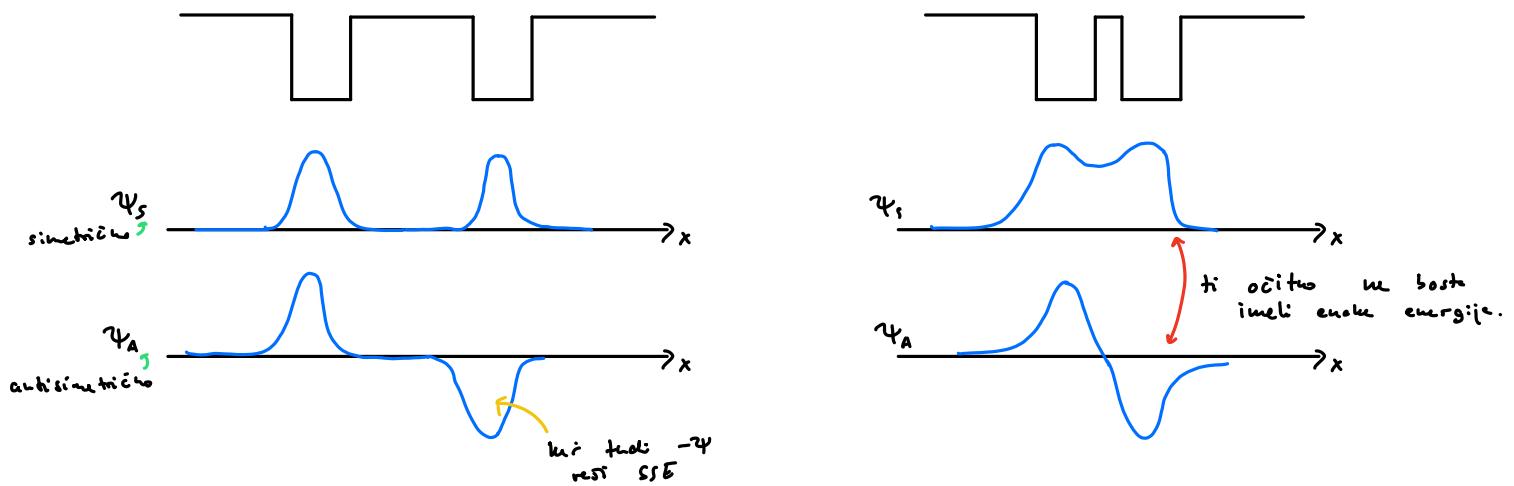
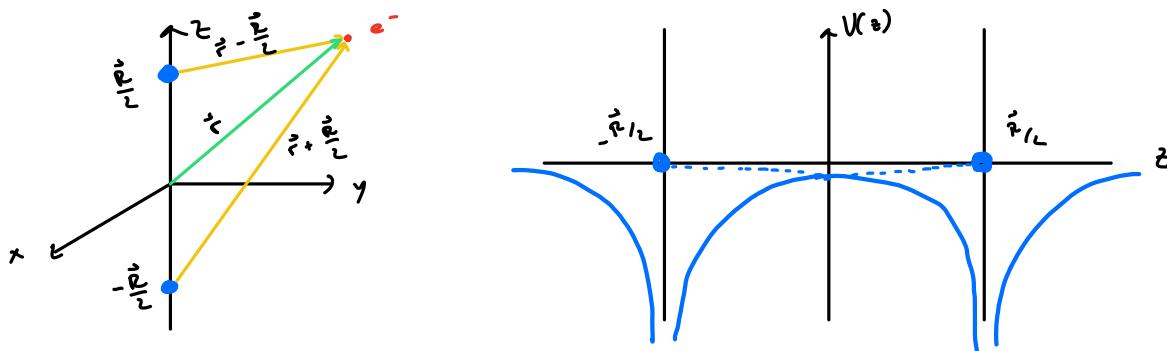


## Verava s kvantnim tuneliranjem: $H_i^+ (\rho + \rho + e^-)$

Predstav: dve kouči pot. jami



→ Bohr - Oppenheimer: rezonančno med jedrom i elektronom (ne  $\rho$ ), ker so  $e^-$  bistveno leži od  $\rho^+$ , zato se bistveno hitreje prilagodijo kulturniholi spremenski.



