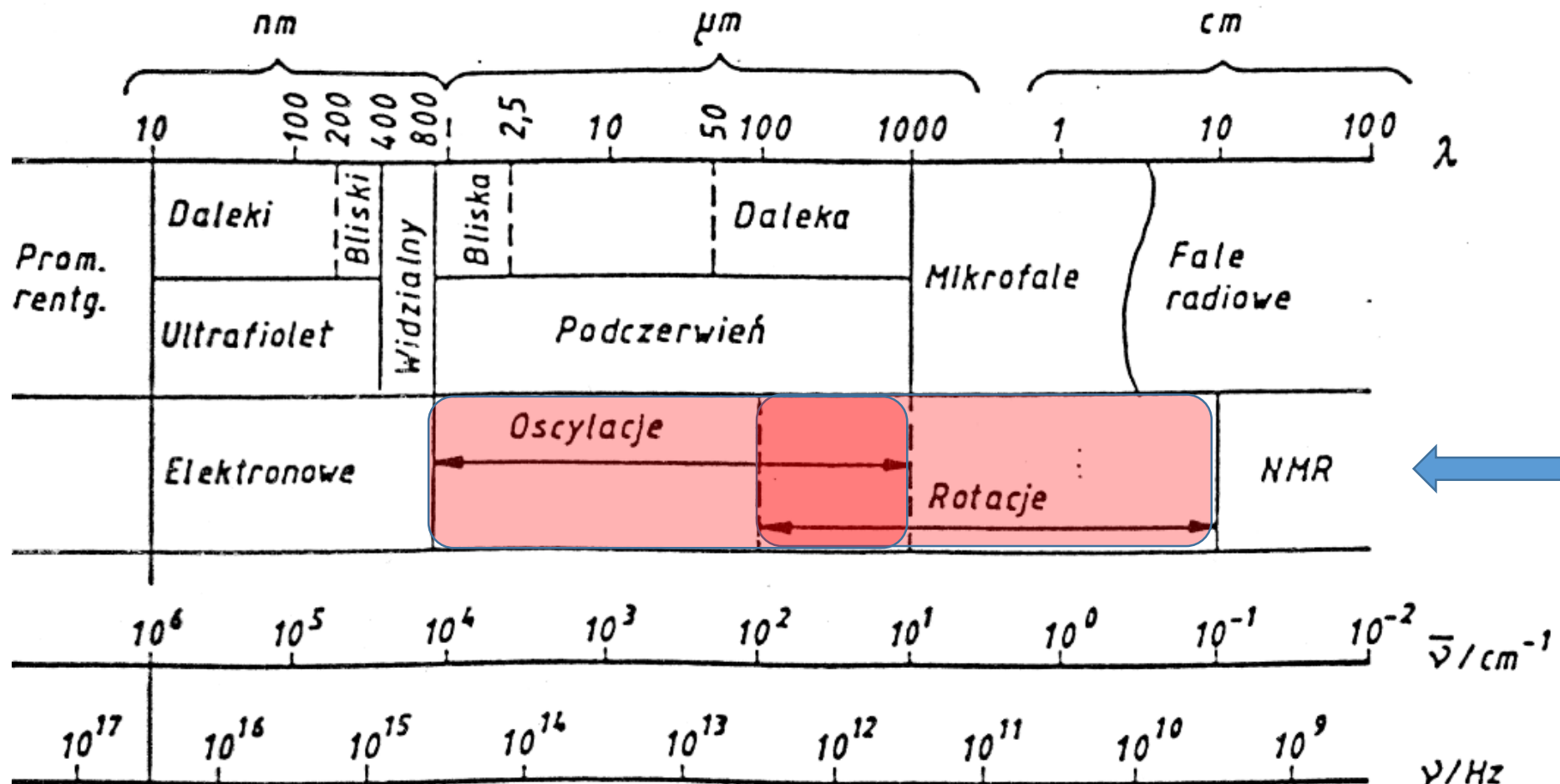
Poziomy,
obsadzenie



Poziomy,
przejścia

WIDMA ROTACYJNE
TYLKO W FAZIE GAZOWEJ!

