

Προσέγγιση Born-Oppenheimer

$$H = \cancel{T_{\text{nucl.}}} + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e}$$

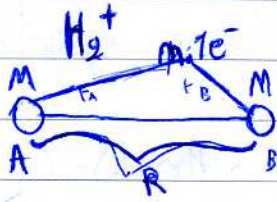
Χαμηλότερα του μορίου στη προσέγγιση Born-Oppenheimer

H_2 : πιο απλό μόριο

H_2^+ : πιο απλό ιόν

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

$E(R)$



$$H = \cancel{\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2)} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{R} = \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}$$

Born-Oppenheimer

LCAO-MO

Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals

Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών - Μοριακών Τροχιακών

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \cdot \phi_n$$

Ψ → μοριακό τροχιακό
 c_n → θετική παράμετρος
 ϕ_n → ατομικά τροχιακά

$$(H_{nk} - ES_{nk})c_k = 0$$

$$H_{nk} = \int \phi_n H \phi_k d\tau$$

$$\det(H_{nk} - ES_{nk}) = 0$$

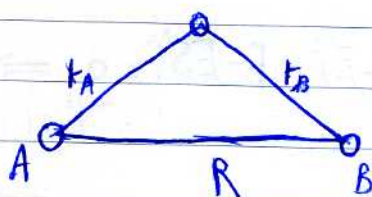
$$S_{nk} = \int \phi_n \phi_k d\tau$$

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \dots & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} = 0$$

H

Αρα $H \cdot C = 0$

$$C = \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_N \end{pmatrix}$$



$$\Psi = C_A \cdot \phi_A + C_B \cdot \phi_B$$

$$\phi_A = \frac{K^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-Kr_A} \quad \text{ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ} \quad (A.M) \rightarrow h=m=e=1$$

$$\phi_B = \frac{K^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-Kr_B}$$

ATOMIC UNITS

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E S_{AA} & H_{AB} - E S_{AB} \\ H_{BA} - E S_{BA} & H_{BB} - E S_{BB} \end{pmatrix} = 0$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha \quad (\text{ολοκλήρωμα Coulomb}) \quad H_{AB} = H_{BA} = \beta \quad (\text{ολοκλήρωμα συντονισμού})$$

$$H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A d\tau$$

$$H_{BB} = \int \phi_B H \phi_B d\tau$$

$$H = \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

$$S_{AA} = S_{BB} = \int \phi_A^2 dz = \int \phi_B^2 dz = 1$$

$$S_{AB} = S_{BA} = \int \phi_A \phi_B dz = S \cdot (\text{ο} \lambda \kappa \lambda \eta \rho \omega \mu \alpha \text{ εν} \kappa \alpha \lambda \upsilon \psi \eta \varsigma)$$

$$\text{Αρα } \det \begin{pmatrix} \alpha - E & B - ES \\ B - ES & \alpha - E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - E)^2 - (B - ES)^2 = 0 \Rightarrow$$

$$(\alpha - E + B - ES)(\alpha - E - B + ES) = 0$$

$$\begin{cases} \alpha - E + B - ES = 0 \Rightarrow E(1+S) = \alpha + B \Rightarrow E_+ = \frac{\alpha + B}{1+S} \\ \alpha - E - B + ES = 0 \Rightarrow E(1-S) = \alpha - B \Rightarrow E_- = \frac{\alpha - B}{1-S} \end{cases}$$



$$\begin{pmatrix} \alpha - E & B - ES \\ B - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

Για $E = E_+$

$$(\alpha - E_+) \cdot C_A + (B - E_+ S) \cdot C_B = 0$$

$$\left(\alpha - \frac{\alpha + B}{1+S} \right) \cdot C_A + \left(B - \frac{(\alpha + B)S}{1+S} \right) \cdot C_B = 0$$

$$\frac{\alpha + \alpha \cdot S - \alpha - B}{1+S} C_A + \frac{B + BS - \alpha S + BS}{1+S} C_B = 0 \Rightarrow C_A - C_B = 0 \Rightarrow C_A = C_B$$

$$C_A = C_B = 0$$

Για $E = E_-$, $C_A = -C_B$

$$\phi_A = \phi_B$$

$$A \vee E = E_+ \Rightarrow \psi = C(\phi_A + \phi_B)$$

$$A \vee E = E_- \Rightarrow \psi = C'(\phi_A - \phi_B)$$

$$\phi_A = -\phi_B$$

$$\int d\tau \psi^2 = 1 \Rightarrow C^2 \int (\phi_A^2 + \phi_B^2 + 2\phi_A\phi_B) d\tau = 1 \Rightarrow C^2 [1 + 1 + 2S] = 1 \Rightarrow$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

$$C' = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

23-4-70

$$\begin{aligned} S &= \int \phi_A \cdot \phi_B d\tau \\ \alpha &= \int \phi_A \cdot H \cdot \phi_A d\tau \\ B &= \int \phi_A \cdot H \cdot \phi_B d\tau \end{aligned}$$

$$H = \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

$$\alpha = \int \phi_A \left(\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \phi_A d\tau - \int \frac{\phi_A^2}{r_B} d\tau + \int \frac{\phi_A^2}{R} d\tau$$

Μέση τιμή χαρδονοκαρίας του ατόμου του υδρογόνου δηλ = -13,6 eV και προκύπτει από σχέση $-k^2$. Άρα ισούται με $-\frac{k^2}{2}$.	Υπολογίζεται με αντικατάσταση του $d\tau$ σε dV_B (θα μας το δώσει)	$= \frac{1}{R} \cdot \int \phi_A^2 d\tau$ κανονικοποιημένη κυματο- συνάρτηση άρα ισούται με 1
--	--	---

Προσέγγιση παραπάνω όπου $r_A = |\vec{r}_A|$, $r_B = |\vec{r}_B|$ και $R = |\vec{R}|$

Άρα $\alpha = -\frac{1}{2}k^2 + \frac{1}{R} + k - e^{-2kR} \left(k + \frac{1}{R}\right)$

$B = \int \phi_A \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \phi_B d\tau - \int \frac{\phi_A \cdot \phi_B}{r_B} d\tau + \int \frac{\phi_A \cdot \phi_B}{R} d\tau$

$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \phi_A = E_{1s} \phi_A$
 $= -\frac{k^2}{2} \phi_A$

