

• Ατομικά ενεργειακά διαγράμματα:

- Χωρικές διαστάσεις, ενεργειακές αποστάσεις, χρονική κλίμακα
 - Καταστάσεις Rydberg

• Θεώρημα μεταβολών:

- Εφαρμογή σε πρόβλημα της ατομικής

• Προσέγγιση Born- Openheimer:

- Εφαρμογή στο H_2^+

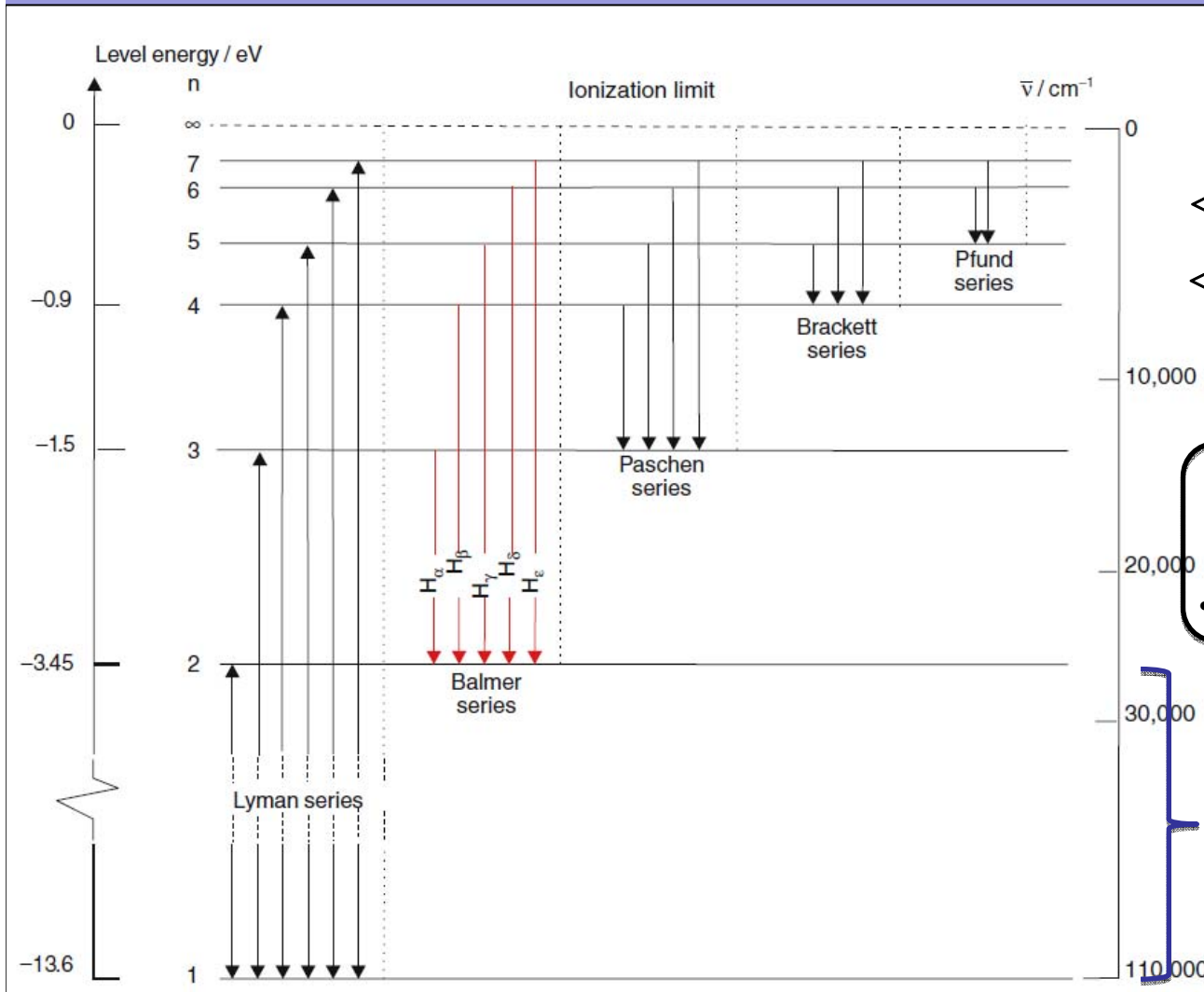
• Θεωρία μοριακών τροχιακών:

- Εφαρμογή στο H_2^+

- Δεσμικά – αντι-δεσμικά τροχιακά

(ολοκληρώματα επικάλυψης, Coulomb, Συντονισμού)

Ατομικά ενεργειακά διαγράμματα



Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα

(προσέγγιση κεντρικού δυναμικού)

$\langle E_n \rangle$ στους φλοιούς: $\sim 13,6(Z_{\text{eff}})/n^2$

$\langle r_n \rangle$ από τον πυρήνα: $r_n \sim (n^2 a_0)/Z_{\text{eff}}$

- Άρση εκφυλισμού:
- η θωράκιση του πυρηνικού φορτίου εξαρτάται από το "I"
 - Αλληλεπίδραση L-S, υπέρλεπτη υφή.