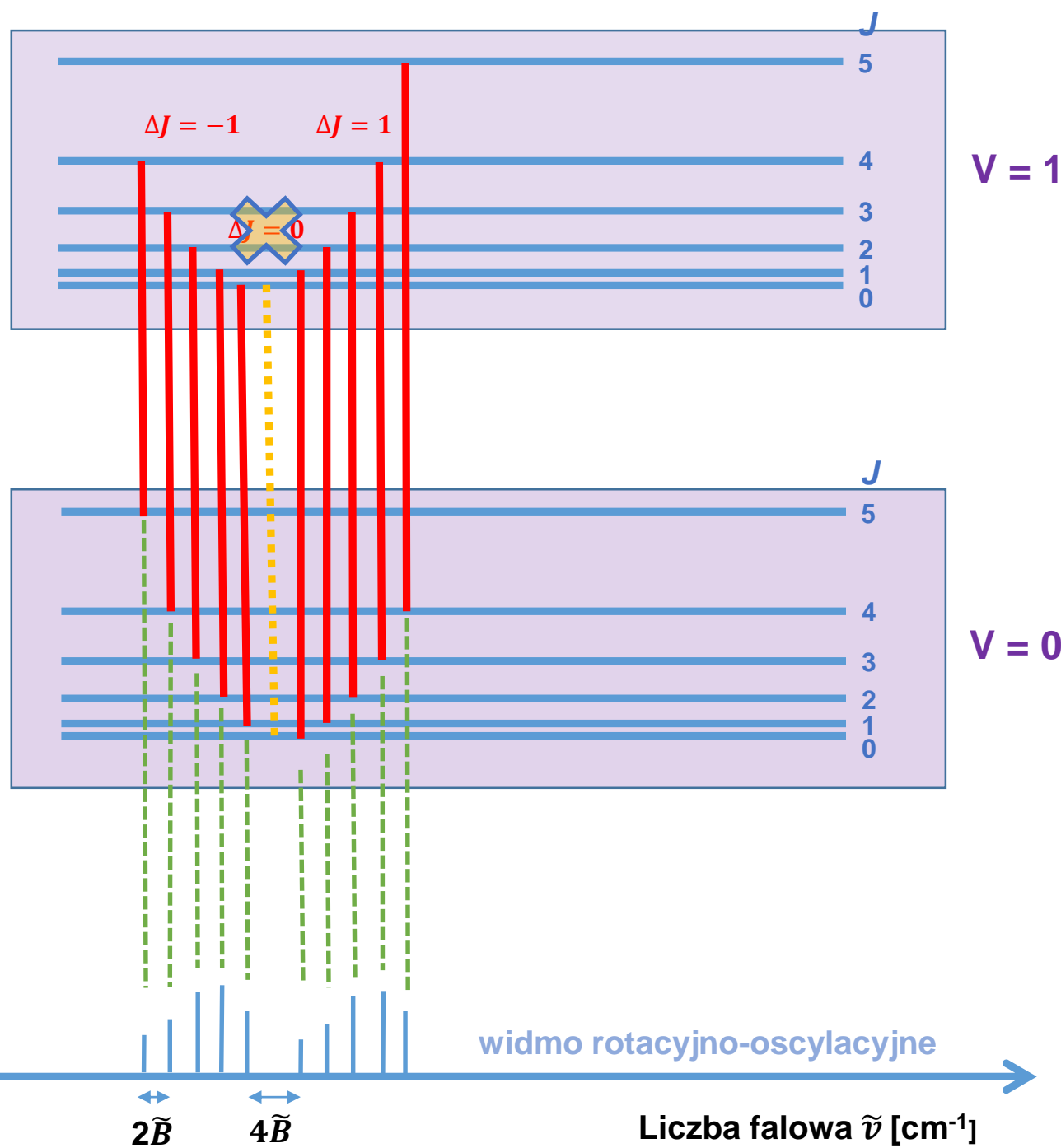
Widma oscylacyjno-rotacyjne



rodzaje pobudzeń

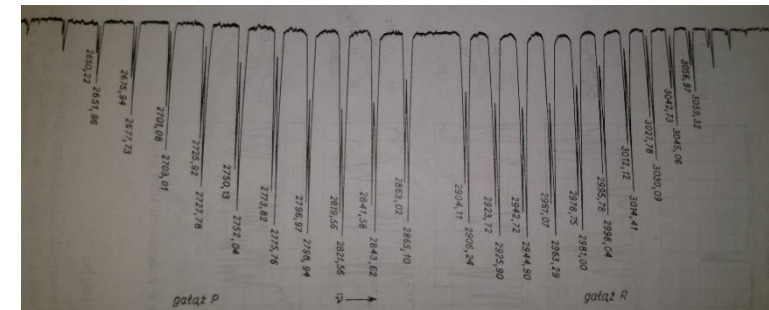
wzrost energii

energia



w fazie gazowej
równocześnie
oscyłacje i rotacje

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



Rys. Widmo absorpcyjne rotacyjno-oscyłacyjne HCl za G. M. Barrow, *Chemia Fizyczna*, PWN, 1978, str. 298.

Atom wodoru

Elektron porusza się wokół jądra

Obie cząstki obdarzone są ładunkiem

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_z}$$

m_z - masa jądra (liczba masowa „z”)

m_e - masa elektronu

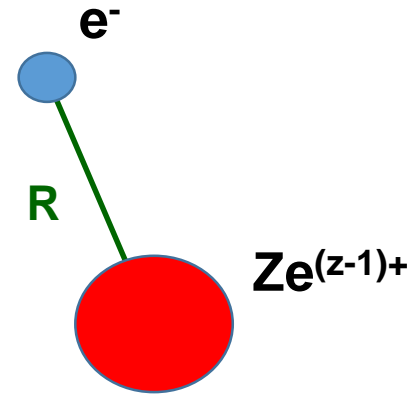
$$m_z \gg m_e \longrightarrow m_r \cong m_e$$