SSE:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{ke^2}{|\vec{r} + \vec{R}_L|} - \frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}_L|} + \frac{ke^2}{\rho} \right) \Psi_e(r) = E_e \Psi_e(r) \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

↓ Oddaj med jedrom

$\Psi_L$  simetrično vidimo  $\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$

$$\Rightarrow |\Psi(-\vec{r})|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2$$

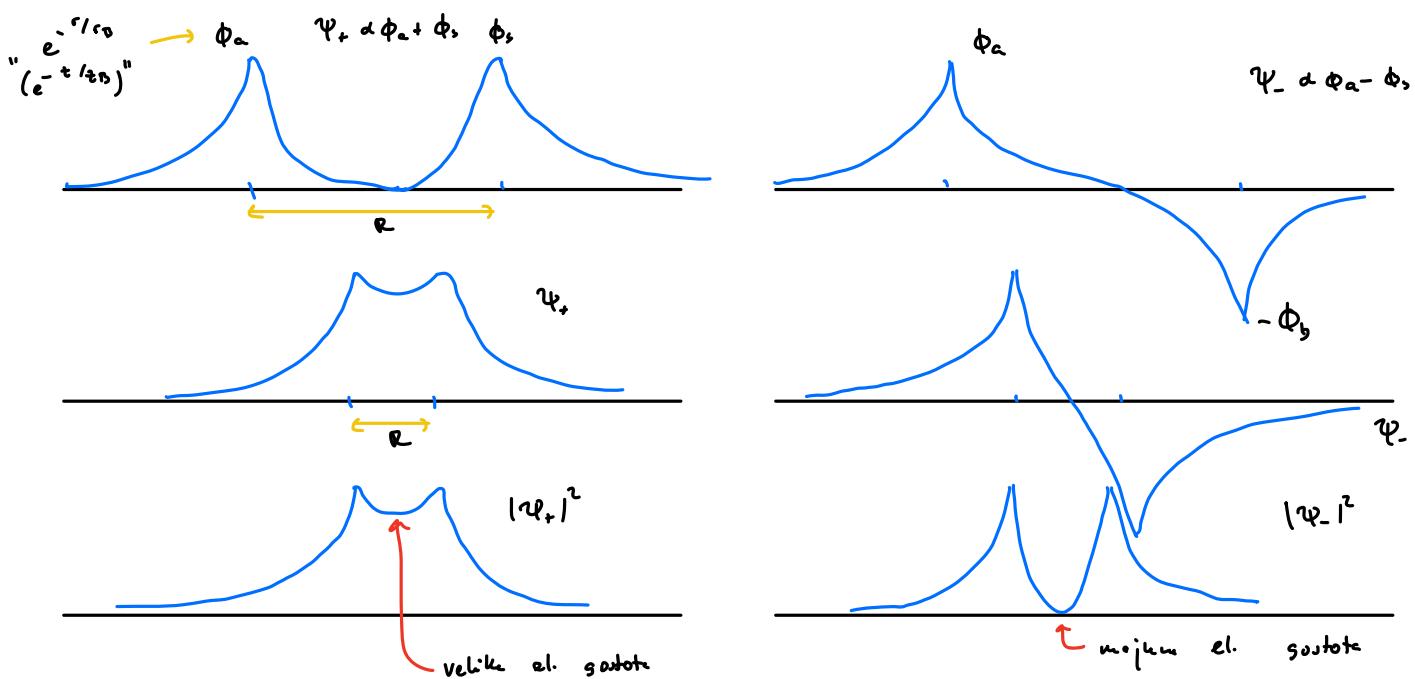
$$\Rightarrow \Psi(-\vec{r})^2 = \pm \Psi(\vec{r})$$

nekompleksne VF ( $L=1, L=0$ )  
dose, dolgor  $\tau$  ni premičen

Lastni VF, ki zadevajo tudi zdravje

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1S}(\vec{r} - \frac{\vec{R}_L}{2}) + \Phi_{1S}(\vec{r} + \frac{\vec{R}_L}{2})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_+ + \Phi_0)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1S}(\vec{r} - \frac{\vec{R}_L}{2}) - \Phi_{1S}(\vec{r} + \frac{\vec{R}_L}{2})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_0 - \Phi_+)$$



Tako zameščenje  $\psi_+$  in  $\psi_-$  viste absolutni rezulti SSE (s tem potencialom).

Točni rezulti obstajajo, a tu nev gre za ilustracijo.

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm}^*(r) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r) \right) \psi_{\pm}(r) d^3r$$

$$\text{Očekujem: } T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \quad V_a = -\frac{k_e^2}{|r - R/2|} \quad V_b = -\frac{k_e^2}{|r + R/2|}$$

$$V_r = \frac{k_e^2}{R} \quad V = V_a + V_b + V_r$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b)(T + V_a + V_b + V_r)(\phi_a \pm \phi_b) d^3r$$

$\xrightarrow{\text{dvoj.}}$   $\Phi$  so lastne VF z H-atom  $\Rightarrow (T + V_a) \phi_a = E_{1s} \phi_a$   
 $(T + V_b) \phi_b = E_{1s} \phi_b$

$$G = \int \phi_a^2 (V_b + V_r) d^3r = \int \phi_b^2 (V_a + V_r) d^3r$$

$\xrightarrow{\text{C}}$  nizkega potencialnega Coulombova int. med  $e^-$  in jedrom na položaju a (pri  $R/2$ )  
in jedrom na položaju b (pri  $-R/2$ ) (in obratno).