$E_{\text{hv}} \sim 10 \sim 1\text{eV}$

$\lambda \sim 100\text{nm} - 1\mu\text{m}$
 Υπεριώδες (UV) κενού
 $< 195\text{nm} - \text{O}_2$
 Near Infrared ($\sim 1\mu\text{m}$)

Για $r \rightarrow \infty$ καταστάσεις Rydberg: $Z_{\text{eff}} \rightarrow 1$ Υδρογονοειδής π.χ $n=100 \Rightarrow E \sim 1.36\text{meV} <$

$3/2kT \sim 40\text{meV}$ ($T=300\text{K}$) $\Rightarrow r \sim 0.5\mu\text{m}!!!$

Καταστάσεις Rydberg

Για $r \rightarrow \infty$ καταστάσεις Rydberg: $Z_{\text{ev}} \rightarrow 1$

Υδρογονοειδής: $n=50 \Rightarrow \langle E \rangle \sim 5.44 \text{ meV} < 3/2kT \sim 40 \text{ meV}$

($T=300\text{K}$) $\Rightarrow \langle r \rangle \sim 0.125 \mu\text{m}!!!$

• Σε απομονωμένο Rydberg άτομα ο χρόνος ζωής (t_{lif}) $\sim n^3$:

Πειραματικά δεδομένα H: $n > 50$ $t_{\text{lif}} \sim 0.1 \text{ ms}$ (10^{-4} s)



Η πίεση σε θάλαμο κενού θα πρέπει να αντιστοιχεί σε χρόνο μεταξύ διαδοχικών κρούσεων $t > t_{\text{lif}} \sim 10^{-4} \text{ s} \Rightarrow 10^{-8} \text{ atm}$

• Σε απομονωμένο Rydberg άτομο η μετάβαση:

$E(n) \rightarrow E(n+1)$: αντιστοιχεί σε ενέργεια $\Delta E \sim 0.21 \text{ meV}$



$$\lambda \sim 1 \mu\text{m} \times \frac{1.154 \text{ eV}}{2 \times 10^{-4} \text{ eV}}$$
$$\sim 5 \times 10^3 \mu\text{m} = 5 \text{ mm}$$

φασματική περιοχή μικροκυμάτων

• 1^η διεγερμένη κατάσταση H ($n=2$)
ο χρόνος ζωής $\sim 10^{-9} \text{ s}$

Καταστάσεις Rydberg

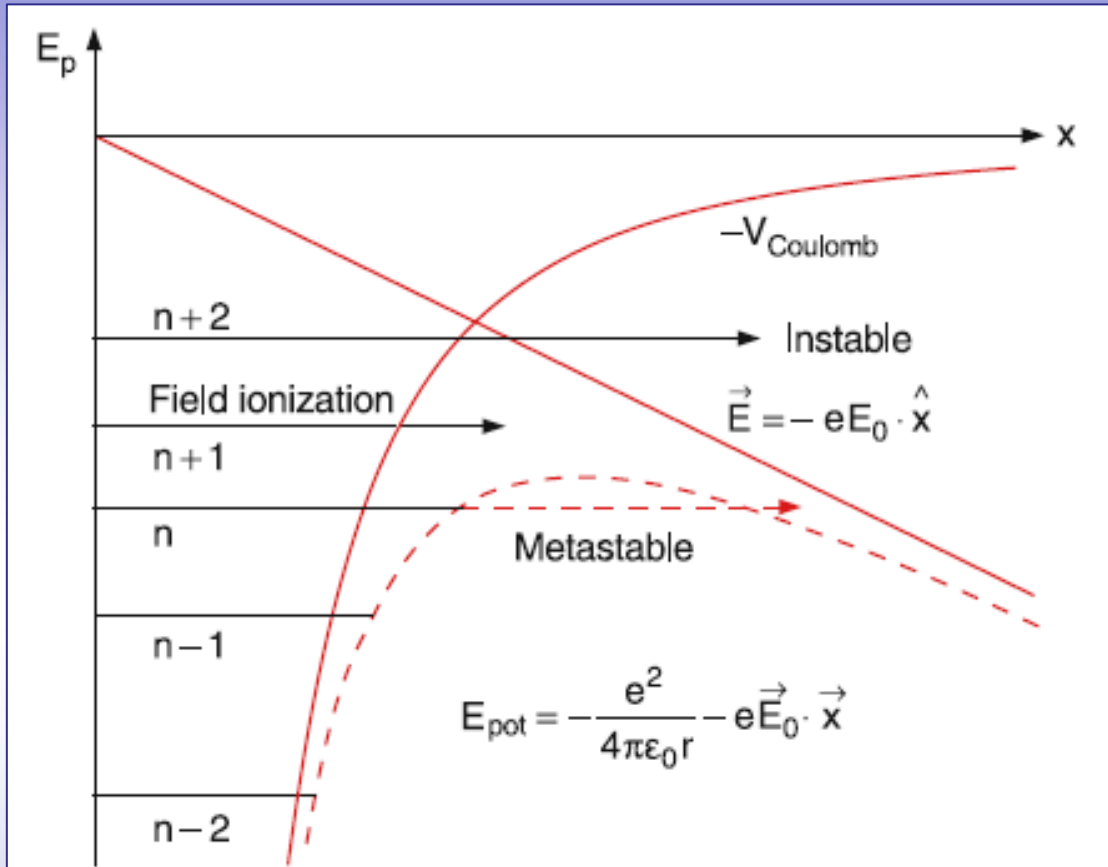


Fig. 6.41. Field ionization of a Rydberg level

Επομένως παρουσία στατικού πεδίου $E \sim 1000\text{V/m}$

- καταστάσεις Rydberg με $n > 60$ οδηγούνται σε ιονισμό.
- για το άτομο H ($n=2$) το αντίστοιχο πεδίο είναι: $5 \times 10^9 \text{ V/m}$.