We współrzędnych kartezjańskich:

$$R = \sqrt{(x_z - x_e)^2 + (y_z - y_e)^2 + (z_z - z_e)^2}$$

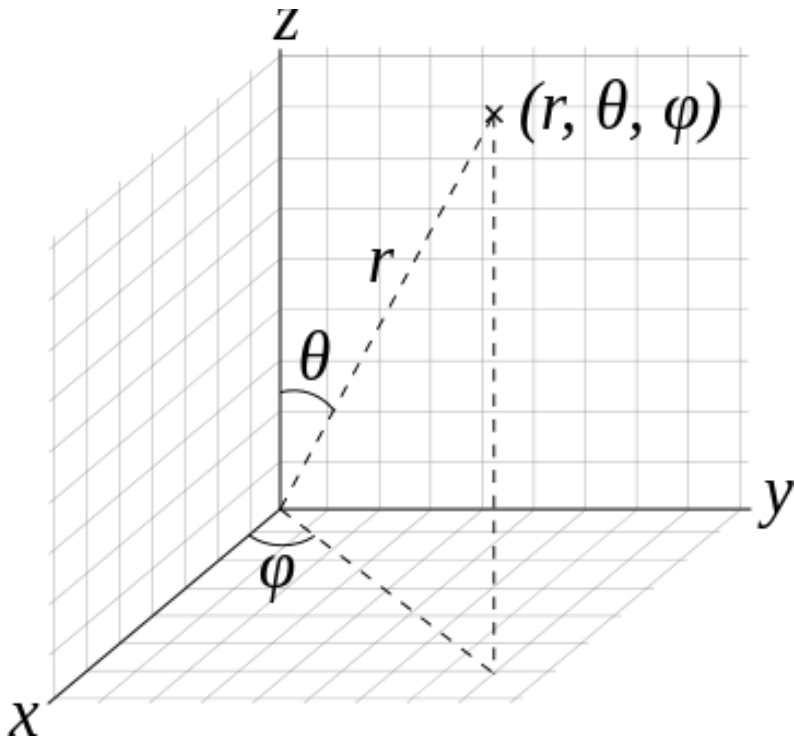
x, y, z – współrzędne kartezjańskie jądra i elektronu

WYGODNIEJ BĘDZIE WE WSPÓŁRZĘDNYCH SFERYCZNYCH



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?

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

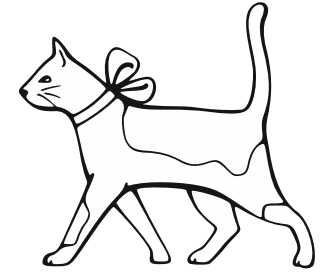


Atom wodoru i jony wodoropodobne – równanie Schroedingera

Energia potencjalna dwóch ładunków znajdujących się w odległości R od siebie:

$$V = \frac{-Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 R}$$

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni



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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \Delta - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

we współrzędnych sferycznych:

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

Z = 1 (atom wodoru)

Z = 2 (jon He^+)

Z = 3 (jon Li^{2+})

Z = 4 (jon Be^{3+})

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

część
radialna

harmonika
sferyczna

$$E_n = \frac{-Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} = \frac{-Z^2 e^2}{2 a_0 n^2} \quad \uparrow \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

jednostka
odległości (1 bohr)

Jednostki atomowe

Naturalne w mechanice kwantowej – wygodne.

Założenia:

$\hbar = 1$ $e = 1$ $m = 1$ ładunek (-) i masa elektronu

$a_0 = 1 \text{ bohr}$ pierwszy promień orbity Bohra

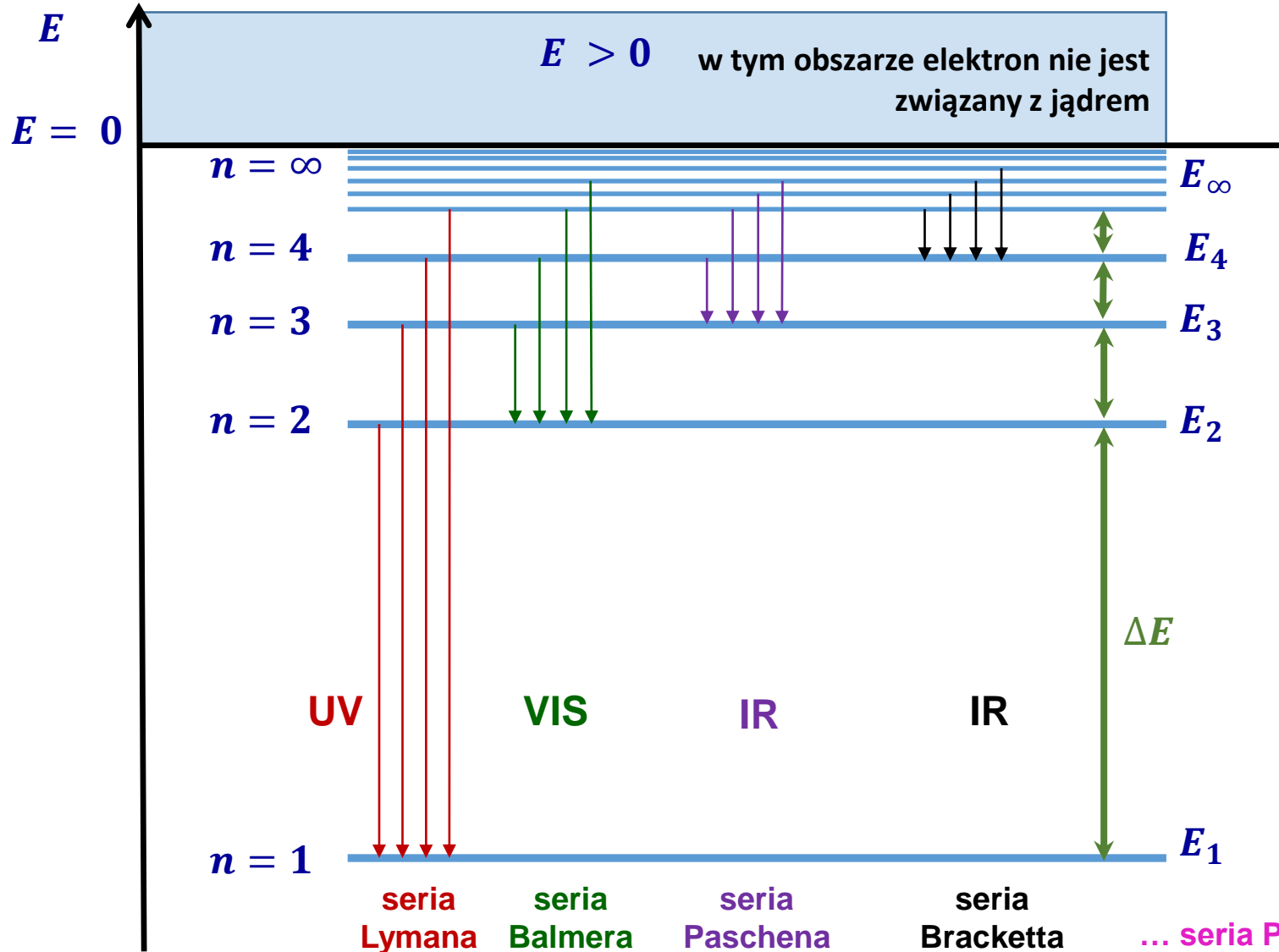
$$E_n = \frac{-e^2}{2 a_0 n^2} \quad \longrightarrow \quad E_n = -\frac{1}{2 n^2}$$