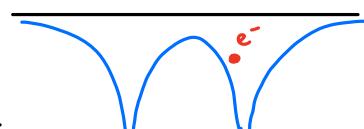
$$S = \int \phi_a (V_a + V_r) \phi_b d^3r = \int \phi_b (V_b + V_r) \phi_a d^3r$$

$\xrightarrow{\text{C}}$  Prekin veliki členi in so ključni za vsebino.

Skupaj  $E_{\pm} = E_{1s} + G \pm S$

$\uparrow$   
energija v H-atomu

Energija  $e^-$  v dvoatomni mol.

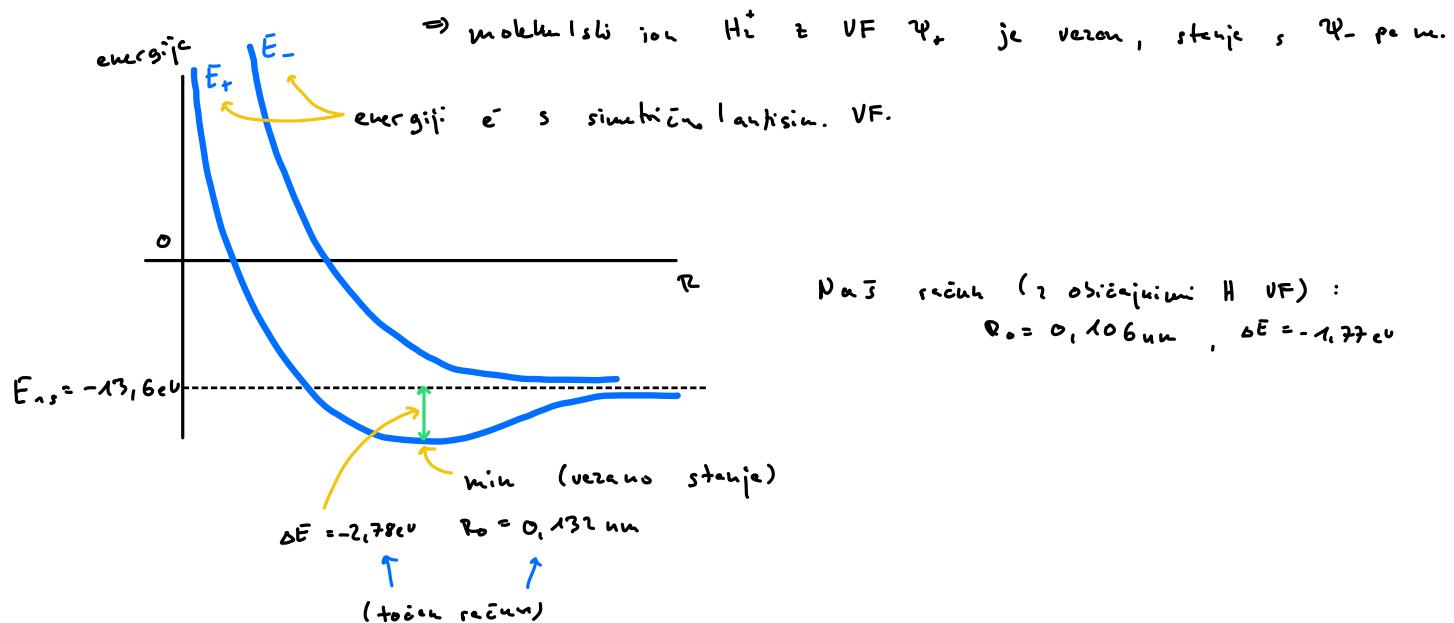


Razen poljub:  $R \rightarrow \infty \Rightarrow G \rightarrow 0 \quad S \rightarrow 0 = E_{\pm} \rightarrow E_{1s}$

Kot bi ločevali dve atome

$\lambda_0$  je zmanjševalno,  $E_F$  in  $E_-$  zamejne razlikovati in sta razmakajeni za 25  
z vrednostimi  $UF$  je  $SLO$  (!) ⇒ energija  $E_+$ , ki ustvari  $\Psi_+$  je višja kot energija  $E_-$ ,  
ki ustvari  $\Psi_-$ .

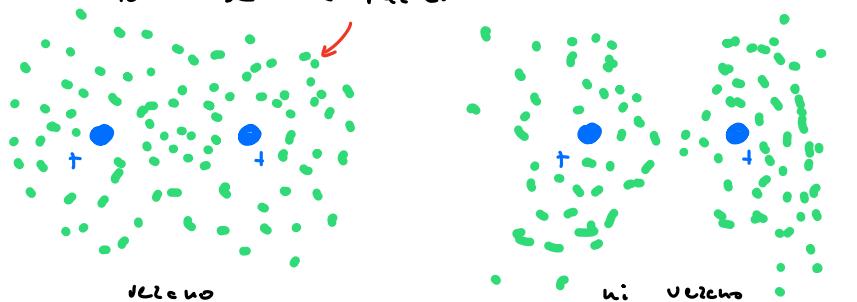
Čeprav je  $G > 0$  je  $E_F$  višja od  $E_{as}$ , ker je  $E_{as}$  energija disocijacije molekule  
(= neutralen H atom in prosteklji p + → razdeliti.)