καταστάσεις Rydberg: $Z_{\text{eff}} \rightarrow 1$

• Παρουσία στατικού πεδίου $E \sim 1000\text{V/m}$

$1000\text{V/m} = 1\text{V/mm}$
 αρκεί μπαταρία $\sim V$ σε απόσταση πόλων 1mm

Δυναμική ενέργεια κατά τον άξονα X:

$$E(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} - eE_0 x$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{x^2} - eE_0 = 0$$

$$\Rightarrow x_{\text{max}} = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{E_0}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{max}} = -2e \sqrt{\frac{eE_0}{4\pi\epsilon_0}} \sim 3.8 \text{ meV}$$

$$-\frac{1}{n^2} 13.6 \text{ eV} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\Rightarrow n \sim 60.$$

Θεωρία μεταβολών: Προσεγγιστική μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενέργειας και της μορφής της κυματοσυνάρτησης για πρόβλημα στο οποίο η συνάρτηση Hamilton είναι γνωστή.

1^ο βήμα: επιλογή δοκιμαστικής συνάρτησης Ψ_{trial} , η οποία ακολουθείται από διαδικασία βελτιστοποίησης/

Το κριτήριο Rayleigh: Αν H η χαμιλτονιανή του συστήματος και E_0 η ενέργεια στη βασική κατάσταση, το κριτήριο ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi_{\text{trial}}^* H \Psi_{\text{trial}} d\tau}{\int \Psi_{\text{trial}}^* \Psi_{\text{trial}} d\tau}$$

Το θεώρημα μεταβολών προβλέπει ότι για κάθε Ψ_{trial} , $\varepsilon \geq E_0$.

2^ο βήμα: Η ελαχιστοποίηση του λόγου ε διαφοροποιώντας τη δοκιμαστική συνάρτηση. Η βέλτιστη συνάρτηση αντιστοιχεί σε ενέργεια η οποία αποτελεί άνω όριο της πραγματικής ενέργειας (E_0).

Εφαρμογή: Να βρεθεί η βέλτιστη δοκιμαστική συνάρτηση της μορφής e^{-kr} και ένα άνω όριο για την ενέργεια στη βασική κατάσταση υδρογονοειδούς ατόμου

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = \frac{\pi}{k^3}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r \Psi = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \left(\frac{1}{r}\right) | \Psi_{\text{trial}} \rangle = \frac{\pi}{k^2}$$

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r\right) | \Psi_{\text{trial}} \rangle =$$

$$\varepsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\epsilon_0} k$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dk} = 0 \Leftrightarrow k = \frac{Ze^2 \mu}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{Z}{a_0}$$

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \left(k^2 - 2\frac{k}{r}\right) | \Psi_{\text{trial}} \rangle = -\frac{\pi}{k}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13.6 Z^2 (eV)$$

- **Μόριο:** δομική μονάδα της ύλης, η οποία αποτελείται από τουλάχιστον δύο άτομα
- Το πιο απλό μοριακό σύστημα H_2^+ , στη βασική του κατάσταση οι διαστάσεις του $\sim 1\text{\AA}$. Μεγαλομόρια που απατώνται στο σώμα μας (π.χ πρωτεΐνες) $\sim 10\text{nm}$.

• Μόρια Vs άτομα: Ποια η προτιμητέα κατάσταση της ύλης στη φύση;

- Ποιος είναι ο αριθμός των γνωστών οργανικών μορίων; *
- | | | |
|----------------|--------------------|-----------------------|
| 1880 → 12.000 | 1940 → 500.000 | Σήμερα → |
| 1910 → 150.000 | Χθες → εκατομμύρια | εκατομμύρια κάθε μήνα |

Αντίθετα, ο μέγιστος ατομικός αριθμός είναι 118!

- Η φυσική επιλογή της ένωσης δύο ή περισσότερων ατόμων για το σχηματισμό σταθερού μορίου θα πρέπει να οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

** Πράγματι απαιτείται ενέργεια για τη διάσπαση δεσμών*

- **Πολυπλοκότητα στην περιγραφή των μορίων σε σχέση με τα άτομα:**

Επιπλέον βαθμοί ελευθερίας που αφορούν στη δονητική & περιστροφική κίνησή τους.

- **Κίνητρα για τη μελέτη μορίων;** Κατανόηση της φύσης \Rightarrow τεχνολογία υλικών συχνά μιμητικών της φύσης με εφαρμογές Ιατρική, παραγωγή ενέργειας (φωτοβολταικά \sim φωτοσυνθετική διαδικασία), οργανομεταλικοί καταλύτες διάσπασης H_2 σε πρωτόνια \Rightarrow παραγωγή ρεύματος σε κυψέλες καυσίμου H_2 (\sim “μίμηση” των υδρογονο-γενών ενζύμων των διαφόρων βακτηρίων).

• **State of the art:** Χρησιμοποιώντας σαν βασικό εργαλείο το laser είναι δυνατή η απεικόνιση της περιστροφής, δονήσεων και εν γένει αλλαγών της γεωμετρίας των μορίων σε χρονική κλίμακα $\sim 10\text{fs}$.

Τουλάχιστον σε πειράματα σε αέρια φάση & με ανιχνευτές μέτρησης ιόντων.

- Ακτίνες X & δέσμες e^- χρονικής διάρκειας $< \text{ps}$ για την καταγραφή εικόνων περίθλασης με αντίστοιχη διακριτική ικανότητα στο χρόνο.
- Φασματοσκοπία στο Ορατό/ υπεριώδες/ υπέρυθρο με διακριτική ικανότητα $\ll 1\text{ps} \Rightarrow$ καταγραφή της δυναμικής φωτο-χημικών αντιδράσεων.

Χρονική κλίμακα κίνησης:

e	$\sim 100\text{as} - < 1\text{fs}$
δονήσεων	$\sim 10\text{fs}$ για το H_2 . εν γένει $\sim 100\text{fs}$
& περιστροφών	$\sim \text{ps} - 10^{\text{s}} \text{ps}$ π.χ $\text{N}_2, \text{O}_2 \sim 4-8\text{ps}$.