hartree – jednostka energii

debaj (D) – jednostka momentu dipolowego



Schemat poziomów energetycznych, serie widmowe – atom wodoru



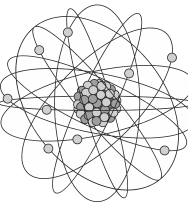
$$Z = 1$$

$$E_n = \frac{-e^2}{2 a_0 n^2}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \frac{-e^2}{2 a_0}$$

kolejne poziomy są coraz bliżej siebie

Niels Bohr, 1913
„stany stacjonarne”
ograniczenia modelu



Atom wodoru – funkcje falowe

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Funkcje falowe ψ zależą od: r, θ, φ oraz trzech liczb kwantowych:

1. n – główna liczba kwantowa – kwantuje całkowitą energię układu.

Przyjmuje wartości: $1, 2, 3 \dots$

2. l – poboczna liczba kwantowa

Przyjmuje wartości: $0, 1, 2, 3, \dots n - 1$

3. m – magnetyczna liczba kwantowa

Przyjmuje wartości: $-l \dots 0 \dots l$

Energia zależy od jednej liczby kwantowej n .

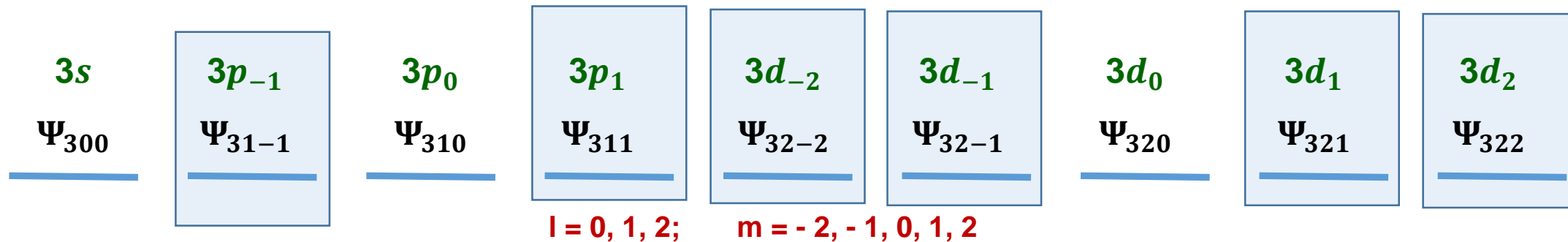
$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{2a_0 n^2}$$