Pouznalke:  $|\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} (\Phi_{1s}^2 + \Phi_{2s}^2 \pm 2 \Phi_{1s} \Phi_{2s})$

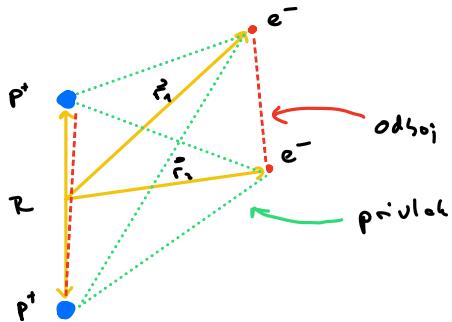
to dodačna  $e^-$  gostača zagotavlja vezavo.

$e^-$  med jedromi senči jo nadajo enes jedra pred drugimi,  
zato se im razdelita.



Legovna napaka:  $R \rightarrow 0 \Rightarrow \Psi_+ \rightarrow \Phi_{1s} + \Phi_{2s} = 2 \Phi_{1s}$  radiči napačen

Konstantna var:  $H_2 = p + p + e^- + e^-$



• Prvi približek:  $\Psi_{1s}$  pri  $R=0$ : dve protoni in 2  $e^-$  kot v He atoma

$$\Psi_{(1,2)} = \underbrace{\Phi_{1s}(r_1) \Phi_{1s}(r_2)}_{\text{dve } e^-} \chi^A(1,2)$$

$$\chi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1,1_1 - 1,1_2)$$

anti-simetrična (singletna) spiskna UF

$$\chi^A(2,1) = -\chi^A(1,2) \quad \text{Pauli} \checkmark$$

• p-quantumus  $n = \pm \frac{1}{2}$

Ale b: sile dobra takze UF?

$$\Psi_{1,1} = \Phi_{1S}\left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}\right) \chi^a(1,2)$$

↳ nula "funkce", kti jich je poslana  
ni antisym. na  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Pozorovani po lebko

antisym.  $\rightarrow \Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Phi_{1S}\left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}\right) + \Phi_{1S}\left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}\right) \right) \chi^a(1,2)$

singletne spinove stavy

symetrie u  $\alpha = 1+2$

antisimetrie

• druge variante: simetrie (tripletne) spinove stavy in antisimetrie krajcu del:

$$\chi_{n,s}^S(1,2) = \begin{cases} \uparrow_\alpha \uparrow_\beta & m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_\alpha \downarrow_\beta + \downarrow_\alpha \uparrow_\beta) & m_s = 0 \\ \downarrow_\alpha \downarrow_\beta & m_s = -1 \end{cases}$$

$$\Psi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Phi_{1S}(\dots) \Phi_{1S}(\dots) - \Phi_{1S}(\dots) \Phi_{1S}(\dots) \right) \chi_{n,s}^S(1,2)$$

↳ tripletne spinove stavy

Vektor je dobr? (kteru mudi vektoru stavy  $H_L$ :  $\Psi_S$  ali  $\Psi_T$ )?

$$G_{S,T}^{(1,2)} = |\Psi_{S,T}(1,2)|^2$$

$$= \frac{1}{2} \left( \Phi_{1S}^2\left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}^2\left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}\right) + \Phi_{1S}^2\left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}^2\left(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \right)$$

$S \xrightarrow{T} \pm 2 \left( \Phi_{1S}\left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2}\right) \Phi_{1S}\left(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}\right) \right)$

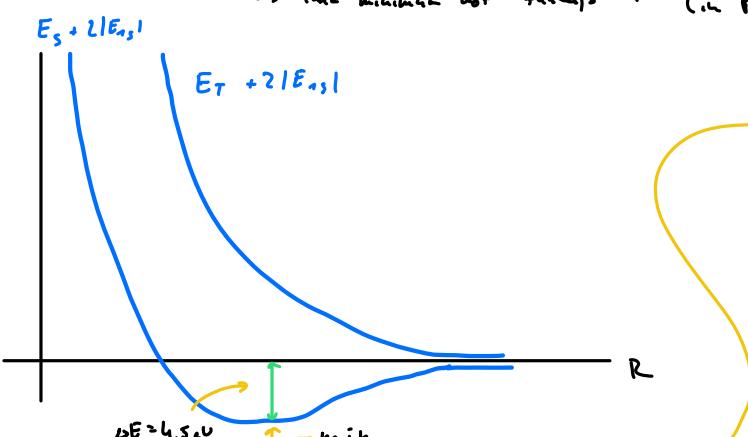
Svet izracunano energijo  $e^- +$  stavy  $\Psi_S$  in  $\Psi_T$ . Dobime

$$E_{S,T} = 2E_{1S} + G' \approx S'$$

↳ klinici prehivalni del

Izkriva se, da je  $E_S < E_T$   $\leftarrow$  nula minimum (ni vektor)