Δονητικές ιδιοκαταστάσεις

- ενεργειακή απόσταση $\sim 0.1\text{eV}$
 - $\lambda \sim 2-20\mu\text{m}$(μέσο – μακρινό υπέρυθρο).

Περιστροφικές ιδιοκαταστάσεις

- ενεργειακή απόσταση $\sim 0.01\text{eV}$
 - $\lambda \sim$ μακρινό υπέρυθρο - μικροκύματα

Προσέγγιση Born – Oppenheimer (1927 αδιαβατική προσέγγιση):

Θεωρούμε ότι τα e^- κινούνται πολύ γρηγορότερα από πυρήνες. Σαν να γίνεται η κίνησή τους με τους πυρήνες παγωμένους. Επίσης, για κάθε νέα θέση των πυρήνων θεωρούμε ότι το ηλεκτρονιακό νέφος θα προσαρμοστεί “άμεσα” στο στιγμιότυπο της μοριακής δομής στο χρόνο. Συνεπώς, η θεώρηση της θέσης των πυρήνων ως πακτωμένη μας επιτρέπει να διαχωρίσουμε την κίνηση των e^- από την πυρηνική.

* Για το H_2 : για σχετική κίνηση των πυρήνων της τάξης $\sim 0.01 \text{ \AA}$,
τα e^- μπορούν να κινηθούν κατά 10 \AA .

- Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger γίνεται αγνοώντας την κίνηση των πυρήνων και θεωρώντας δεδομένη την απόσταση μεταξύ τους.
- Ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται θεωρώντας κάθε φορά διαφορετική απόσταση ενδο-ατομική απόσταση (R).

\Rightarrow Για κάθε R προκύπτουν λύσεις $\Psi_E(r;R)$ όπου r οι συντεταγμένες των e^-
& $E(R)$ οι ιδιοτιμές της ενέργειας.

\Rightarrow Η γραφική παράσταση των λύσεων $E(R)$ συναρτήσει της απόστασης R ονομάζονται “Καμπύλες Δυναμικής Ενέργειας”

(* η ονομασία υποδεικνύει ότι αγνοούμε την κινητική ενέργεια των πυρήνων)

Προσέγγιση Born- Openheimer Καμπύλες Δυναμικής Ενέργειας

Διάκριση της ηλεκτρονιακής & πυρηνικής κίνησης $\Psi_E(r; R) = \Psi_e(r; R)\Phi(R)$

$\Phi(R) \Rightarrow$ Περιγράφει την κίνηση των πυρήνων

$\Psi_e(r; R) \Rightarrow$ Περιγράφει την κίνηση των e- για δεδομένη απόσταση R μεταξύ των πυρήνων

$$H_{ολ} \Psi_e(r; R)\Phi(R) = E \Psi_e(r; R)\Phi(R) \quad \text{όπου} \quad H_{ολ} = H_N + H_e$$

$$H_N = \sum_I T_I \quad H_e = \sum_i T_i + \sum_{i,j} V_{ij} + \sum_{i,I} V_{iI} + \sum_{I,J} V_{IJ}$$

$$\left(\begin{array}{l} T_I = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2(R_I) \Rightarrow \underline{\text{Κινητική ενέργεια των πυρήνων}} \\ T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2(r_i) \Rightarrow \underline{\text{Κινητική ενέργεια των e}^-} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \underline{\text{Δυναμική ενέργεια}} \\ V_{iI} = -\frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{iI}} \\ V_{ij} = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad V_{IJ} = +\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{IJ}} \end{array} \right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2(R_I) \{ \Psi_e(r; R)\Phi(R) \} =$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I} \{ \Psi_e(r; R) \nabla_I^2 \Phi(R) + \Phi(R) \nabla_I^2 \Psi_e(r; R) + 2 \nabla_I \Psi_e(r; R) \nabla_I \Phi(R) \}$$

Προσέγγιση Born- Oopenheimer – Καμπύλες Δυναμικής Ενέργειας

$$-\frac{\hbar^2}{2M_I} \left\{ \Psi_e(r; R) \nabla_I^2 \Phi(R) + \underbrace{\Phi(R) \nabla_I^2 \Psi_e(r; R) + 2 \nabla_I \Psi_e(r; R) \nabla_I \Phi(R)} \right\}$$

Προσέγγιση: για μικρές διαφοροποιήσεις των πυρηνικών συντεταγμένων η $\Psi(r; R)$ δε μεταβάλλεται σημαντικά.

$$\Psi_e(r; R) H_N \Phi(R) + \Phi(R) H_e \Psi_e(r; R) = E \Psi_e(r; R) \Phi(R)$$

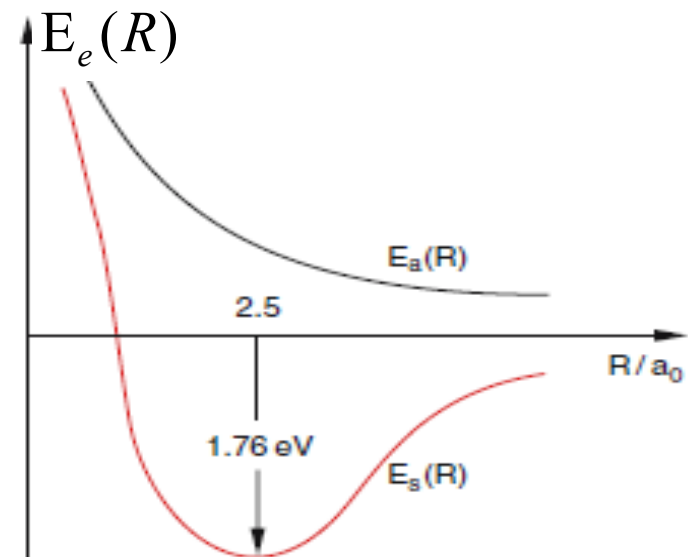
$$\Rightarrow \frac{1}{\Phi(R)} H_N \Phi(R) + \frac{1}{\Psi_e(r; R)} H_e \Psi_e(r; R) = E$$

$$H_e \Psi_e(r; R) = E_e(R) \Psi_e(r; R) \quad \left(\begin{array}{l} H_e: \text{ περιλαμβάνει όρους κινητικής ενέργειας \& \\ \text{ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις } e^-e^-, \text{ } e^- \text{-πυρήνων,} \\ \text{πυρήνων - πυρήνων.} \end{array} \right)$$