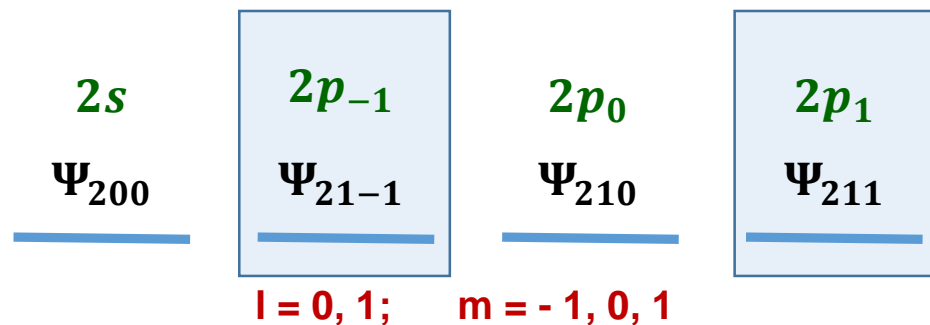
DEGENERACJA

Krotność degeneracji: n^2

$n = 3$



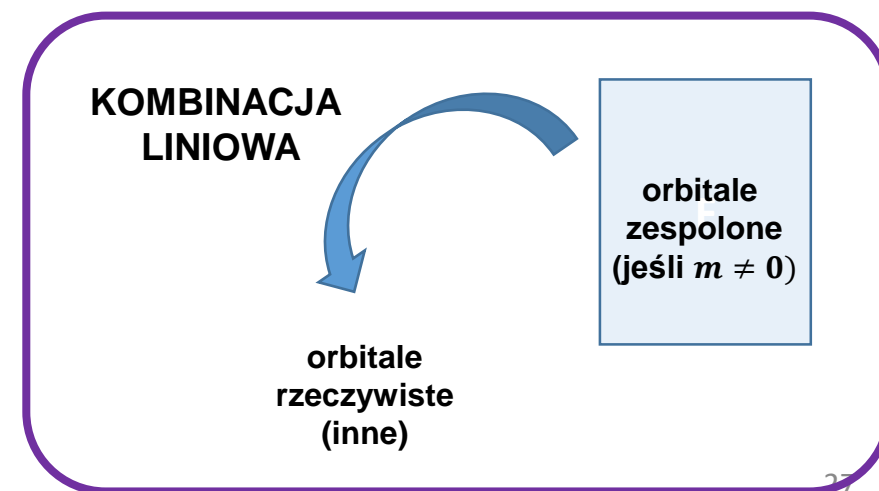
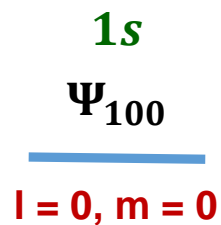
$n = 2$



Podane funkcje falowe to **ORBITALE**

zwyczajowo: s, p, d, (f)

$n = 1$



Krotność degeneracji: n^2

Wybrane funkcje falowe rzeczywiste

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$3s = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/3a_0} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right)$$

$$2s = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)$$

$$3p_x = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) x$$

$$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/2a_0} x$$

$$3p_y = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) y$$

$$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/2a_0} y$$

$$3p_z = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) z$$

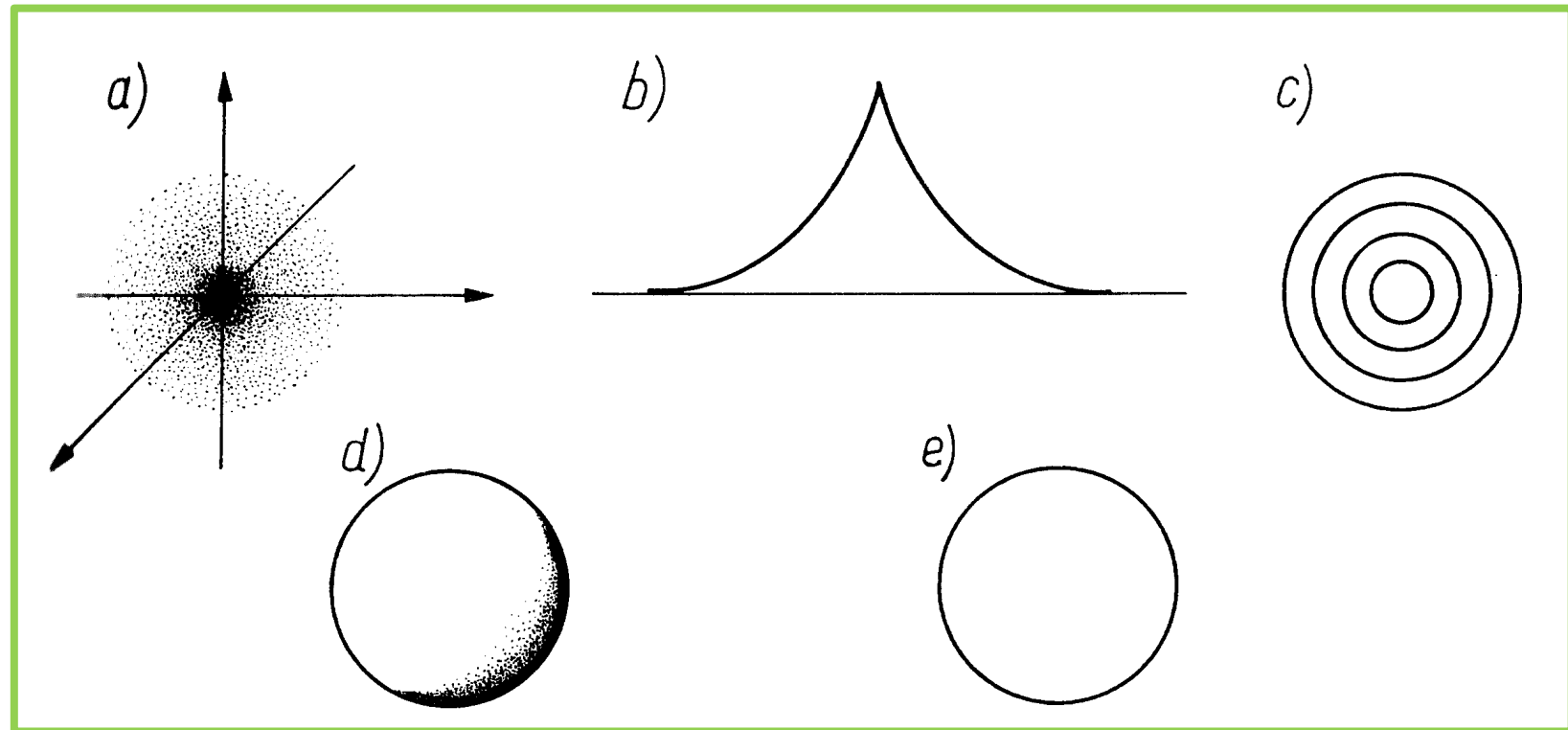
$$2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/2a_0} z$$