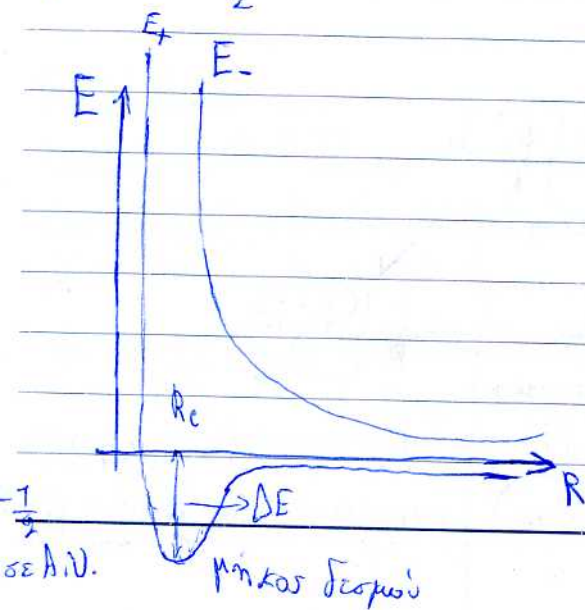
το υπολογίζουμε
με τη βοήθεια
των βιβλίου

$= \frac{1}{R} \cdot \int \phi_A \phi_B d\tau$
 $= \frac{1}{R} \cdot S$

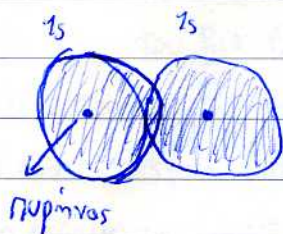
Άρα τα παραπάνω
απλοποιούνται εύκολα
με $-\frac{k^2}{2} \cdot S$

Το S δίνεται: $S = \int \phi_A \phi_B d\tau = e^{-kR} \left(1 + kR + \frac{1}{3} k^2 R^2 \right)$

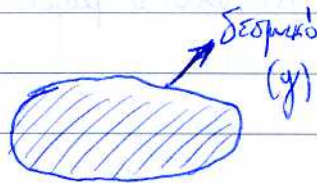
Άρα το $B = -\frac{k^2}{2} S - k(2-k) \cdot (1+kR) \cdot e^{-kR}$



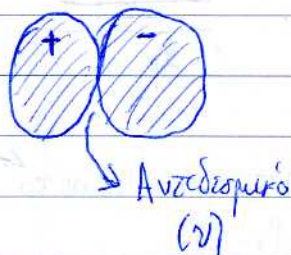
• Δύο μορφές κυματοσυναρτήσεων



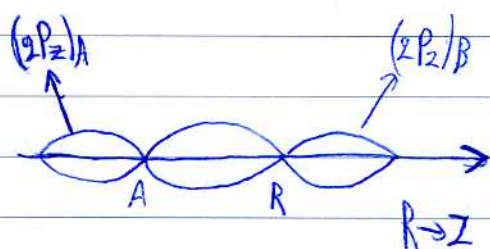
όταν έχω Ψ_+ έχω



όταν έχω Ψ_- έχω



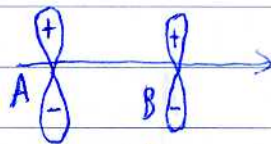
*Είναι δεσμικό όταν έχω σημαντικό ηλεκτρονικό νέφος στο κέντρο



(Κατευθυντός άξονας, κατά σύμβαση συμπέσει με τον άξονα z)

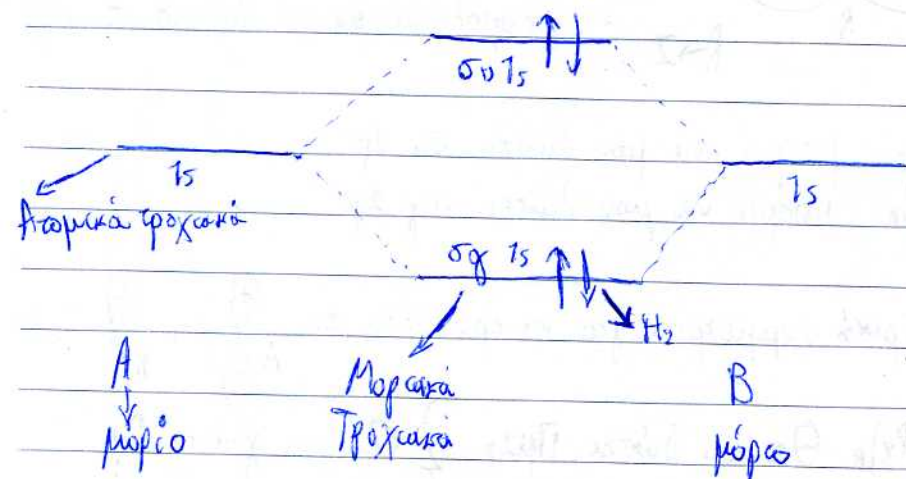
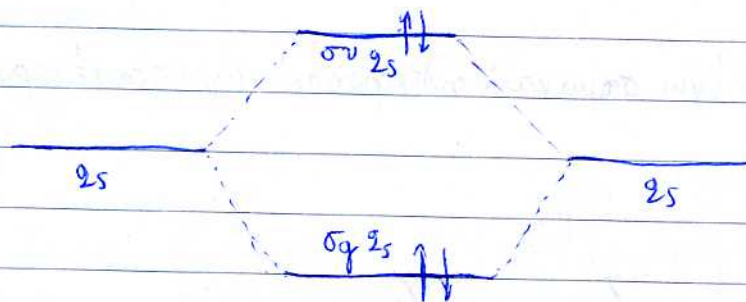
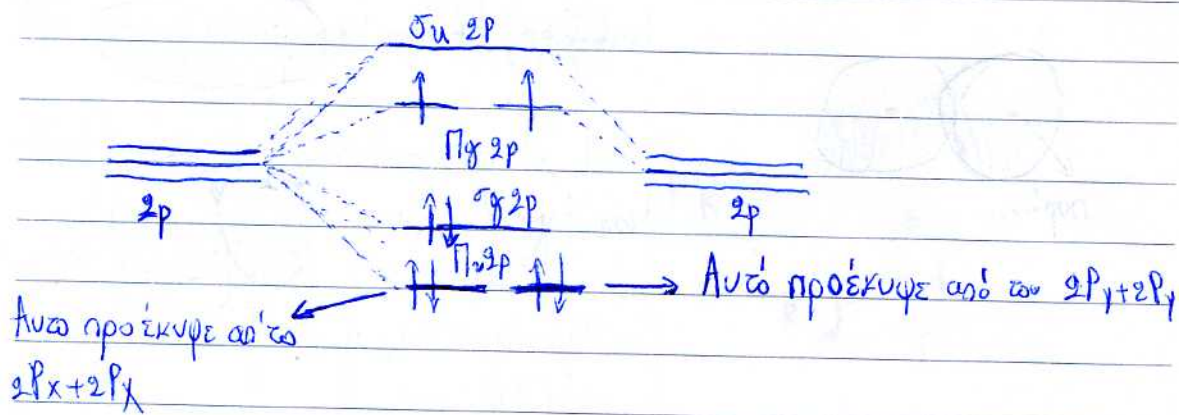
όπου $(2p_z)_A + (2p_z)_B$ μπορεί να μου δώσει $2p$
και $(2p_z)_A - (2p_z)_B$ μπορεί να μου δώσει $2p$

