Stavy molekul

Existence atomů je podle klasické představy zhola nemožná.

Richard Feynman, 1966

2.

Elektronové,
vibrační,
rotační a
translační stavy molekul.
Lineární harmonický oscilátor,
energie nulového bodu,
vibrace dinukleární molekuly,
tuhý rotor.

konceptuální, analytický popis:

$$\varepsilon = \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{e}}}_{\text{MO}} + \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{v}}}_{\text{LHO}} + \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{r}}}_{\text{tuhý rotor}} + \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{t}}}_{\text{potenciálová jáma}}$$

- interakce elektronových a vibračních stavů … stereochemicky nerigidní molekuly (amoniak, toluen, cyklohexan…)
- striktně vzato, nelze použít Born-Oppenhaimerovo přiblížení

- interakce vibračních a rotačních stavů

- translační stavy … makroskopické kvantové efekty při $T \to 0$ (Bose-Einsteinova kondenzace)

Elektronické stavy molekul

obecně: více elektronů … konfigurace … Slaterův determinant

atom (kulově symetrický) – zachovává se (4 kvantová čísla)

- energie
- moment hybnosti (velikost)
- jedna složka momentu hybnosti
- spin

(pro víceelektronový atom jsou vodíková kvantová čísla jen přibližná)

lineární molekula (válcově | kuželově symetrická) – zachovává se

- energie
- jedna složka momentu hybnosti
- spin

obecná molekula – s $\hat{H}$ komutují jen operátory symetrie molekulové elektrony se charakterizují počtem (náboj) a

multiplicitou $2S+1$

(celkový spin molekulových elektronů je roven polovině nespárovaných elektronů;
spinem se zde míní kvantové číslo velikosti spinu)

MO je charakterizován jednoelektronovou energií (SCF) a symetrií

(symetrií se zde míní příslušnost MO
k neredukovatelné reprezentaci bodové grupy symetrie molekuly)

MO mohou být
symetrické (transformace nemění znaménko MO)
antisymetrické (transformace mění znaménko MO)
vůči operacím symetrie

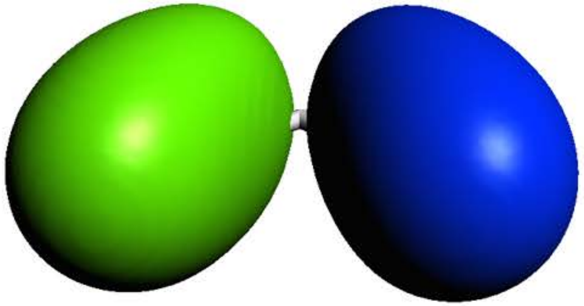
Př.: karben (methylen) CH_2 patří do grupy C_{2v}
může být v tripletovém nebo singletovém stavu