Rozkład ładunku – graficznie

Dla przykładowej funkcji falowej elektronu: $\Psi = Ne^{-r}$

r - odległość elektronu od ustalonego punktu w przestrzeni

N - współczynnik normalizacyjny



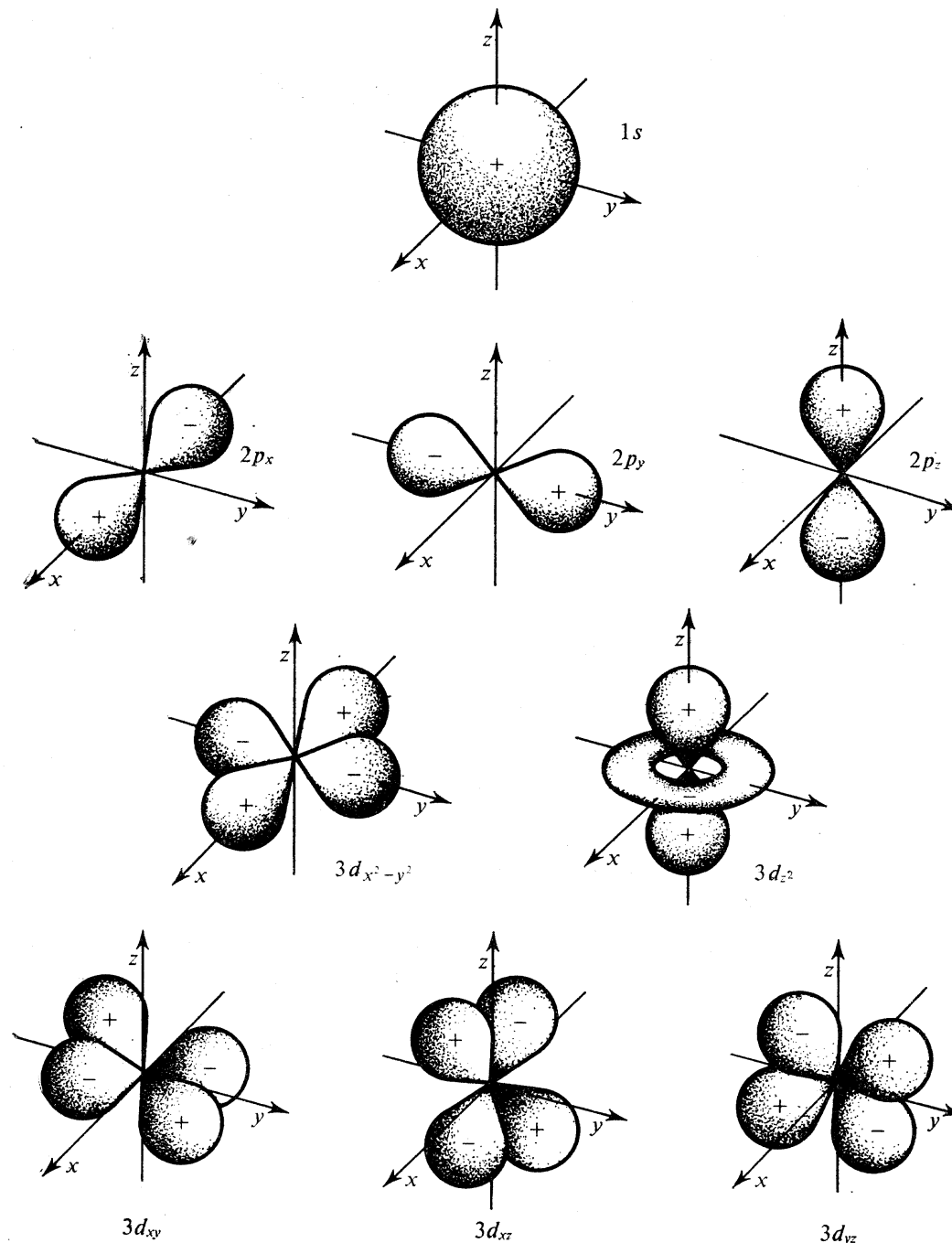
Rys. za: W. Kołos, J. Sadlej, Atom i cząsteczka, WNT, W-wa, 1998, str. 39.

Przestrzenny rozkład kątowej gęstości prawdopodobieństwa oraz znak kątowej części wyjściowych orbitali rzeczywistych.

Powierzchnie graniczne – zamykają obszary,
gdzie mamy określone (np. 90%)
prawdopodobieństwo znalezienia elektronu.

Kształt jest istotny –
wiązanie chemiczne
to nałożone
przestrzennie
orbitale.