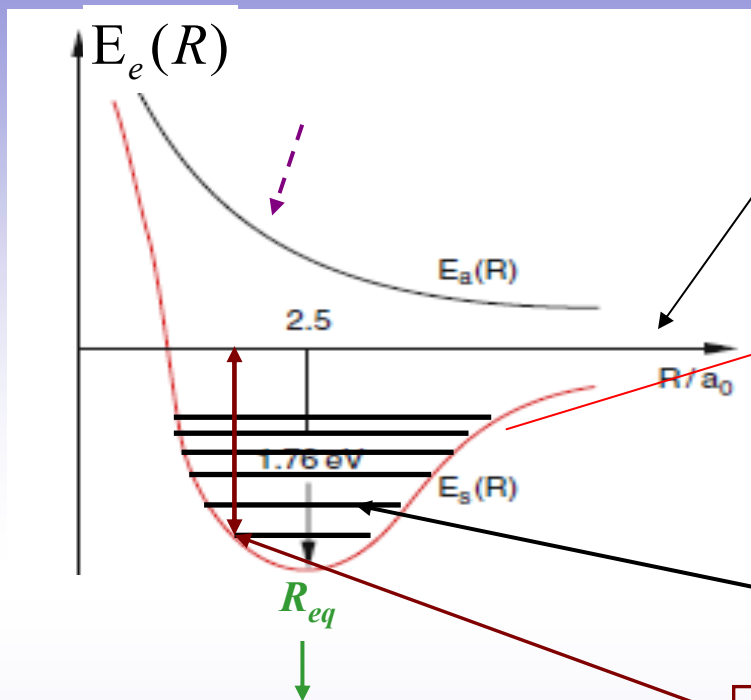
Τότε $\Rightarrow H_N \Phi(R) = \{E - E_e(R)\} \Phi(R)$

Για την κίνηση των πυρήνων (περιστροφική/ δονητική) οι ηλεκτρονικές ιδιο-ενέργειες $E_e(R)$, παίζουν το ρόλο δυναμική ενέργειας: οι πυρήνες κινούνται στο δυναμικό όπως αυτό περιγράφεται από τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας.

$$E - E_e(R) = \text{δονητική και περιστροφική ενέργεια των πυρήνων}$$



Προσέγγιση Born- Oopenheimer _ Καμπύλες Δυναμικής Ενέργειας (PES)



Η τιμή μηδέν είναι μία αυθαίρετη επιλογή. Σε μεγάλες αποστάσεις R (ως προς τις ατομικές διαστάσεις) η ενέργεια του συστήματος = το άθροισμα των ενεργειών των ατόμων που αποτελούν το μόριο (αυτά δεν αλληλεπιδρούν).

Τυπική μορφή PES η οποία αντιστοιχεί σε “δέσμια” κατάσταση του μορίου.

- Έχει τη μορφή πηγαδιού δυναμικού. Συνεπώς, η κίνηση των πυρήνων είναι φραγμένη.

⇒ Διακριτές τιμές ενέργειας για δονητική & περιστροφική κίνηση των πυρήνων.

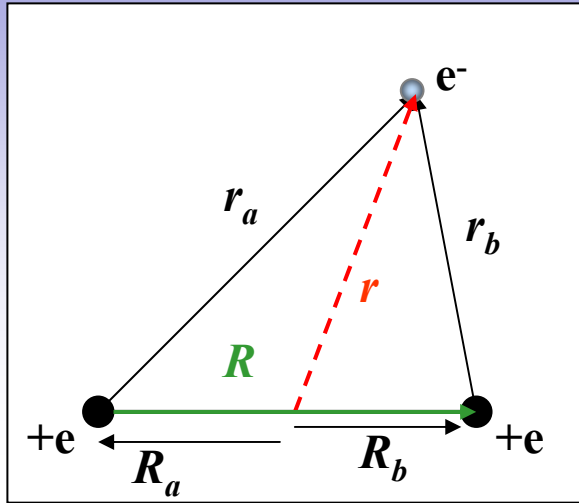
• Η απόσταση R_{eq} αντιστοιχεί στο ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας \equiv “φυσικό μήκος δεσμού”.

• Το βάθος του πηγαδιού καθορίζει την ενέργεια διάσπασης του δεσμού \equiv την ενέργεια που πρέπει να αποδώσει κανείς στο σύστημα για τη διάσπαση του αντίστοιχου δεσμού

• Τυπική μορφή διασπαστικής κατάστασης.
Μη φραγμένη κίνηση των πυρήνων \Rightarrow οδηγεί στη διάσπαση του μορίου στα άτομα από τα οποία αποτελείται

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

- Σημαντικό παράδειγμα όπου η παραδοχή της Born – Oppenheimer επιτρέπει το διαχωρισμό των μεταβλητών σε κατάλληλο σύστημα συντεταγμένων.