Δεν έχω κυλινδρική συμμετρία για να προσθέσω το



όπου $(2p_x)_A + (2p_x)_B$ θα μας δώσει Π_{2p}
και $(2p_x)_A - (2p_x)_B$ θα μας δώσει Π_{2p} } Ομοίως για το p_y

Αν Βάλω μαζί τα διατομικά μόρια θα έχω το εξής σχήμα



	Συνολικό spin
Για το άτομο του H_2 θα έχω $(\sigma_g 1s)^2$	0
Για το άτομο του Li_2 θα έχω $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$	0
Για το άτομο του B_2 θα έχω $(\sigma_u 2s)^2$	0
Για το άτομο του $B_2 \rightarrow (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_{2p})^2$ Μπαίνουν 2 spin παράλληλα στο τροχιακό π_{2p}	1
Για το άτομο του $C_2 \rightarrow (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_{2p})^4$ Μπαίνουν 4 spin στο τροχιακό π_{2p} αντισπαράλληλα μεταξύ τους	0
Για το άτομο του $N_2 \rightarrow (\sigma_g 2p)^2$ Μπαίνουν 2 αντισπαράλληλα spin στο $\sigma_g 2p$ τροχιακό	0
Για το άτομο του $O_2 \rightarrow (\sigma_g 2p)^2 (\pi_{2p})^2$ Μπαίνουν 2 παράλληλα spin στο π_{2p} τροχιακό	1

Η συνολική κυματοσυνάρτηση του H_2 είναι

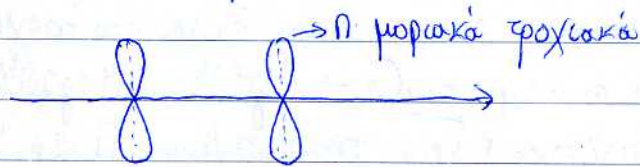
$$\begin{aligned}
 \Psi_{\text{χωρική}}^{H_2} &= (\sigma_g 1s)_1 \cdot (\sigma_g 1s)_2 = \\
 &\quad \downarrow \text{το ηλεκτρόνιο 1} \quad \downarrow \text{το ηλεκτρόνιο 2} \\
 &= \left[\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \right]^2 \cdot \left(\underset{\substack{\uparrow \text{ηλεκτρόνιο 1} \\ (1s)_A^{(1)}}}{\phi_A^{(1)} + \phi_B^{(1)}} \right) \cdot \left(\underset{\substack{\uparrow \text{ηλεκτρόνιο 2} \\ (1s)_B^{(2)}}}{\phi_A^{(2)} + \phi_B^{(2)}} \right)
 \end{aligned}$$

Μέθοδος Hückel (Μέθοδος Ισχυρής Δέσμευσης)

Είναι μια μέθοδος γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών

$$\Psi = \sum_n c_n \cdot \varphi_n$$

2p-πλευρική συ.



Προσεγγίσεις:

1) $S_{nk} (n \neq k) = 0$ $S_{nn} = 1$

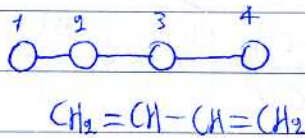
2) Ολοκληρώματα Coulomb (Είναι όλα τα ίδια)

$$H_{nn} = \alpha$$

3) $H_{nk} = \beta$ (για γειτονικά άτομα)

όπου $n \neq k$

$H_{nk} = 0$ (για μη γειτονικά άτομα)



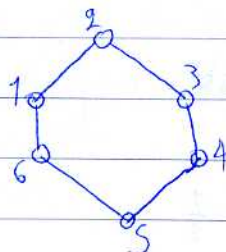
Παίρνουμε ένα τροχιακό από κάθε άνθρακα

Για να φτιάξω την χαρτίσκονη θα αριθμήσω τα παραπάνω άτομα (1, 2, 3, 4)

$$\det \begin{pmatrix} \alpha-E & B & 0 & 0 \\ B & \alpha-E & B & 0 \\ 0 & B & \alpha-E & B \\ 0 & 0 & B & \alpha-E \end{pmatrix}$$

$$\text{όπου } H_{nx} = E S_{nx}$$

BENZONIO (C₆H₆)



Υπολογισμός Χαράζονταρης

$$\det \begin{pmatrix} \alpha-E & B & 0 & 0 & 0 & B \\ B & \alpha-E & B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & \alpha-E & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & \alpha-E & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B & \alpha-E & B \\ B & 0 & 0 & 0 & B & \alpha-E \end{pmatrix}$$

A₃-γραμμή S_{nd}: $\overset{1}{\text{O}} - \overset{2}{\text{O}} - \overset{3}{\text{O}}$

$$\det \begin{pmatrix} \alpha-E & B & 0 \\ B & \alpha-E & B \\ 0 & B & \alpha-E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha-E) \begin{vmatrix} \alpha-E & B \\ B & \alpha-E \end{vmatrix} - B \begin{vmatrix} B & B \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$(a-E)[(a-E)^2 - B^2] - B^2(a-E) = 0 \Rightarrow (a-E)[(a-E)^2 - 2B^2] = 0 \Rightarrow$$

$$a-E = \pm \sqrt{2}B \Rightarrow E = a \pm \sqrt{2}B$$

$$a-E = 0 \Rightarrow E = a$$

Τα a, B εξαρτώνται αλλήλων από
σταθερά και το $B \neq 0$

$$\text{---} a - \sqrt{2}B$$

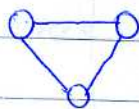
$$\uparrow \text{---} a$$

$$\uparrow \uparrow \text{---} a + \sqrt{2}B$$

$$\text{Συνολικό spin: } S = \frac{1}{2}$$

$$E_{\text{σπ. και}}^{\text{μσρ}} = 2(a + \sqrt{2}B) + a = 3a + 2\sqrt{2}B$$

A_3 - κυκλικό



$$\det \begin{pmatrix} a-E & B & B \\ B & a-E & B \\ B & B & a-E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (a-E) \cdot \begin{vmatrix} a-E & B \\ B & a-E \end{vmatrix} - B \begin{vmatrix} B & B \\ B & a-E \end{vmatrix} + B \cdot$$

$$\begin{vmatrix} B & a-E \\ B & B \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (a-E)[(a-E)^2 - B^2] - B[B(a-E) - B^2] + B[B^2 - (a-E) \cdot B] = 0 \Rightarrow$$

$$(a-E) \cdot [(a-E)^2 - B^2] - 2B[B(a-E) - B^2] = 0 \Rightarrow$$

$$(a-E)^3 - (a-E)B^2 - 2B^2(a-E) + 2B^3 = 0 \quad : B^3 \neq 0 \Rightarrow$$

$$\frac{a-E}{B^3} - 3 \frac{(a-E)}{B^3} \cdot B^2 + 2 \frac{B^3}{B^3} \Rightarrow \parallel \text{Θέτω } \frac{a-E}{B} = x$$

$$x^3 - 3x + 2 = 0 \Rightarrow x^3 - 4x + x + 2 = 0 \Rightarrow x(x^2 - 4) + (x+2) = 0 \Rightarrow$$

$$x(x-2)(x+2) + (x+2) = 0 \Rightarrow (x+2)[x(x-2) + 1] = 0 \Rightarrow (x+2)(x^2 - 2x + 1) = 0 \Rightarrow$$

$$(x+2)(x-1)^2 = 0$$

Άρα οι λύσεις είναι $x = -2$ και $x = 1$ (διπλή ρίζα)
 εκφυλισμός

$$\frac{a-E}{B} = x \Rightarrow \begin{cases} E = a + 2B \\ E = a - B \end{cases}$$