Rys. za: K. Pigoń, Z. Ruziewicz,
Chemia Fizyczna, PWN, W-wa, 1980, str. 510



Radialna i kąтова gęstość prawdopodobieństwa

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie przestrzeni $d\tau$: $P = \Psi\Psi^* d\tau$

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w elemencie przestrzeni $d\tau$:

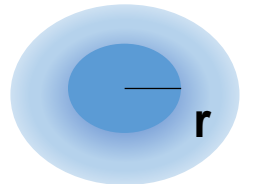
$$\rho(\theta, \varphi, r) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \Psi^2 r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta$$

$$\begin{aligned} &\theta, \theta + d\theta \\ &\varphi, \varphi + d\varphi \\ &r, r + dr \end{aligned}$$

Wyróżnić możemy część radialną (zależną od promienia r) oraz część kątową (zależną od kątów):

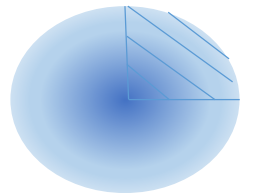
$$\rho(r) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} r^2 \Psi^2 \sin\theta d\varphi d\theta$$

- radialna gęstość prawdopodobieństwa



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

- kąтова gęstość prawdopodobieństwa



Radialna gęstość prawdopodobieństwa

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

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \Psi = RY$$

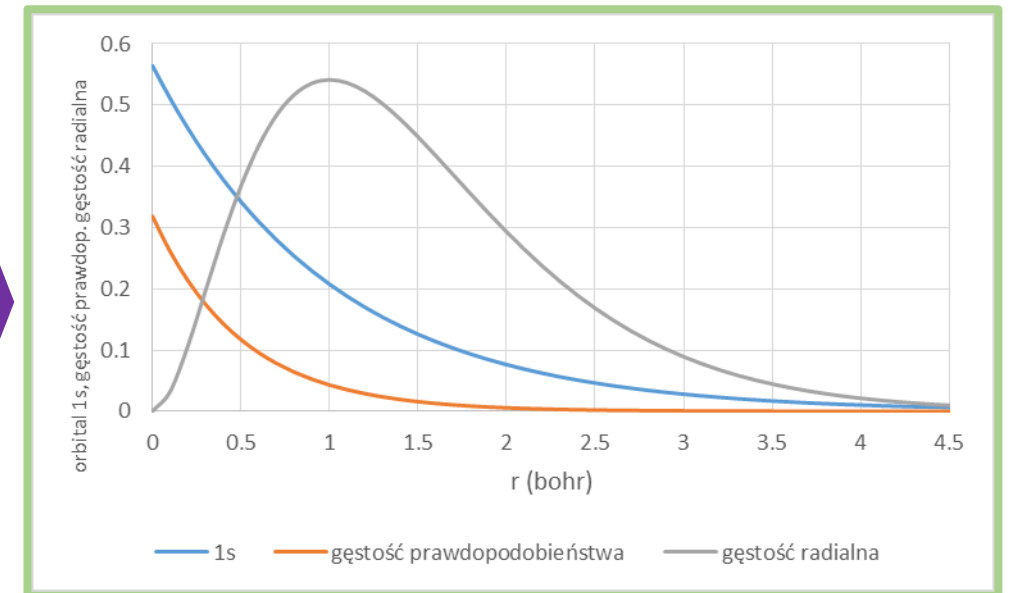
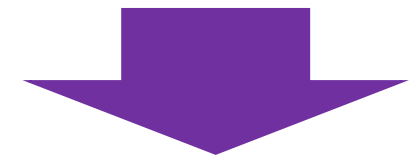
$$\rho(r) = r^2 R^2 \underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y^2 \sin\theta d\varphi d\theta}_1 \quad \Rightarrow \quad \rho(r) = r^2 R^2$$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad \Rightarrow \quad \rho = |\psi_{100}|^2$$