$E_S$  nula minimum hot funkce  $R$  (in po deliciu mudi delitev)



Ee dodeleme 4.5 eV,  $H_L$   
reakcjiem u  $H+H$ , odc po ee  
 $2 \cdot 17,6 \text{ eV}$  ne  $H+H \rightarrow p+p + ee$   
 $n \infty$

(že se oba c ne s: med sej, vid  $R_0 = 0,075 \text{ nm}$  (H<sub>2</sub>)  
mocne b: sile disociacijele cca.  $2 \cdot 2,79 \pm 5,6 \text{ eV}$ )

Vidj pa da deme da  $e^-$  ke "zgorajem" padne ali oda "spodnjemu"?

$$\Psi_{s(1,1)} \rightarrow \Psi_{s(1,1)} + \delta \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1 - \frac{r_2}{2}) \phi_{1s}(r_2 - \frac{r_1}{2}) + \phi_{1s}(r_1 + \frac{r_2}{2}) \phi_{1s}(r_2 + \frac{r_1}{2})) \Psi^A(1,1)$$

$\Rightarrow$  dobimo ionike strukture



"ionika vez"  $\delta \approx 0,2$

$\Rightarrow$  vez u  $H_2$  prečinko kovalentna, ki očita mala ionika.

### Ionska vez

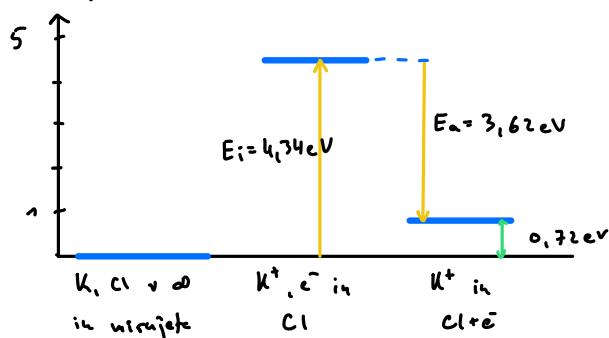
Nedelik H in alkalin atomi (Li, Na, K, Rb, Cs) imajo en sam e<sup>-</sup> na zeleni: lupini, in eden od teh je interesira s halogenimi elementom (F, Cl, Br, I), ki jim manjka en e<sup>-</sup> do zeklinskih lupin. Prvi "odd" e<sup>-</sup> dosegam, ki se sprašuje.

Zelenj se bo zgodil?

Primer: KCl : da si pokazati, da bo lahko osvojila in je steklova, močno pokazati, da je  $E(KCl) < E(K) + E(Cl)$

atoma daleč uspešnej: in minijih  $\Rightarrow$  tenu rezimo  
energija = 0

energija [eV]



Če si bila do vse zgodbe, KCl ne bi ustola same od sebe. Toda zelenj jenotno elektrostatiski privlek  $K^+ - Cl^-$ :  $-\frac{k e^2}{R}$   $k = 1/4\pi\epsilon_0$ .

... in ko je  $R \approx 1,8 \text{ nm}$ , potem ta negativni prispevki po absolutni vrednosti vedri od  $0,72 \text{ eV}$ .

Na gra  $R \rightarrow 0$  je sicer pot. en. vedno bolj negativna in usoda. To veroju, toda privlek do - elektrostatiske oddajo med e<sup>-</sup> in ostalim

- Paulijeva pravoved

Vse te elektro pospravljamo pod streho v elektivne in potencialne:

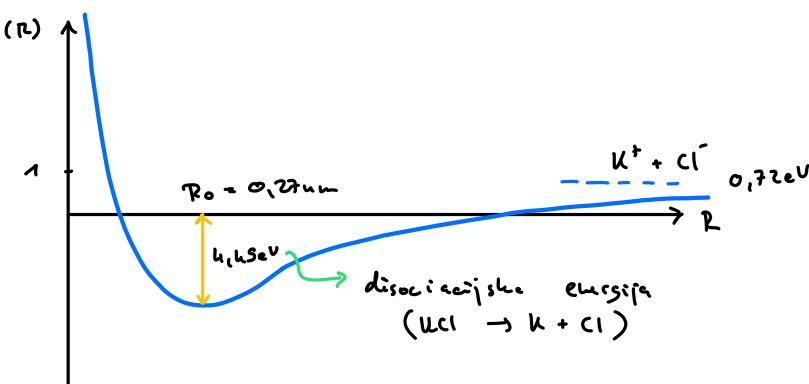
$$V(R) = -\frac{k e^2}{R} + V_{osvojji}(R) + E_{ion} - E_{elektrostatiske afinitete}$$

0,72 eV je KCl

os: ēajno

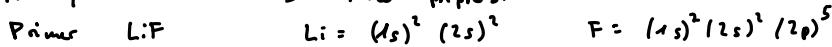
$A R^{-n}$  ali  $A e^{-dR}$

Tipični potek:



Podobno za vse molekule  
tega tipa ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiBr}$ , ...)