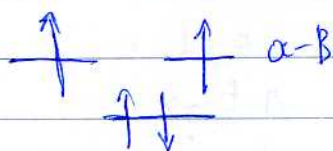
Στη Θεωρία Hückel πάντα περιμένουμε τη θεμελιώδη κατάσταση να είναι εκφυλισμένη και να έχει την εξής μορφή



Το συνολικό spin του μορίου είναι $S = 1/2$

$$E_{\text{ολ}}^{\text{μορίου } A_2 - \text{καταστάση}} = 2(a+2B) + a - B = 3a + 3B$$

Προσοχή! Αν ζητήσει το A_3 - κυκλικό προσθέτουμε αλλά 1 ηλεκτρόνιο στο παραπάνω σύστημά μας, δηλ.



Η ολική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης θα είναι:

$$E_{01} = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta) \text{ και το συνολικό spin είναι } S=1$$

27-4-2020

Θα βρούμε τα μοριακά τροχικά χρησιμοποιώντας τη θεωρία Hückel

Γραμμικό μόριο

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n$$

κάθε έναν από αυτούς τους συντελεστές c_n τους βρούμε υπολογίζοντας την αντίστοιχη ενέργεια E_k όπου $k=1, 2, 3, \dots, N$.

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \text{ με } k=1, 2, 3, \dots, N$$

Για το συγκεκριμένο γραμμικό μόριο δηλ. το θα έχουμε:

$$c_n^k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin\left(\frac{kn\pi}{N+1}\right)$$

εξαρτάται από το k

Παράδειγμα για $N=2$

• $K=1,2$

$$\cos(A \pm B) = \cos(A) \cos(B) \mp \sin(A) \cdot \sin(B)$$

$$\sin(A \pm B) = \sin(A) \cdot \cos(B) \pm \sin(B) \cdot \cos(A)$$

$$E_1 = a + 2B \cos\left(\frac{1 \cdot n}{2+1}\right) \Rightarrow E_1 = a + 2B \cos \frac{n}{3} = a + 2B \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow E_1 = a + B$$

$$E_2 = a + 2B \cdot \cos\left(\frac{2n}{3}\right) = a - B$$

$$\Psi_k = \sum_{n=1}^{N+1} C_n^k \varphi_n = C_1^k \varphi_1 + C_2^k \varphi_2$$

Η ιδιοτιμή E_1 θα αντιστοιχεί στην $\Psi_1 = C_1^1 \varphi_1 + C_2^1 \varphi_2$

Η ιδιοτιμή E_2 θα αντιστοιχεί στην $\Psi_2 = C_1^2 \varphi_1 + C_2^2 \varphi_2$

Ανάλυση:

$$\left. \begin{aligned} C_1^1 &= \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin\left(\frac{Kn\pi}{N+1}\right) = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{3}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ C_2^1 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{2n\pi}{3}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2$$

$$\left. \begin{aligned} C_1^2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{2n\pi}{3}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ C_2^2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{4n\pi}{3}\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2$$

Παράδειγμα για $N=3$

$$E_1 = a + 2B \cos \frac{\pi}{4} \Rightarrow E_1 = a + \sqrt{2}B$$

$$E_2 = a + 2B \cos \frac{\pi}{2} \Rightarrow E_2 = a$$

$$E_3 = a + 2B \cos \frac{3\pi}{4} \Rightarrow E_3 = a - \sqrt{2}B$$

Για να τον εφαρμόσουμε και να συγκρίνουμε θα δίνουμε και οι δύο-
τύπους

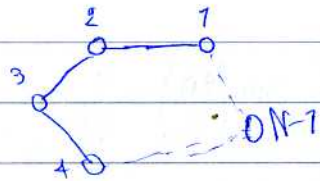
$$E_1 = a + \sqrt{2}B \rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

$$E_2 = a \rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3$$

$$E_3 = a - \sqrt{2}B \rightarrow \Psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

Παράδειγμα (για το κυκλικό μόριο)

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n^k \cdot \varphi_n$$



$$E_k = a + 2B \cos \left(\frac{2k\pi}{N} \right), \text{ όπου } k = 0, 1, \dots, N-1$$

$$c_n^k = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot e^{\left[\frac{2\pi i (n-1)k}{N} \right]}$$

Περίπτωση που $N=3$

• Για $k=0$

$$E_0 = \alpha + 2B \cos(0) = \alpha + 2B$$

• Για $k=1$

$$E_1 = \alpha + 2B \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \alpha - 2B \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow E_1 = \alpha - B$$

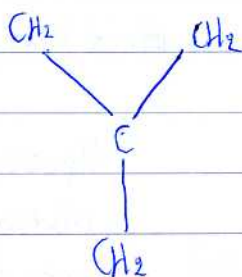
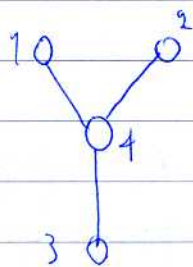
• Για $k=2$

$$E_2 = \alpha + 2B \cos\left(\frac{2 \cdot 2\pi}{3}\right) = \alpha + 2B \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) \Rightarrow E_2 = \alpha - B$$

Σημαίνει ότι είναι
εκφυλισμένη κατάσταση

Άσκηση

Να χρησιμοποιήσετε τη θεωρία Hückel για να βρείτε το ενεργειακό διάγραμμα, το ολοκλήρωμα και την ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου (Trimethylenemethane)



• Θα θεωρήσουμε ότι δεν είναι όλα ^{τα 1,2,3} μεταξύ τους γειτονικά, αλλά θα είναι γειτονικά μόνο με το κεντρικό άτομο.