Το σύστημα αναφοράς ως κέντρο = το κέντρο μάζας των πυρήνων

Προφανώς ισχύει $\vec{r} = \vec{r}_a + \vec{R}_a$ και $\vec{r} = \vec{r}_b + \vec{R}_b$

$$\Rightarrow 2\vec{r} = \vec{r}_a + \vec{r}_b \quad \Rightarrow \vec{r} = \frac{1}{2}(\vec{r}_a + \vec{r}_b) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Rightarrow \vec{r}_a = \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R} \\ \Rightarrow \vec{r}_b = \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R} \end{array}$$

$$\vec{R} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2(R_a) - \frac{\hbar^2}{2M_b} \nabla_b^2(R_b) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2(r) + E_{pot}(r, R)$$

• παραδοχή Born – Oppenheimer:

$$E_{κιν} e^- \gg E_{κιν}(\text{πυρήνων})$$

$$E_{pot}(r, R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\}$$

• παραδοχή Born – Oppenheimer: Η σχετική απόσταση R μεταξύ των πυρήνων είναι **σταθερή**. Έτσι προκύπτει εξίσωση Schrödinger η οποία εξαρτάται παραμετρικά από το R :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2(r) + E_{pot}(r, R)$$

Η χαμιλτονιανή λαμβάνει υπόψη την κίνηση των e-

ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις για δεδομένο R

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

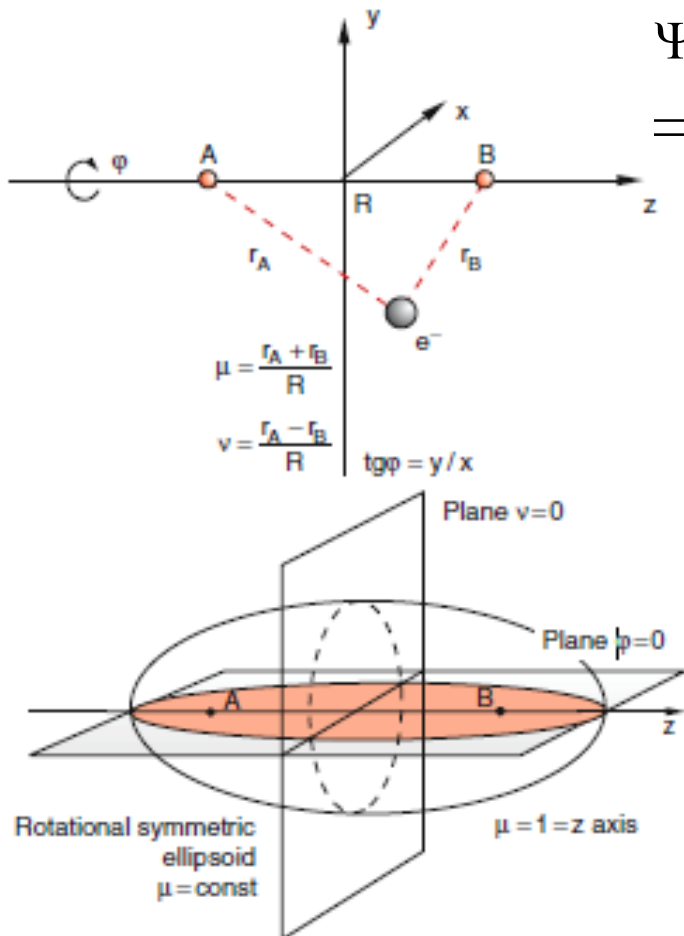
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + E_{pot} \right) \Psi(r_a, r_b, R) = E(R) \Psi(r_a, r_b, R) \quad E_{pot}(r, R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\}$$

Η λύση της είναι εφικτή σε ελλειπτικές συντεταγμένες στις οποίες εκμεταλλευόμαστε την αξιμουθιακή συμμετρία ως προς το μοριακό άξονα

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad \phi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right)$$

$$\Psi(r_a, r_b, R) = M(\mu) \times N(\nu) \times \Phi(\phi)$$

$\Rightarrow \dots$



Το χωρικό κομμάτι της κυματο-συνάρτησης $\Psi(r, R)$ ονομάζεται μοριακό τροχιακό. Η αντίστοιχη ποσότητα $-e \times |\Psi(r, R)|^2$ περιγράφει τη χωρική κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου για κάθε απόσταση R.

Το ελάχιστο της E(R) αντιστοιχεί σε $R_{eq} \sim 2a_0$ και το βάθος του πηγαδιού $\sim 2,7\text{eV}$.

Πειραματικές τιμές: 1,06Å & 2,648eV.

Θεωρία μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory) Mulliken (1966 Nobel)

- Τα e- δεν ανήκουν σε συγκεκριμένους δεσμούς αλλά εξαπλώνονται σε όλη την έκταση του μορίου, με κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου στο χώρο η οποία περιγράφεται από τη μορφή του Μ.Ο
- L.C.A.O (linear combination of atomic orbitals): Το Μ.Ο ή μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να κατασκευασθεί ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών. Η βελτιστοποίηση των συντελεστών (πολλαπλασιαστικοί των ατομικών κυματοσυναρτήσεων) γίνεται με τη χρήση της θεωρίας μεταβολών.
 - Η δημιουργία δεσμικών μοριακών τροχιακών είναι αποτέλεσμα ενισχυτικής επικάλυψης των ατομικών τροχιακών (το αντίθετο συμβαίνει για αναιρετική επικάλυψη _ αντιδεσμικά ΜΟ τροχιακά)

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H₂⁺)

1^ο Βήμα (H ??): Η χαμιλτονιανή που χρησιμοποιούμε ακολουθεί την Born- Openheimer (θεωρεί τους πυρήνες πακτωμένους σε ενδοατομική απόσταση R). Η μαθηματική έκφραση της χαμιλτονιανής αποτελεί προαπαιτούμενο για την εφαρμογή της θεωρίας μεταβολών:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + E_{pot} \right) \Psi(r_a, r_b, R) = E(R) \Psi(r_a, r_b, R) \quad E_{pot}(r, R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\}$$

2^ο Βήμα επιλογή ατομικών τροχιακών• Το H₂⁺ μπορεί να σχηματιστεί από την ένωση ενός ατόμου Η και ενός πρωτονίου H⁺.

- Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το e- βρίσκεται σε απόσταση r_a από τον πυρήνα , η οποία είναι κατά σύμβαση πολύ μικρότερη του r_b.

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

⇒ Τότε το ουδέτερο άτομο βρίσκεται στη θέση A & κατά προσέγγιση η πυκνότητα του e- φορτίου στην περιοχή κοντά στο A θα περιγράφεται από ατομικό τροχιακό του ουδετέρου H.

⇒ Αν μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε το Μ.Ο του H_2^+ , τότε θα θεωρήσουμε ότι το άτομο H (θέση A) βρίσκεται επίσης στη θεμελιώδη κατάσταση 1s

- Προφανώς η πιθανότητα το e- να βρίσκεται σε $r_b \ll r_a$ είναι εξίσου πιθανή με το παραπάνω σενάριο.

$$\Phi_A(r_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_o^3}} e^{-r_a/\alpha_o}$$

$$\Phi_B(r_b) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_o^3}} e^{-r_b/\alpha_o}$$

- καθώς η απόσταση R μεταξύ των πυρήνων πλησιάζει στις ατομικές διαστάσεις, το μοριακό τροχιακό δεν μπορεί να προσεγγιστεί ως Φ_A ή Φ_B , αλλά με ένα γραμμικό συνδυασμό τους:

$$\Phi(r, R) = C_1\Phi_A(r_a) + C_2\Phi_B(r_b)$$

$$\vec{r}_a = \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R} \quad \vec{r}_b = \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}$$

$$\int |\Phi(r, R)|^2 dv = 1$$

$$\Leftrightarrow C_1^2 \int |\Phi_A(r_a)|^2 dv + C_2^2 \int |\Phi_B(r_b)|^2 dv + 2C_1C_2 \int \Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b)dv = 1$$

- Για λόγους συμμετρίας:

$$\Rightarrow C_1^2 = C_2^2 \Leftrightarrow C_1 = \pm C_2$$

$$\Phi_{\pm}(r, R) = C(\Phi_A(r_a) \pm \Phi_B(r_b))$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$\Phi_{\pm}(r, R) = C(\Phi_A(r_a) \pm \Phi_B(r_b)) \quad \vec{r}_a = \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R} \quad \vec{r}_b = \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}$$

• Για λόγους συμμετρίας: $\Rightarrow C_1^2 = C_2^2 \Leftrightarrow C_1 = \pm C_2$

$$\int |\Phi_{\pm}(r, R)|^2 dv = 1$$

$$\Rightarrow C^2 \int |\Phi_A(r_a)|^2 dv + C^2 \int |\Phi_B(r_b)|^2 dv \pm 2C^2 \int \Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b)dv = 1$$

$$\Rightarrow C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

$$\Rightarrow \Phi_{\pm}(r, R) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\Phi_A(r_a) \pm \Phi_B(r_b))$$

ΜΟΡΙΑΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$S = \int \Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b)dv \quad \Rightarrow S \text{ το ολοκλήρωμα επικάλυψης των τροχιακών}$$

(εξαρτάται από τα τροχιακά & την απόσταση R)

Πυκνότητα πιθανότητας για το Μ.Ο:

$$|\Phi_{\pm}(r, R)|^2 = \frac{1}{2(1 \pm S)} \left(|\Phi_A(r_a)|^2 + |\Phi_B(r_b)|^2 \pm 2\Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b) \right)$$

$$\pm 2\Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b)$$

\Rightarrow Συνεισφορά της επικάλυψης: για τα δεσμικά τροχιακά Ψ_+ είναι ενισχυτική της πυκνότητας πιθανότητας στη δια-πυρηνική περιοχή

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$|\Phi_{\pm}(r, R)|^2 = \frac{1}{2(1 \pm S)} \left(|\Phi_A(r_a)|^2 + |\Phi_B(r_b)|^2 \pm 2\Phi_A(r_a)\Phi_B(r_b) \right)$$

Πως θα βρούμε τις ιδιο-τιμές της ενέργειας?

Για λόγους μεθοδολογίας θα κάνουμε ένα βήμα πίσω

$$\Phi(r, R) = C_1\Phi_A(r_a) + C_2\Phi_B(r_b)$$

Εφαρμογή της θεωρίας μεταβολών.