Ač je ta slka ne tako preprosta?



$E_i(\text{Li}) = 5,4 \text{ eV}$      $E_{\text{eff}}(\text{F}) = 3,1 \text{ eV}$      $\Rightarrow$  energ. strošek je 2 eV, ki ga kompenzira elektrostaticki privlek.

Če "bitži" litijev  $e^-$  res verčas trti z F, bi molekula imela mol. LiF ( $\text{Li}^+\text{F}^-$ ) el. dipolni moment.

$$\rho_e = -e_0 (-R_0/2) + e_0 (R_0/2) = e_0 R_0$$

Medatomski radij:  $R_0 = 0,156 \text{ nm} \rightarrow \rho_e = 2,5 \cdot 10^{-29} \text{ Asm}$

toda eksperimentalno  $\rho_e = 2,11 \cdot 10^{-29} \text{ Asm}$

$\Rightarrow$  to ukazuje, da je verča v LiF skoraj delno ionizirana in da se  $(2s)^2$  elektron in Li "spari" s F in  $(2p)^5$  orbitale in tvori kovalentno ver.

$$\Psi(1,2) = \left( \underbrace{A \frac{1}{R} (\Phi_{2s}(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}) \Phi_{2p}(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}) + \Phi_{2s}(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}) \Phi_{2p}(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2}))}_{\text{Kovalentna struktura (kot zednjice)}} + \right. \\ \left. + B \underbrace{\Phi_{2s}(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}) \Phi_{2s}(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}) + C \Phi_{2p}(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2}) \Phi_{2p}(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2})}_{\text{ionski strukturi}} \right) \chi^4(1,2)$$

Normalizacija:  $A^2 + B^2 + C^2 = 1$ . Pri H<sub>2</sub> smo imeli "B=C" (torej vse 1/2).

Ta ni resno, saj je  $B \neq C$ , zato gotovo  $B \neq C$ , mi pa rečemo  $B=0$ .

(= da bi bila dva  $e^-$  na Li, je res neverjetno ...  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ )

Pokritno lahko:  $\rho_e = e_0 R (C^2 - B^2)$

če  $\text{H}_2$  je  $B=C \Rightarrow \rho_e=0$  kar je ok.

$\Rightarrow$  za LiF odtuk je  $\rho_e = e_0 R \cdot C^2$

če "nafitev"  $e_0 R \cdot C^2 = \text{pachsperimentalno} \Rightarrow C^2 = 0,85$

$$C = 0,922$$

$$A^2 = 1 - C^2 = 0,15$$

$$A = 0,387$$

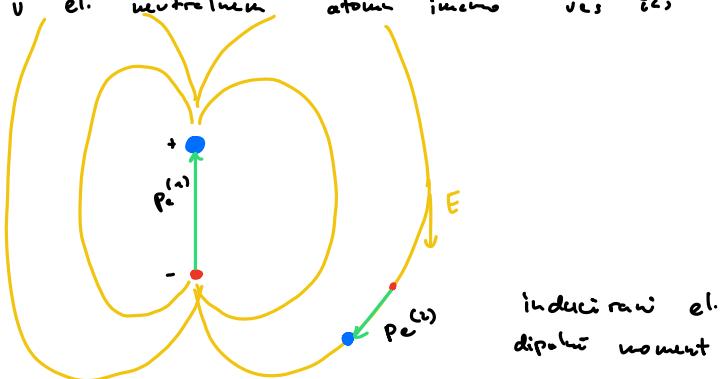
$\Rightarrow$  verča v LiF je  $\approx 85\%$  ionizirana in  $\approx 15\%$  kovalentna.

## Van der Waalsse interakcije

Po rezultati te interakcije imamo Ne<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>, Kr<sub>2</sub>, Xe<sub>2</sub> (in srednje red).

Tekuci se interakciji deluh el. dipolar.

Izhod: v el. neutralnem atomu imamo vse tudi  $\sqrt{\langle p_e^2 \rangle} \neq 0$  (čemu  $\langle p_e \rangle = 0$ )



$$\text{Dipolno polje: } E_d = \frac{p_e^{(1)}}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

$$p_e^{(2)} = d E_d$$

C polarnizirnost

Energija daje se dipol + polja pruge

$$V = -p_e^{(1)} \vec{E}_d$$

$$V = -p_e^{(1)} E_d = -d E_d = -d \frac{(p_e^{(1)})}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} = - \frac{d a^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

$$V \propto -\frac{1}{R^6} \Rightarrow F = -\frac{dV}{dR} \propto \frac{1}{R^7}$$

- VdW interakcije je sicer zelo, vendar ima dolgi doseg kot eksponentno nadejno kovalentno vez.
- Po slatkih atomih je to eden interakcije.
- Obstaja pa: VdW je tudi v molekulah, ki se vejo kovalentno ali ioniko, a tam je eden razmerljiv.