• Παίρνω τώρα την ορίζουσα

$$\text{Θέτω } x = \frac{a-E}{B}$$

$$\det \begin{pmatrix} a-E & 0 & 0 & B \\ 0 & a-E & 0 & B \\ 0 & 0 & a-E & B \\ B & B & B & a-E \end{pmatrix} = 0 \text{ ή } \det \begin{pmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{pmatrix} =$$

$$= x \begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = x \left[x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \right] +$$

$$+ x \begin{vmatrix} 0 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = x \left[(x^2-1) \cdot x - x \right] - x^2 = x \cdot (x^3-2x) - x^2 = x^4-2x^2-x^2 = x^4-3x^2=0$$

$$\Rightarrow x^2(x^2-3)=0 \Rightarrow \begin{cases} x^2=0 \Rightarrow x=0 \text{ (δενή ρίζα)} \\ x^2-3=0 \Rightarrow x=\pm\sqrt{3} \end{cases}$$

• Αντικαθιστώ τις παραπάνω ρίζες στο $x = \frac{a-E}{B}$

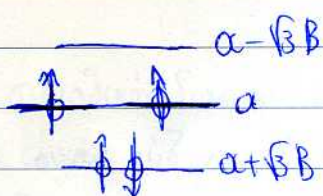
• $E=a$ (δενή ρίζα)

• $E=a+\sqrt{3}B$

• $E=a-\sqrt{3}B$

Προσρχη το B θα το θεωρούμε πάντα αρνητικό (Συμμετέχουν 2 ηz τροχιακά)

Άρα το ενεργειακό διαγράμμα θα είναι

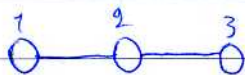


Άρα το σπιν είναι $S_{\text{ολ}} = 1$

Άρα η συνολική ενέργεια της θερμότητας σπινθρομυ θα είναι:

$$E_{\text{ολ}} = 2(\alpha + \sqrt{3}B) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}B$$

Τριτομικό Γραμμικό πρόβλημα



$$\det \begin{pmatrix} \alpha - E & B & 0 \\ B & \alpha - E & B \\ 0 & B & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

Τις ενέργειες τις έχουμε βρει $E = \alpha + \sqrt{2}B$

$$E = \alpha - \sqrt{2}B$$

$$E = \alpha$$

Αν $E = \alpha + \sqrt{2}B$ τότε:

$$\det \begin{pmatrix} -\sqrt{2}B & B & 0 \\ B & -\sqrt{2}B & B \\ 0 & B & -\sqrt{2}B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \begin{array}{l} -\sqrt{2}B C_1 + B C_2 = 0 \\ B C_1 - \sqrt{2}B C_2 + B C_3 = 0 \\ B C_2 - \sqrt{2}B C_3 = 0 \end{array} \right\}$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} C_2$$

$$C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} C_2$$

Δεν μπορώ να βρω τα C_1, C_2, C_3 επ' ακριβώς αλλά τα δύο μόνο από αυτά τα βρίσκω, το ένα συναρτήσει του άλλου

Άρα οι κυματοσυναρτήσεις είναι:

$$\Psi = C_2 \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 + \psi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_3 \right]$$

$$\int \Psi^2 dx = 1 \Rightarrow C_2^2 \left(\frac{1}{2} + 1 + \frac{1}{2} \right) = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_2^2 = \frac{1}{2} \Rightarrow C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Να υπολογίσουμε στο σπίτι τα C_1, C_2, C_3 για $E = \alpha - \sqrt{2}B$ και $E = \alpha$

30-4-10

Μοντέλο Αλίου Μονοδιάστατου Στερεού



$$E_k = \alpha + 2B \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \text{ με } k=1, 2, 3, \dots, N$$

Για $N \rightarrow$ πολύ μεγάλο θα έχουμε

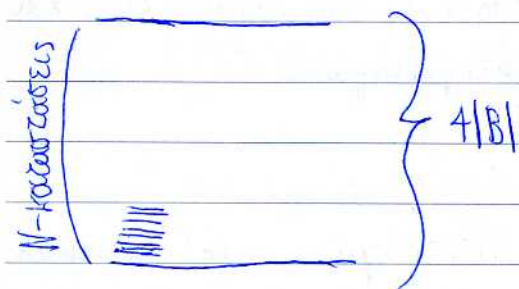
$$E_1 \approx \alpha + 2B$$

$$E_N \approx \alpha - 2B$$

$$\cdot E_{k+1} - E_k = a + 2B \cos \left[\frac{(k+1)\pi}{N+1} \right] - a - 2B \cos \left[\frac{k\pi}{N+1} \right] \left. \vphantom{\frac{(k+1)\pi}{N+1}} \right\} \text{ τείνει στο } 0$$

· Η συνολική διαφορά ενέργειας από τη θεμελιώδη μέχρι τη μέγιστη θα είναι:

$$\Delta E_{\text{συνολική}} = 4|B|$$



· Τα ηλεκτρόνια ~~που~~ που μπορεί να πάρει μια τέτοια ζώνη είναι $2N$ ηλεκτρόνια (δηλ. από 2 ηλεκτρόνια σε N σταθμούς και με αντίθετο spin)

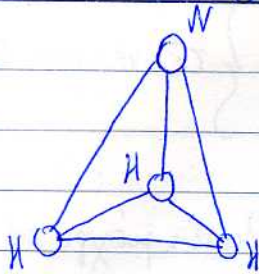
· Η διαφορά μεταξύ των ζωνών λέγεται ενεργειακό χάσμα.

$$\cdot N \approx N_0 \cdot e^{-\Delta E / 2k_B T}$$

Αριθμός διεγερμένων ηλεκτρονίων με γνωστή θερμοκρασία

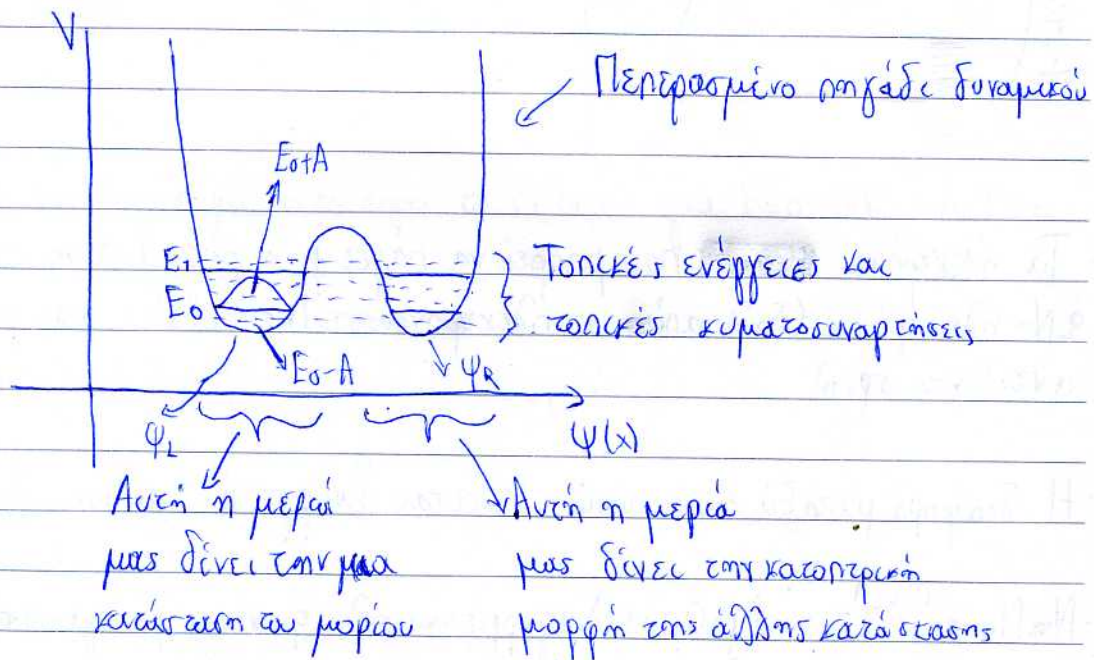
(505) Με το μοντέλο του μονοδιάστατου στερεού να χαρακτηρίσετε ένα υλικό αν είναι αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής.