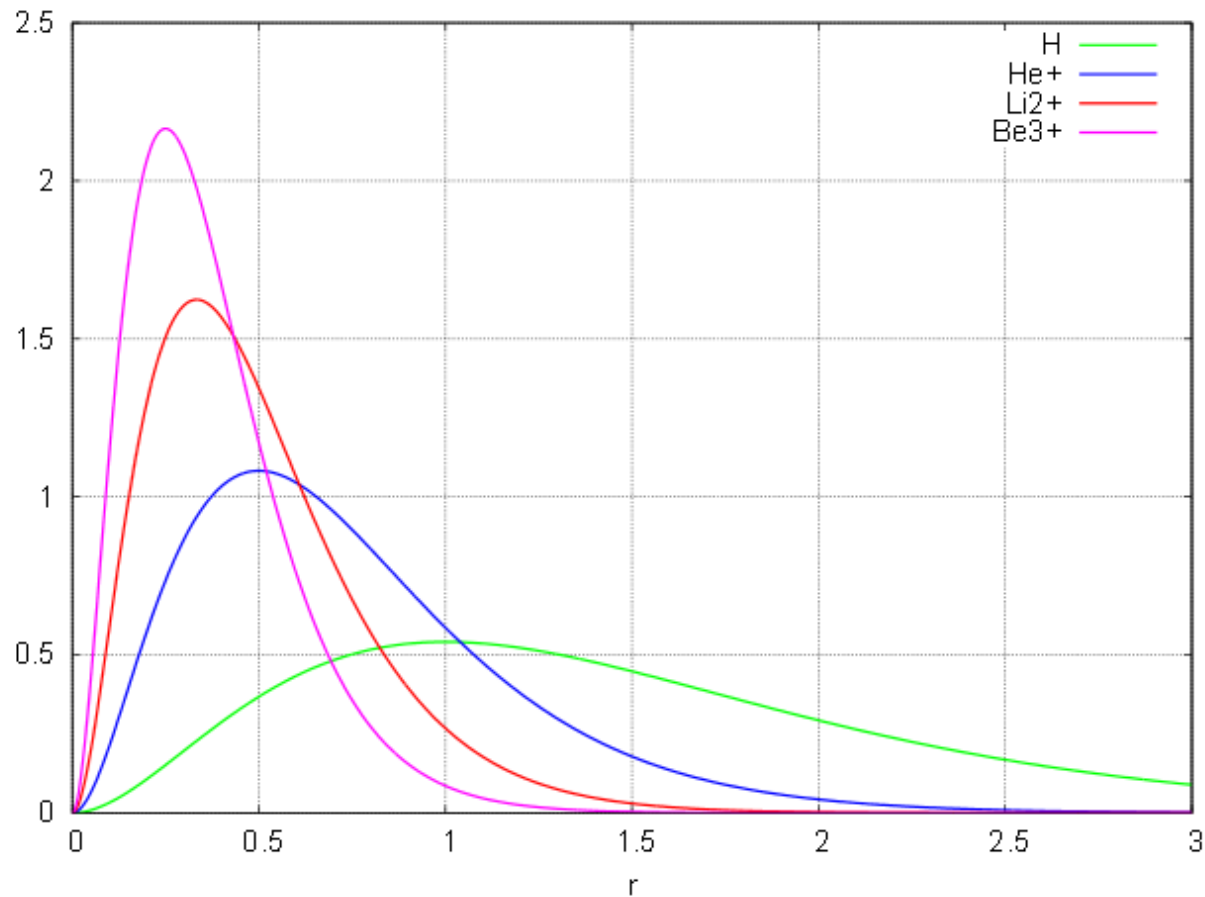
$$z = 1, a_0 = 1$$

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad \Rightarrow \quad \rho(r) = r^2 R^2$$

Stan podstawowy
atomu wodoru.
ORBITAL ψ_{100} (1s)



Radialna gęstość prawdopodobieństwa – atom wodoru i jony wodoropodobne



Rys. za: M. Jeziorska, A. Tucholska, M. Hapka, T. Grining,
Chemia kwantowa – proste modele, UW, W-wa, 2014, str. 50

Wprowadzenie do układów wieloelektronowych

Jeśli mamy dwa (lub więcej) elektrony w atomie, to odpychają się one wzajemnie
– siła odpychania zależy od odległości, która się zmienia w ruchu.

Brak ścisłych rozwiązań – rozwiązania przybliżone.

Liczby kwantowe: n, l, m nie wystarczają do pełnego opisu stanu elektronu
(w atomie wodoru spin był zawsze $\frac{1}{2}$ dlatego się go pomijało).

Niezbędna jest dodatkowo magnetyczna spinowa liczba kwantowa m_s
kwantująca własny moment pędu elektronu $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Ψ_{nlm} orbital atomowy

λ_{nlms} spinorbital – jednoelektronowa funkcja falowa zależąca
od współrzędnych przestrzennych oraz od spinu

$\lambda_{nlms} = \Psi_{nlm}\alpha$ α i β – funkcje spinowe

$\lambda_{nlms} = \Psi_{nlm}\beta$

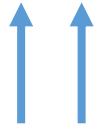
Wprowadza się również liczbę kwantową całkowitego spinu układu wieloelektronowego (S).

Multipletowość układu wieloelektronowego



$$S = 1$$

stan trypletowy



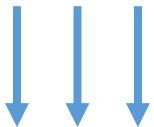
$$S = 1$$

stan trypletowy



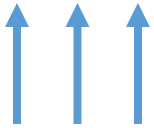
$$S = 0$$

stan singletowy



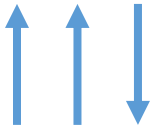
$$S = \frac{3}{2}$$

stan kwartetowy



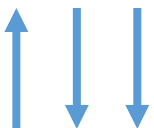
$$S = \frac{3}{2}$$

stan kwartetowy



$$S = \frac{1}{2}$$

stan dubletowy



$$S = \frac{1}{2}$$

stan dubletowy

$$\text{Multipletowość} = 2S + 1$$

DEGENERACJA

Nierozróżnialność jednakowych cząstek

Identyczne cząstki są nierozróżnialne.

Jeśli są to dwa fermiony (np. elektrony) 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.

Nie może być w atomie dwóch elektronów, mających jednakowe wszystkie cztery liczby kwantowe

Zakaz Pauliego.

Przybliżenie jednoelektronowe

Przybliżenie, w którym każdemu z elektronów przyporządkowujemy oddzielną jednoelektronową funkcję falową czyli oddzielny spinorbital.

Metoda orbitali atomowych (w odniesieniu do atomów).

Metoda orbitali molekularnych (w odniesieniu do cząsteczek).

W układzie wieloelektronowym najprostszą funkcją falową byłaby funkcja w postaci iloczynu spinorbitali:

$$\Phi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)$$

Nie spełnia ona jednak warunku antysymetryczności względem permutacji (zamianie) elektronów.

Funkcja antysymetryczna względem permutacji zmienia znak przy zamianie miejscami identycznych cząstek:

$$\Phi(1, 2, 3, \dots, N) = -\Phi(2, 1, 3, \dots, N)$$

Dlatego zakłada się funkcję falową układu N elektronowego
w postaci wyznacznika zbudowanego z N spinorbitali:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & & & \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Wyznacznik Slatera

Permutacji elektronów odpowiada przestawienie kolumn wyznacznika,
co oznacza zmianę jego znaku.

Dziękuję za uwagę