Prikljubjen potencial:

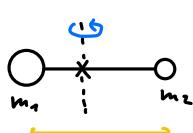
$$V(R) = 4\epsilon \left( \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right)$$

oddaljeno 12  
oddaljeno 6  
fitimo na eksp.  
potekne se posamezna  
molekula.

Lennard-Jones

## Vzbujanje stvari in spoljni molekuli

Rotacija → rotator



$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$\gamma_{lm}(\theta, \phi)$   
↑ pari! To zdej nima  
vere elektronske UK.

Rotacijska energija dvoatomne molekule:

$$E_{rot} = \frac{\hbar l(l+1)}{2\mu R_0^2} \quad l = 0, 1, 2$$

J oz. I  
svetlovinčni moment

V prvem približku je konst.  
(pri velikih l to ne velja več) ⇒ tedaj bolje vrati  $1/R_0^2 \rightarrow 1/LR_0^2$

Ocene za redy velikosti:

$$\text{mole kula } H_2 : \mu = \frac{m_H}{2} \approx 469 \text{ MeV/c}^2$$

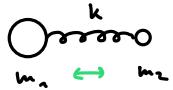
$$P_0 = 0,07 \text{ mbar}$$

$$\frac{t^2}{2\mu q_0^2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{eV} \quad (\text{помножим на } e(1\text{eV}))$$

$$\text{Tip: } \frac{\frac{t_0^2}{2\mu_{\text{ext}}}}{c} = O(10^{-4} - 10^{-3})$$

red velikosti  $10^{-4}$  do  $10^{-3}$

## Vibracija



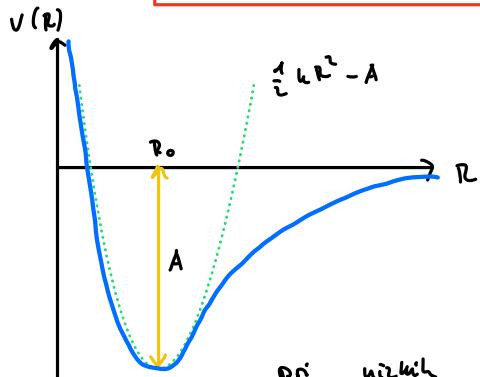
→ Molekulare vibrat. = 1d CH<sub>3</sub>

SSE:  $\rho_0$  quelogjiji s A atomot pišemo  $U(r) = R_F(r)$  il dosimo

$$-\frac{\ddot{t}^2}{2\mu} \underbrace{\frac{d^2U(r)}{dr^2}}_{\text{kinetisk del}} + \underbrace{V(r)U(r)}_{\text{potensialn del}} = E_{vis} U(r)$$

Odkížen opis dotahu, že si uvažte  $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$  a berecme když byly realistické:

$$V(R) = A \left( e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right) \text{ Morse}$$



$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

pri nichil vibrat. eluscit ejus  
je harmonia ostendit auto res

$$E_{\text{vis}} = \hbar \omega_0 (n + 1/2)$$

Vibracijos kė

$$E_{vis} = \Theta(10^{-1} \text{ eV})$$

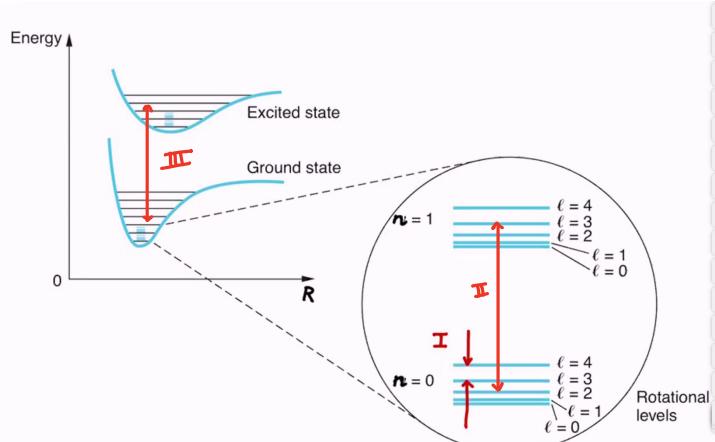
## Spektren molekul (absorptionsmoleküle)

I ... ciisti rotacijski ( $\alpha l = \pm 1$ ),

$$\text{bez sprejemnika vibracijskoga ali el. stanja} \\ \text{značilno }\Delta E \approx 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\text{II} = \text{rotacijski - vibracijski periodi} \quad \omega_0 = \pm 1 \\ \text{in } \omega_0 = \pm 1 \quad \text{znači} \quad \Delta E \approx 10^{-1} \text{ eV}$$

III = elektroniski periodi (z uominin dodatnici rotacijiskim ali vibracijiskim) zvukai  $\approx$  1000



Energiječne splošnega molekulskega nivoja:

$$E = E_{el} + \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0} \ell (\ell + 1)$$

Karakter struk.      Karakteristika  
vibracijskih en.      rot. en.