CH_2

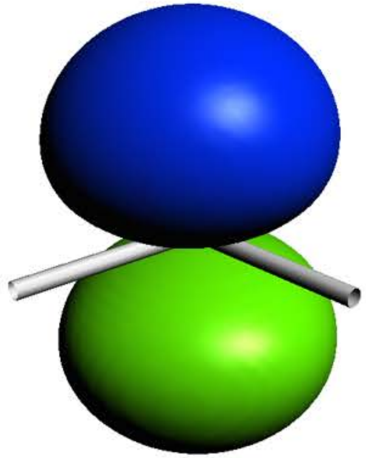
triplet
CH 108.9 pm
HCH 138°

singlet
CH 112.5 pm
HCH 101°

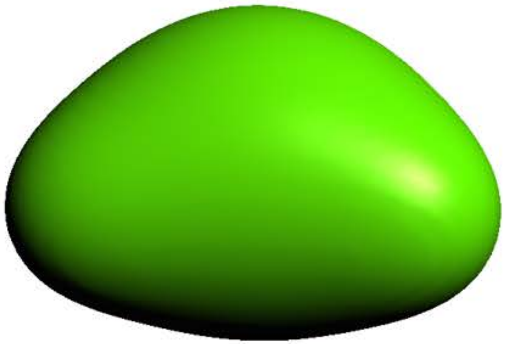
rozdíl energie: 0.632 eV



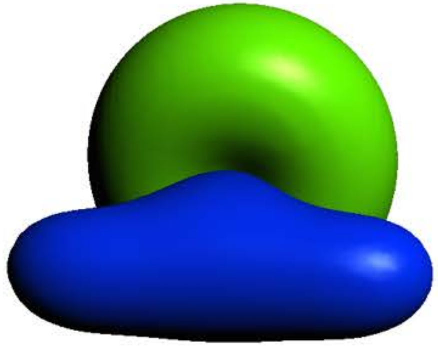
b_2 –0.364 eV



b_1 –0.195 eV



a_1 –0.609 eV



a_1 –0.218 eV

Vibrační stavy molekul

klasický, jednorozměrný oscilátor:

$$F = -kx(t) = ma = m\frac{d^2x(t)}{dt^2} \quad \Rightarrow \quad x(t) = L\cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$$

k ... silová konstanta; m ... hmotnost; maximální $x = L$

$$\sqrt{\frac{k}{m}}t' = 2\pi \quad \Rightarrow \quad t' = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{t'} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

t' ... doba jedné oscilace; ν ... frekvence

potenciální energie:

$$V(x) = \int_0^x -F(x)\,dx = kxdx = \frac{1}{2}kx^2$$

Lineární harmonický oscilátor (LHO)

SR: $$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi$$

řešení – vlastní hodnoty:

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu;\ v=0,1,2,\ldots$$

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu$$ ... energie nulového bodu

ekvidistantní hladiny

řešení – vlastní funkce LHO

(Hermitovy polynomy):

$$\psi_n(y) = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\frac{1}{2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} H_n(y)\exp\left(-\frac{y^2}{2}\right); \quad y = \sqrt{\beta}x$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots; \quad \beta^2 = mk/\hbar^2$$

$$H_0(y) = 1;$$

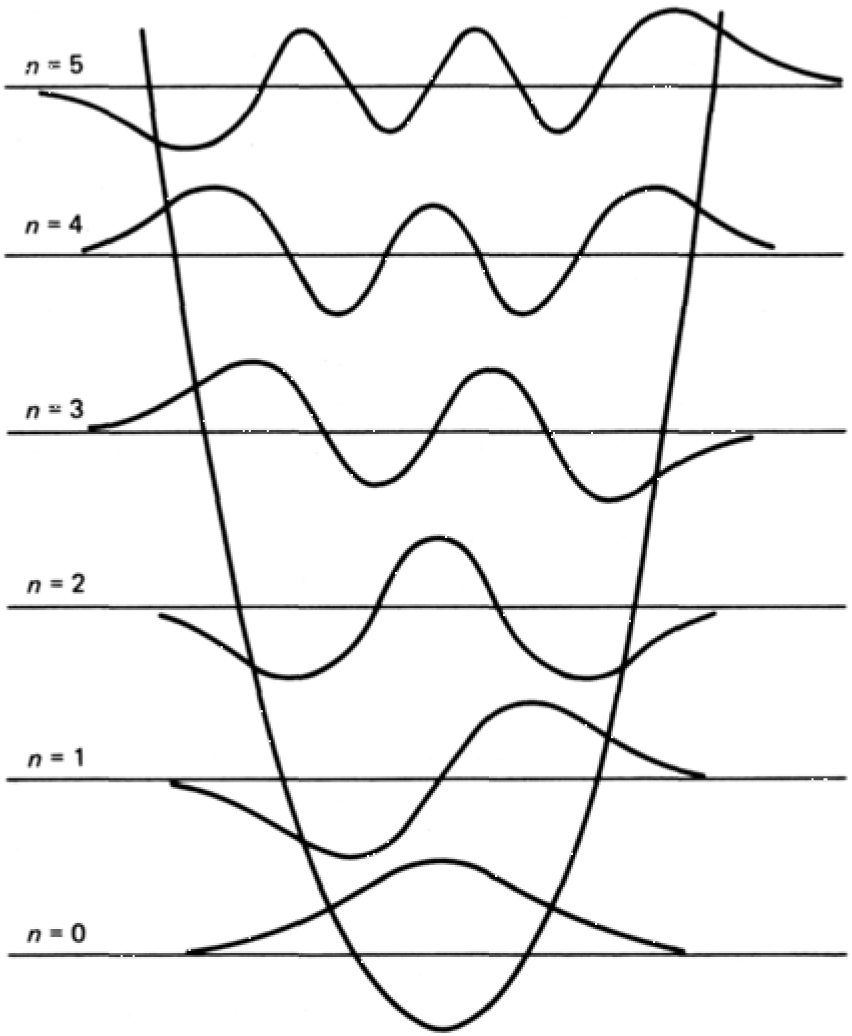
$$H_1(y) = 2y;$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2;$$