3-5-10



Χειρόμορφο μόριο: μπορεί να πάρει 2 μορφές όπου η μία είναι κατο-
πρική μορφή του άλλου

Τα χειρόμορφα μόρια μπορούν να βρεθούν σε δύο καταστάσεις και
προσεγγίζουν αρκετά το βαθύ πηγάδι δυναμικού.



Από τη θεωρία Hückel έχω:

$$\det \begin{pmatrix} E_0 - E & A \\ A & E_0 - E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (E_0 - E)^2 - A^2 = 0 \Rightarrow E_0 - E = \pm A$$

$E = E_0 + A$ } Ενώ αυτή θα είναι η 1^η διεγερμένη

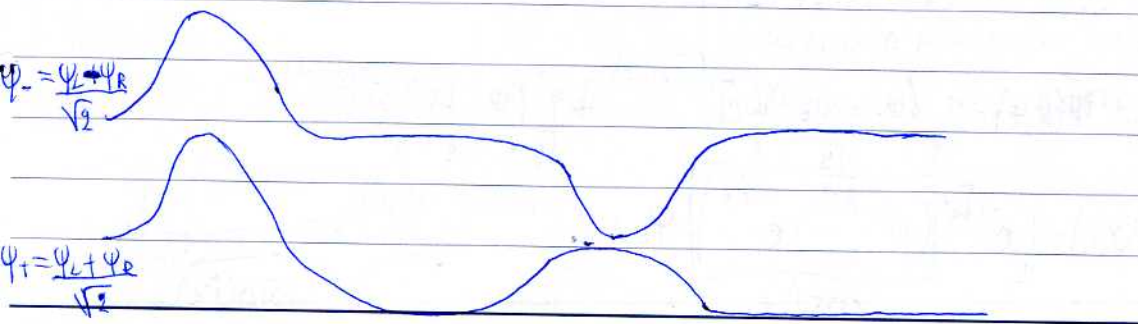
$E = E_0 - A$ } Θα θεωρήσουμε ότι αυτή είναι η χαμηλότερη ενέργεια

Η τιμή της κυματοσυνάρτησης είναι:

$$\Psi = C_L \cdot \Psi_L + C_R \cdot \Psi_R$$

$$\begin{pmatrix} E_0 - E & A \\ A & E_0 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_L \\ C_R \end{pmatrix} \rightarrow \begin{aligned} C_L + C_R &= 0 \\ -C_L + C_R &= 0 \end{aligned}$$

Οι παραπάνω σχέσεις προκύπτουν για $E = E_0 + A$ και για $E = E_0 - A$



Έστω $\Psi(x, t=0) = \Psi(x)$

Έστω οι ιδιοκαταστάσεις του συστήματος είναι $\Psi_n(x)$, E_n

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \cdot \Psi_n \cdot e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \cdot \Psi_n$$

όπου $c_n = (\Psi_n(x), \Psi(x))$ το υπολογίζω από εξωτερικό γεγονός

$$c_n = \int \Psi_n^*(x) \cdot \Psi(x) dx$$

Έστω θα θεωρήσω ότι βρίσκομαι στο αριστερό ημιάξιο δmλ. με Ψ_L

Πως θα βρω μετά από χρόνο t που θα είναι?

δηλ. πρέπει να βρω c_n και E_n , t ώστε να υπολογίσω το $\Psi(x, t)$

Λύση

$$\Psi(x, t) = c_+ \Psi_+(x) \cdot e^{-i(E_0 - A)t} + c_- \Psi_-(x) \cdot e^{-i(E_0 + A)t}$$

$$\Psi(x, t=0) = \Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_-$$

$$\Psi(x, t=0) = c_+ \Psi_+(x) + c_- \Psi_-(x)$$

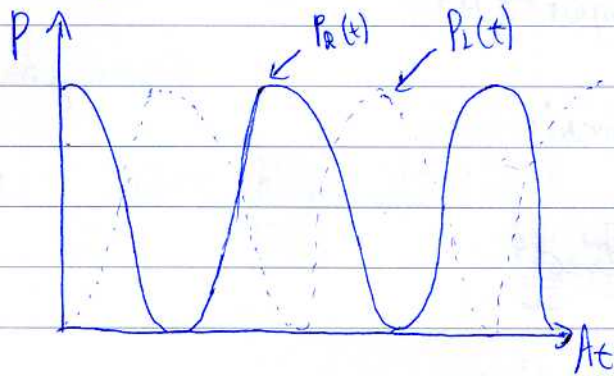
$$\text{Άρα } \Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\Psi_L + \Psi_R}{\sqrt{2}} \right) \cdot e^{-i(E_0 - A)t} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\Psi_L - \Psi_R}{\sqrt{2}} \right) \cdot e^{-i(E_0 + A)t}$$

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2} e^{-iE_0 t} \left[\underbrace{\left(e^{-(-A)t} + e^{-At} \right)}_{\cos At} \right] \Psi_L + \frac{1}{2} e^{-iE_0 t} \underbrace{\left(e^{-(-A)t} - e^{-At} \right)}_{2i \sin(At)} \Psi_R$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_L &= \frac{\Psi_L - \Psi_R}{\sqrt{2}} \Rightarrow \Psi_L - \Psi_R = \sqrt{2} \Psi_- \\ \Psi_+ &= \frac{\Psi_L + \Psi_R}{\sqrt{2}} \Rightarrow \Psi_L + \Psi_R = \sqrt{2} \Psi_+ \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 2\Psi_L &= \sqrt{2} \Psi_- + \sqrt{2} \Psi_+ \Rightarrow \\ \Psi_L &= \frac{\sqrt{2}}{2} \Psi_- + \frac{\sqrt{2}}{2} \Psi_+ \Rightarrow \\ \Psi_L &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_- + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_+ \end{aligned}$$

$$|e^{i\Psi}|^2 = 1 \cdot N$$

Αρα σχηματικά έχουμε:



Πιθανότητα να βρεθεί
στο αριστερό μέρος

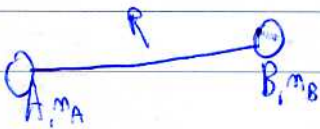
$$P_L(t) = \cos^2(At)$$

Πιθανότητα να βρεθεί
στο δεξί μέρος

$$P_R(t) = \sin^2(At)$$

10-5-10

Περιγραφή Η/Μ Φάσματος	Συχνότητα	Μοριακή Δραστηριότητα
Μικροκύματα	$10^9 - 10^{11}$ Hz	Περωτροπή πολυατομικών μορίων
Μακρινό υπέρυθρο (FIR)	$10^{11} - 10^{13}$ Hz	Περωτροπή μικρών μορίων
Υπέρυθρο	$10^{13} - 10^{14}$ Hz	Ταλάντωση εύκαμπτων δεσμών
Ορατό (VIS) & Υπεριώδες (UV)	$10^{14} - 10^{16}$ Hz	Ηλεκτρονικές μεταβάσεις



Πρωτογενή Διατομικού μορίου $\rightarrow$ Μοντέλο στερεού στροφέα
 $R \rightarrow$ σταθερό

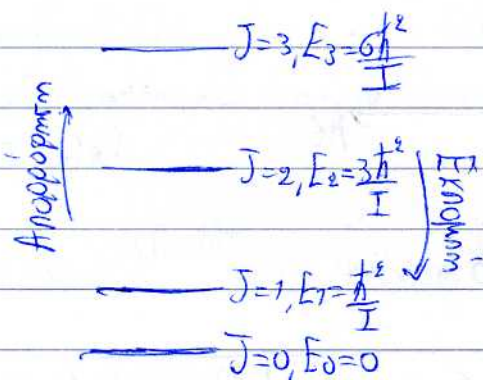
$$H = \frac{L^2}{2I} \quad \text{μίκτος έστρομος}$$

$$I = (\mu R)^2 \rightarrow E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), J=0,1,2,3$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Εκφυλισμός $2J+1$

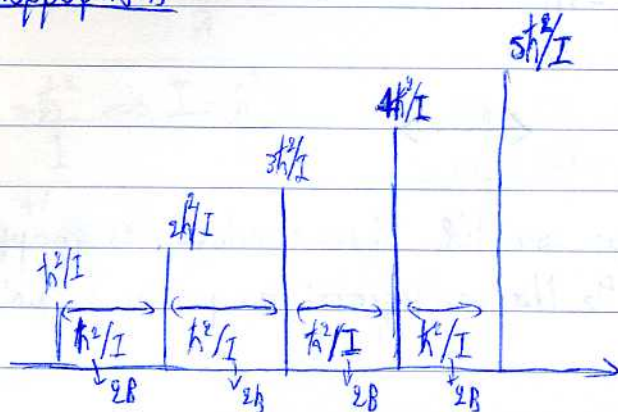
$\Psi_{J,m_J} \rightarrow Y_J^{m_J} \rightarrow$ σφαιρικές αρμονικές



$$E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} (J+1)(J+2) - \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \left[\frac{\hbar^2}{2I} (J+1) \right] (J+2 - J) = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

Ενταπεινή κατάσταση $\rightarrow$ μη μηδενική καθαρότητα

Φάσμα απορρόφησης



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

$$\bar{\nu} = \frac{h^2 J(J+1)}{2Ih \cdot c} = \frac{h^2/4\pi^2}{2Ih \cdot c} J(J+1) = \boxed{\frac{h}{8\pi^2 c I}} \cdot J(J+1)$$

$\downarrow B \rightarrow B \text{ cm}^{-1}$

17-5-10

Άσκηση

$$N_J = \sigma \omega \theta (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{2Ik_B T}}$$

$$\frac{dN_J}{dJ} = 0 \Rightarrow \sigma \omega \theta \cdot 2 \cdot e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{2Ik_B T}} + \sigma \omega \theta (2J+1) \cdot \left[-\frac{h^2}{2Ik_B T} (2J+1) \right] \cdot e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{2Ik_B T}} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2 - \frac{h^2}{2Ik_B T} (2J+1)^2 = 0 \Rightarrow (2J+1)^2 = \frac{4Ik_B T}{h^2} \Rightarrow 2J+1 = \sqrt{\frac{4Ik_B T}{h^2}} \Rightarrow$$

$$J = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4Ik_B T}{h^2}} - 1 \right)$$

Το J πρέπει να 'ναι θετικό, οπότε το πλην (-) αγνοείται.

$$J_{\max} = I_{\text{int}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi k_B T}{h^2} - 1 \right) \right]$$



ΠΑΝΟΤΕΡΟ ΘΕΜΑ

Το περιστροφικό φάσμα του HCl δίνει συνεχόμενες γραμμές με συχνότητες $6,35 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$. Να υπολογιστεί το μήκος δεσμού του HCl .

Δίνονται $m_{\text{H}}, m_{\text{Cl}}$

$$E = h \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} \Rightarrow \nu = \frac{\frac{h^2}{I}}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} \Rightarrow \nu \mu \cdot R^2 = \frac{h}{4\pi^2} \Rightarrow$$

$$I = \mu \cdot R^2$$

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}$$

$$R^2 = \frac{h}{4\nu\mu}$$

$$R = 1,275 \text{ pm} = 1,275 \text{ \AA}$$

$$m_{\text{H}} = 1 \text{ u}$$

$$m_{\text{Cl}} = 35 \text{ u}$$

$$\nu = 1,66 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$



ΠΑΝΟΤΕΡΟ ΘΕΜΑ

Το περιστροφικό φάσμα του HI παρουσιάζει φασματικές γραμμές σε $64,277 \text{ cm}^{-1}$, $77,130 \text{ cm}^{-1}$, $89,985 \text{ cm}^{-1}$ (μεταξύ 60 cm^{-1} και 90 cm^{-1}). Χρησιμοποιείστε το μοντέλο του στερεού στροφέα για να υπολογίσετε την ροπή αδράνειας και το μήκος δεσμού.

$$\Delta v = 12,855 \text{ cm}^{-1} = \frac{2B}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h^2}{I} \Rightarrow I = \frac{h^2 \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

$$m_H = 1 \text{ u}$$

$$m_I = 127 \text{ u}$$

$$I = 4,35 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$B = 7,62 \text{ A}$$



ΠΑΝΟΤΕΡΟ ΘΕΜΑ

Το HI δίνει περιστροφικό φάσμα με τις παραπάνω συχνότητες. Να βρείτε το περιστροφικό φάσμα του $\text{DI} \rightarrow \text{H}_2\text{I}$. Θεωρώντας το μόντι-
λο του στερεού στροφέα και υποθέτοντας ότι τα 2 μόρια έχουν
το ίδιο μήκος δεσμού.