TB

### Prehodi I

Ti značajo, da ima molekula enjekcijo  $\vec{p}_e$ . (H<sub>2</sub> na gre, LiF v redu)

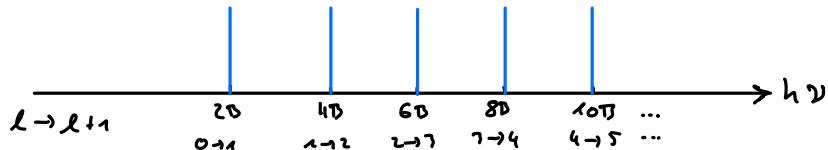
Izbirno prehodi:  $\Delta \ell = \pm 1$

Absorbcija:  $\ell \rightarrow \ell+1 \Rightarrow$  energije prehodov  $h\nu = B [(\ell+1)(\ell+2) - \ell(\ell+1)] = 2B(\ell+1)$

Emisija:  $\ell \rightarrow \ell-1 \Rightarrow$  energije prehodov  $h\nu = B [\ell(\ell+1) - (\ell-1)\ell] = 2B\ell$

V obliki primerni so frekvence spreminjanja linearne z  $\ell$ .

$\Rightarrow$  spektrečne črti se eksponentno razlikujeta, s frekvencijom razmikom  $\Delta \nu = \frac{2B}{\hbar}$



To je dobro za dolocitev T<sub>e</sub>, kjer je  $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$

### Prehodi II

Vibrac. prehodi imajo potec v homonuklearnih (dvoučih) molekulah, npr. H<sub>2</sub>, če ni sosedno je spremljena el. struktura. Lekko pa se zgodijo v molekulah s permanentnim  $\vec{p}_e$ , npr. LiF, in v tem primeru sta izbirni prehodi  $\Delta n = \pm 1$  in  $\Delta \ell = \pm 1$

Absorbcija:  $\Delta n = +1$  in  $\ell \rightarrow \ell+1$

$$\Delta E = h\nu_p = \hbar \omega_0 (1 + \frac{1}{2}) + B (\ell+1)(\ell+2) - \hbar \omega_0 \frac{1}{2} - B \ell (\ell+1) = \hbar \omega_0 - 2B(\ell+1)$$

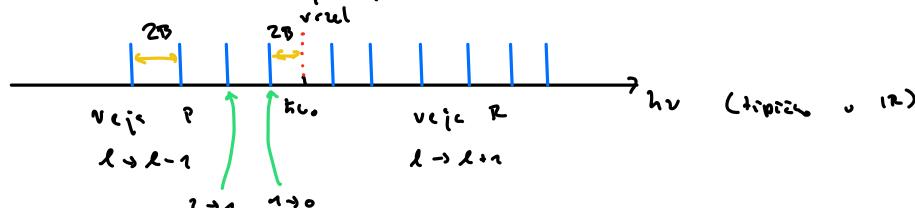
$\ell = 0, 1, 2, \dots$

ali  $\Delta n = -1$  in  $\ell \rightarrow \ell-1$

$$\Delta E = h\nu_p = \hbar \omega_0 (1 + \frac{1}{2}) + B (\ell-1)\ell - \hbar \omega_0 \frac{1}{2} - B \ell (\ell+1) = \hbar \omega_0 - 2B\ell$$

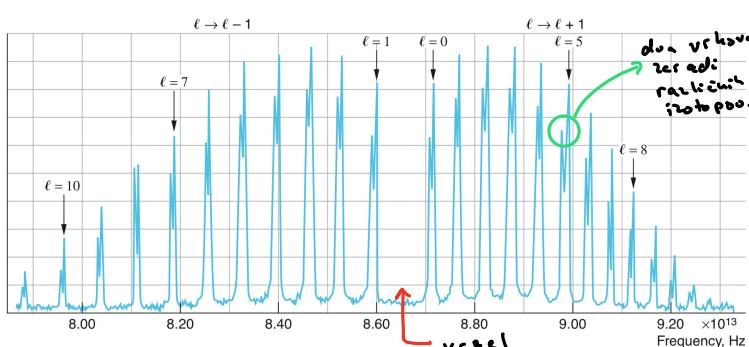
$\ell = 1, 2, 3, \dots$

Indeks P in R: dve veji spektra (P, R branch):



To je dobro za dolocitev konstante "vzmeti", kjer je  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Vibracijsko-rotacijski absorpcijski spekter HCl



### Praktikum III

$$h\nu_2 = E_{el}^{'} - E_{el} + \frac{1}{2}\omega_0^2 (n + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}\omega_0 (n + \frac{1}{2}) + B' (l+n) (l+2) - Bl(l+n)$$

$l=0, 1, 2, \dots$

$$h\nu_p = E_{el}^{'} - E_{el} + \frac{1}{2}\omega_0^2 (n + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}\omega_0 (n + \frac{1}{2}) + B' l(l-n) - Bl(l+n)$$

$l=1, 2, 3, \dots$

Vor  $|l| = B \neq B'$ , se kovalentneček člení v l m po krajini  
 $\Rightarrow$  spektri niso več ekvi distanci.