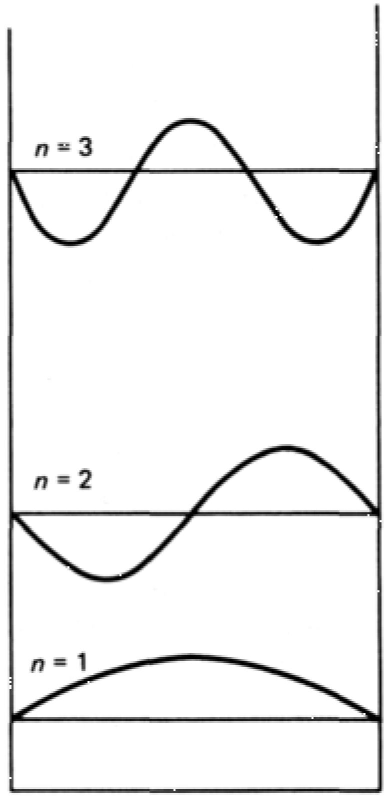
$$H_3(y) = 8y^3 - 12y;$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12;$$

$$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y; \quad \ldots.$$



LHO



nekonečně hluboká jáma

LHO

1. konstantní vzdálenost hladin
2. energie nulového bodu
3. vlastní funkce symetrické a antisymetrické
4. nenulová pravděpodobnost výskytu za body obratu
5. pro n = 0 je nejvyšší pravděpodobnost výskytu uprostřed;
   pro vyšší n se pravděpodobnost výskytu přesunuje k bodům obratu

vibrace dinukleární molekuly

oscilace dvou hmotných bodů o hmotnostech m_1 a m_2

$\longrightarrow$ oscilace jednoho hmotného bodu o hmotnosti μ

redukovaná hmotnost: $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$$\nu = \frac{1}{t'} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad E = h\nu = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Př: $H^{35}Cl$ ... 2992 cm^{-1} (IČ spektrum)

... energie = 5.941×10^{-20} J: $n = 0 \;\rightarrow\; n = 1$

$\mu_{H^{35}Cl} = 1.61\times10^{-27}$ kg; $k = E^2\mu/\hbar^2 = 512\ \mathrm{Nm}^{-1}$

anharmonicita

Molekulové rotace - Tuhý rotor

rotace dvou hmotných bodů o konstantní vzdálenosti kolem těžiště
může být nahrazena rotací jednoho hmotného bodu o redukované hmotnosti kolem pevného bodu
(ignorujeme vibrace – konstantní vzdálenost jader … „tuhý“ rotor)

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \ldots \quad I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$r = r_1 + r_2; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \Rightarrow \quad I = \mu r^2$$

SR: $\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V \right] \psi = E\psi; \quad V \equiv 0$ (všechny směry ekvivalentní)

$(x, y, z) \longrightarrow (r, \theta, \phi)$ ... sféricky symetrický problém

$r =$ konstanta

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \ldots \quad I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$r = r_1 + r_2; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \Rightarrow \quad I = \mu r^2$$