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\tau}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau} = \frac{A}{\Pi}$$

$$A = (c_1 \langle 1s_a | + c_2 \langle 1s_b |) H (c_1 | 1s_a \rangle + c_2 | 1s_b \rangle) \Rightarrow A = (c_1 \langle 1s_a | + c_2 \langle 1s_b |) (c_1 H | 1s_a \rangle + c_2 H | 1s_b \rangle)$$

$$\Rightarrow A = c_1^2 \langle 1s_a | H | 1s_a \rangle + c_1 c_2 \langle 1s_a | H | 1s_b \rangle + c_1 c_2 \langle 1s_b | H | 1s_a \rangle + c_2^2 \langle 1s_b | H | 1s_b \rangle$$

$$c_1 c_2 \langle 1s_a | H | 1s_b \rangle = c_1 c_2 \langle 1s_b | H | 1s_a \rangle = c_1 c_2 H_{ab}$$

$$\langle 1s_a | H | 1s_a \rangle = H_{\alpha\alpha}$$

$$\langle 1s_\beta | H | 1s_\beta \rangle = H_{\beta\beta}$$

$$\Rightarrow A = c_1^2 H_{\alpha\alpha} + c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{\beta\beta}$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$\Pi = \int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau \Rightarrow (c_1 \langle 1s_a | + c_2 \langle 1s_b |)(c_1 | 1s_a \rangle + c_2 | 1s_b \rangle)$$

$$\Rightarrow \Pi = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \langle 1s_b || 1s_b \rangle$$

$$\Rightarrow \Pi = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S$$

$$\Rightarrow A = c_1^2 H_{aa} + c_1c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{\Pi} = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1c_2 H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0 \Leftrightarrow \frac{(2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}) \times \Pi - A \times (2c_1 + 2c_2 S)}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S)^2} = 0$$

$$\Rightarrow (2c_1 H_{aa} + 2c_2 H_{ab}) \times \Pi - A \times (2c_1 + 2c_2 S) = 0$$

$$\Rightarrow (c_1 H_{aa} + c_2 H_{ab}) \times \Pi = A \times (c_1 + c_2 S)$$

$$\Rightarrow (c_1 H_{aa} + c_2 H_{ab}) = \varepsilon \times (c_1 + c_2 S)$$

$$\Rightarrow c_1 (H_{aa} - \varepsilon) + c_2 (H_{ab} - \varepsilon S) = 0$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$\varepsilon = \frac{A}{\Pi} = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1 c_2 H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0$$

$$\Rightarrow c_1(H_{aa} - \varepsilon) + c_2(H_{ab} - \varepsilon S) = 0$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0$$

$$\Rightarrow c_1(H_{ab} - \varepsilon S) + c_2(H_{bb} - \varepsilon) = 0$$

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \varepsilon) & (H_{ab} - \varepsilon S) \\ (H_{ab} - \varepsilon S) & (H_{bb} - \varepsilon) \end{vmatrix} = 0$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι: $H_{aa} = H_{bb}$

$$\Rightarrow (H_{aa} - \varepsilon)^2 = (H_{ab} - \varepsilon S)^2$$

$$\Rightarrow H_{aa} - \varepsilon_{1,2} = \pm(H_{ab} - \varepsilon_{1,2} S)$$

$$(-) \Rightarrow C_1 = +C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$(+) \Rightarrow C_1 = -C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{1,2} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$E^- = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

$$(-) \Rightarrow C_1 = +C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E^+ = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$

$$(+) \Rightarrow C_1 = -C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$S = \int \Phi_A(r_a) \Phi_B(r_b) dv \quad \Rightarrow S \text{ το ολοκλήρωμα επικάλυψης των τροχιακών} \\ (\text{εξαρτάται από τα τροχιακά \& την απόσταση } R)$$

$$H_{\alpha\alpha} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_A(r_a) dv$$

\Rightarrow Ολοκληρώματα Coulomb

$$H_{\beta\beta} = \int \Phi_B(r_b) H \Phi_B(r_b) dv$$

$$H_{\alpha\beta} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_B(r_b) dv$$

\Rightarrow Ολοκληρώματα Συντονισμού

$$H_{\beta\alpha} = \int \Phi_B(r_b) H \Phi_A(r_a) dv$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\}$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

$$E^- = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

$$H_{\alpha\alpha} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_A(r_a) dv$$

$$\Rightarrow H_{\alpha\alpha} = \langle 1s_a | H | 1s_a \rangle = \langle 1s_a | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\} \right) | 1s_a \rangle$$

$$\Rightarrow H_{\alpha\alpha} = E_{1s} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{R} | 1s_a \rangle$$

$$\Rightarrow H_{\alpha\alpha} = E_{1s} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$H_{\alpha\beta} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_B(r_b) dv$$

$$\Rightarrow H_{\alpha\beta} = S E_{1s} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} S$$

$$E^- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1 + S}$$

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E^- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1+S}$$

$$S = \int \Phi_A(r_a) \Phi_B(r_b) dv = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

⇒ Ολοκλήρωμα επικάλυψης. Προφανώς καθώς R αυξάνει σε τιμές $\gg a_0$ το ολοκλήρωμα, δηλαδή η επικάλυψη των $\Phi_A(r_a)$ & $\Phi_B(r_b) \rightarrow 0$.

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\Phi_A(r_a) \Phi_A(r_a)}{r_b} dv$$

⇒ Δυναμική ενέργεια, λόγω έλξης μεταξύ του πυρήνα β και της κατανομής του ηλεκτρονιακού φορτίου γύρω από τον πυρήνα α .

(Ολοκλήρωμα Coulomb)

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\}$$

⇒ για $R \gg a_0$ το ολοκλήρωμα $\rightarrow 1/R$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_\beta \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\Phi_A(r_a) \Phi_B(r_\beta)}{r_b} dv$$

⇒ (Ολοκλήρωμα Συντονισμού). Εκφράζει το μέτρο της ελκτικής αλληλεπίδρασης του πυρήνα B με την περίσσεια ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη διαπυρηνική περιοχή λόγω ενισχυτικής επικάλυψης των τροχιακών.

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_\beta \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

⇒ καθώς $R \gg a_0$ το ολοκλήρωμα $\rightarrow 0$, λόγω μηδενισμού της επικάλυψης των $1s_a$ & $1s_b$.

Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

ΑΝΤΙ-ΔΕΣΜΙΚΟ
ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$\Psi^-(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$E^- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1+S}$$

$$E^+ = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1-S}$$