$$\text{δίνονται } m_H, m_I, m_D = 2 \text{ u}$$

$$(2B)_{\text{DI}}$$

$$I = \frac{m_D \cdot m_I}{m_D + m_I} R^2$$

$$(2B)_{\text{DI}} = \frac{A}{I_{\text{HI}}}$$

$$(2B)_{\text{HI}} = \frac{I_{\text{DI}}}{I_{\text{HI}}} = \frac{\mu_{\text{DI}} \cdot R_{\text{DI}}^2}{\mu_{\text{HI}} \cdot R_{\text{HI}}^2}$$

$$(2B)_{\text{DI}} = \dots$$

$$2B = 6,5 \text{ cm}^{-1}$$

18-5-10

Μοντέλο αβμονικά ταλαντώση



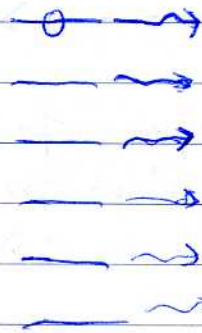
$$V = \frac{1}{2} K (x_1 - x_2)^2$$

$$E_v = \hbar \omega (v + 1/2), v = 0, 1, 2, 3 \quad \text{Ενεργειακές Διοτιπίες}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$$V(R) = \frac{1}{2} K (R - R_0)^2 + g (R - R_0)^3$$



Η σταθερά ελαστικότητας του μορίου Br_2 είναι $K = 240 \text{ N/m}$. Να βρεθεί η συχνότητα της κύριας φασματικής γραμμής στο δονητικό φάσμα του Br_2 .

$$m_{\text{Br}} = 78,94 \text{ u}$$

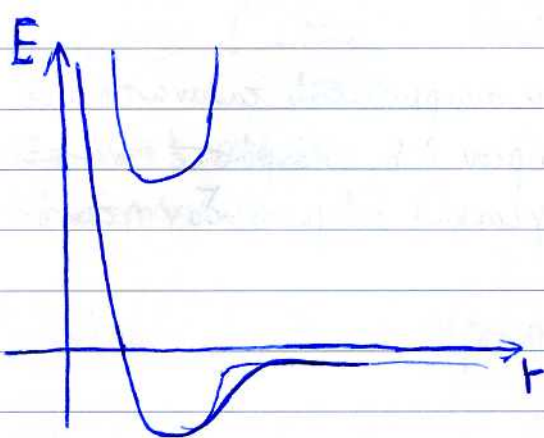
$$\nu = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_{\text{Br}}}{2}$$

$$E_0 = \hbar \cdot \omega = 3,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\omega = 2\pi \cdot 9,63 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$



Sch. Morse

$$V(R) = hcDe \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2$$

$$a = \sqrt{\frac{\mu \omega^2}{2hcDe}}$$

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Μη-απομακρυσμένη κατάσταση
(αναστροφές)

$$x_e = \frac{a \hbar}{2\mu \omega} = \frac{w_e}{4De}$$

$$w_e = \frac{\hbar \omega}{hc} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

$$\frac{E_v}{hc} = \boxed{\frac{w_e}{hc}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \boxed{\frac{w_e}{hc}} x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Άσκηση ΠΛΗΝΟΤΕΡΟ ΘΕΜΑ

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο του αναρμονικού ταλανωτή με τις δονήσεις ενός διατομικού μορίου A-B, εκτιμήστε τον κβαντικό αριθμό της μέγιστης (ενεργειακά) δόνησης δονητικής κατάστασης του μορίου.



$$\frac{dE_v}{dv} = 0 \rightarrow \hbar\omega - \hbar\omega x_e + 2(v + \frac{1}{2})\hbar\omega x_e = 0 \quad 2x_e(v + \frac{1}{2}) = 1 \Rightarrow$$

$$v = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2}$$

$$v_{\max} = \text{Int} \left(\frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} \right)$$

↓
ακέραιος

$$E_J = B\hbar^2 J(J+1) - \hbar^3 D_J J^2(J+1)^2$$

$\omega \rightarrow \omega_0$? $\omega + \omega_0$
 $\omega - \omega_0$

Πολωσιζόμενα

$\psi_H = \frac{\phi_H}{T_H}$

$\alpha(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t)$

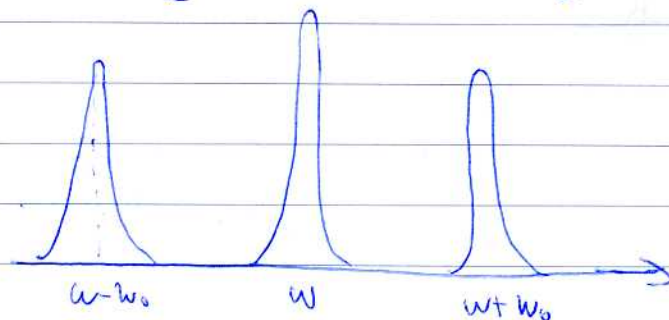
$E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t)$

Ταχύτητα δρόμου $\rightarrow$ εκπομπή ηλεκτρονίων

$p(t) = \alpha(t) \cdot E(t) = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(\omega_0 t)] \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) = \alpha_0 E_0 \cdot \cos(\omega t) + \Delta\alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \cos(\omega_0 t)$

$\cos(A+B) = \cos(A) \cdot \cos(B) - \sin(A) \cdot \sin(B)$
 $\cos(A-B) = \cos(A) \cdot \cos(B) + \sin(A) \cdot \sin(B)$
 $\cos(A+B) + \cos(A-B) = 2 \cos(A) \cdot \cos(B)$

$\star \Rightarrow \alpha_0 E_0 \cdot \cos(\omega t) + \frac{\Delta\alpha}{2} E_0 \cdot \cos[(\omega + \omega_0)t] + \frac{\Delta\alpha}{2} E_0 \cdot \cos[(\omega - \omega_0)t]$



Stokes Rayleigh Anti-Stokes

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

$$V(\vec{r}, t) = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \\ = -e\vec{r} \cdot E_0 \cos(\omega t)$$

$$\Psi(\vec{r}, t)$$

$$H = H(\vec{p}, t)$$

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c}$$

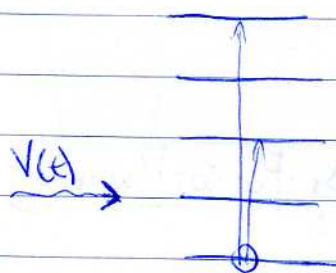
$$H \approx H_0 + V(\vec{r}, t)$$

$$\downarrow H_0(\vec{r})$$

$$H_0 = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

$$\downarrow \frac{p^2}{2m}$$

Περιοσμένη μεταβάσεις



$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n \underbrace{a_n(t)}_{\substack{\text{παράγ.} \\ \text{μεταβάσεων}}} e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} \psi_n(\vec{r})$$

$$H_0 \cdot \psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r})$$