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\left(r_1 + r_2\right)^2 = \frac{\left(m_1 m_2 r_1^2 + 2 m_1 m_2 r_1 r_2 + m_1 m_2 r_2^2\right)}{m_1 + m_2} =$$

$$= \frac{\left(m_2^2 r_1 \, r_2 + 2 m_1 m_2 r_1 r_2 + m_1^2 r_1 \, r_2\right)}{m_1 + m_2} = \frac{r_1 \, r_2 \left(m_2^2 + 2 m_1 m_2 + m_1^2\right)}{m_1 + m_2} =$$

$$= \frac{r_1 \, r_2 \left(m_1 + m_2\right)^2}{m_1 + m_2} = r_1 \, r_2 \left(m_1 + m_2\right) = r_1 \, r_2 \, m_1 + r_1 \, r_2 \, m_2 = m_2 r_2^2 + m_1 r_1^2$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi\left(\theta,\varphi\right)=-\frac{2IE}{\hbar^2}\psi\left(\theta,\varphi\right)$$

vlastní hodnoty: $E=\dfrac{J\left(J+1\right)\hbar^2}{2I}$ ... $J=0,1,2,\ldots;\ E_0=0$

vlastní funkce (sférické harmonické; též H-atom):

$Y_{J,m_J}\left(\theta,\varphi\right)$ ... $m_J=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm J$

pro dané J je $2J+1$ vlastních funkcí (degenerace)

$Př:$

$\mathrm{H}^{81}\mathrm{Br}$ ... $101.58\ \mathrm{cm}^{-1}$ ... $J = 6 \leftarrow 5$

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad \ldots \quad E_6 = \frac{42\hbar^2}{2I}, \quad E_5 = \frac{30\hbar^2}{2I}$$

$$E_6 - E_5 = \frac{12\hbar^2}{2I} \quad \ldots\ 101.58\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad I = 3.3069 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m}^2 = \mu r^2$$

$$\Rightarrow \quad r = 141.44\ \mathrm{pm}$$

Translace molekul – Trojrozměrná potenciálová jáma

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}+V\right)\psi = E\psi$$

JEDNOROZMĚRNÁ POTENCIÁLOVÁ JÁMA

s nekonečně vysokými stěnami

$V = 0$ pro $0 < x < L$, $V = \infty$ pro $x \leq 0$ a $x \geq L$

POTENCIÁLOVÁ JÁMA

vlastnosti řešení:

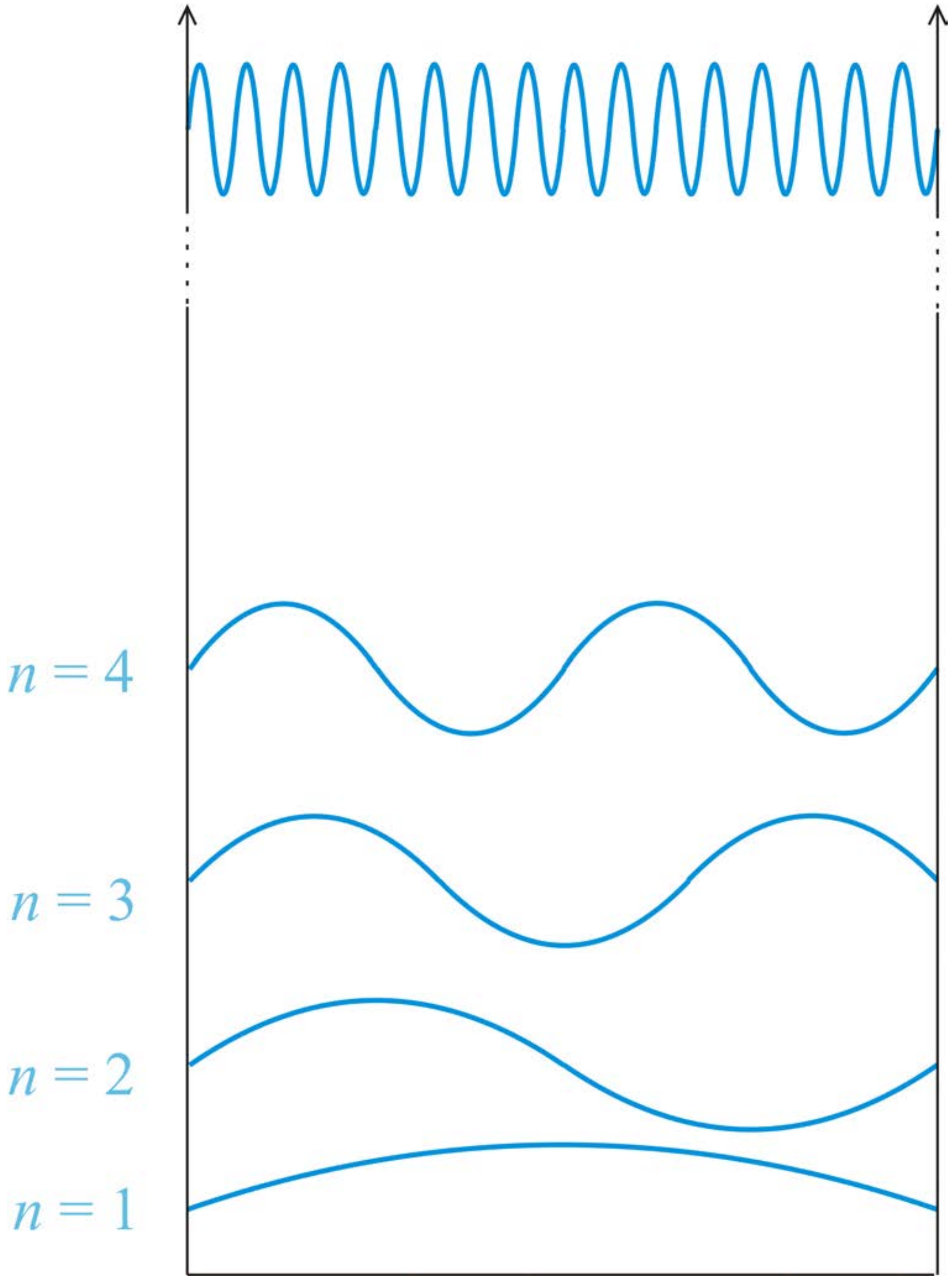
energie je kvantována $E_n = \dfrac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$

čím je menší rozměr jámy, tím je energie (a její rozdíly) větší

vlastní funkce $\psi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{L}} \sin\left(\dfrac{n\pi x}{L}\right)$

ψ_1 je sinusová půlvlna,

pro $n+1$ se přidá další půlvlna, přibude další uzel (uzlový bod)


n = 4
n = 3
n = 2
n = 1

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots; \qquad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$L \rightarrow L_x, L_y, L_z; \qquad n \rightarrow n_x, n_y, n_z$$

$$E_x = \frac{n_x^2h^2}{8mL_x^2}, \quad n_x = 1, 2, 3, \ldots;$$

$$E_y = \frac{n_y^2h^2}{8mL_y^2}, \quad n_y = 1, 2, 3, \ldots;$$

$$E_z = \frac{n_z^2h^2}{8mL_z^2}, \quad n_z = 1, 2, 3, \ldots;$$

$$E = E_x + E_y + E_z; \qquad \Psi = \psi_{n_x}(x) \times \psi_{n_y}(y) \times \psi_{n_z}(z)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

krychlová jáma: $L = L_x = L_y = L_z$

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

základní stav: $n_x = n_y = n_z = 1$

$E_1 = \dfrac{3h^2}{8mL^2}$ nedegenerovaná, $E_2 = \dfrac{6h^2}{8mL^2}$ $3\times$ degenerovaná,

$E_3 = \dfrac{9h^2}{8mL^2}$ $3\times$ degenerovaná, $E_4 = \dfrac{11h^2}{8mL^2}$ $3\times$ degenerovaná,

$E_5 = \dfrac{12h^2}{8mL^2}$ nedegenerovaná, $E_6 = \dfrac{14h^2}{8mL^2}$ $6\times$ degenerovaná, ...