

Teoretisk Kemi

Mån Lv 1

Dugga 16 okt.

Shrödinger ekvationen

$$\hat{H} \equiv \hat{H} \quad \text{Hamiltonoperatorn}$$

ville formulera en vågekvation

$$\rightarrow \hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad i = 0, 1, 2$$

ekvationen är tidsoberoende, icke-relativistisk

ψ_i = "stationär våg", vågfunktion

Def. operator: "regel" som ändrar en funktion till en annan funktion

Ex.

operator

Regel

$f(x)$

$g(x)$

$\hat{A}$

$\cdot x$
multipl.
med x

$\sin(x)$

$$\hat{A} \sin(x) = x \cdot \sin(x)$$

$\hat{B}$

$\frac{d^2}{dx^2}$

der. 2gr
map x

$\sin(x)$

$-\sin(x)$

Obs! $\hat{B} \sin(x) = -\sin(x) \equiv \hat{B} f(x) = g(x) = -1 \cdot f(x)$

eigenvärde
egenfkn.

Alla eigenvärden till en Hermitsk operator är reella tal!
(Hermitsk)

Antag

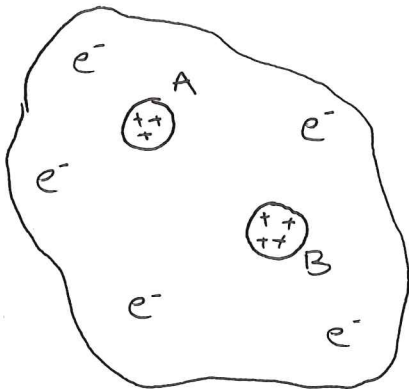
Laddning

N st elektroner : $i, j = 1, 2, \dots, N$

-1

M st atomkärnor : $A, B = 1, 2, \dots, M$

+ Z_A



$$r_{AB} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + \dots}$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + \dots}$$

$$r_{iA} = \sqrt{(x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + \dots}$$

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

Deloperatorn

m_e = elektronens massa

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

elektronens laddning

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} -$$

1-elektron
operator
(bero på en
elektrons koord.)

$$- \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$$

2-e operator

$\equiv 0$

$\equiv \text{konst.}$

Enda exakta lösningen till Schrödingerekv. är väteatomen!
(el. ett system innehållandes endast väteatomer? klart!)

Born-Oppenheimerapproximationen ger att

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} \equiv 0 \\ \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \equiv \text{konst.} \end{array} \right.$$

Def. Born-Oppenheimerapproximationen: fixa atomkärnor

Born-Oppenheimerapproximationen:

- Fixa atomkärnor
- Lös det elektroniska problemet

~~Antag~~

M atomkärnor $\rightarrow$ 3M frihetsgrader (kan beskrivas med x-, y- och z-koord.)

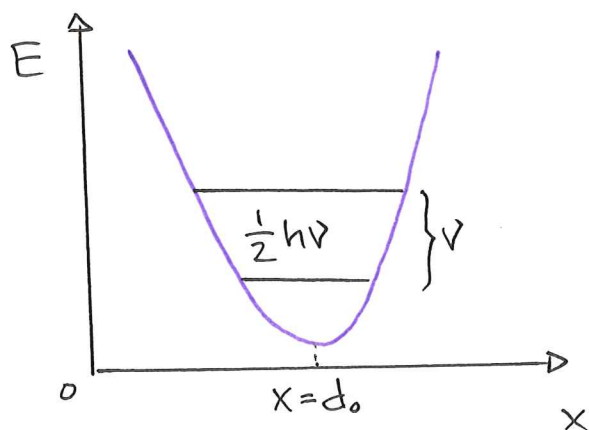
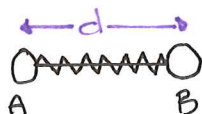
3 frihetsgrader: translation av masscentrum

3 " " : rotation kring masscentrum

2 " " : om linjär molekyl!

Resten: 3M-6 frihetsgrader: vibrationer ($\equiv$ kärnornas relativa rörelser)
(3M-5)

Diatomär molekyl!



$$F = -K(x - d_0)$$

$$V = \frac{1}{2} K x^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Normalmoder (el. linjär)}$$

$$E_{\text{vib}} = h \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \nu_i \quad \nu_i = 0, 1, 2, \dots$$

$$I = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)} d^2$$

tröghetsmoment

$$E_{\text{rot}} = \left(\frac{\hbar^2}{2I} \right) J(J+1)$$

obs! gäller för diatomär

$d = r_{AB}$ avst. mellan atomkärnorna

m_i = den reducerade massan av atom A resp. B

$$J = 0, 1, \dots$$

M_j st. lika E_{rot} för varje J

$$M_j = 2J + 1$$

Degenerering: flera olika tillstånd med exakt samma energi!

$$E_{i, \text{tr}, x} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

translation
i x-led

$$n = 1, 2, \dots$$

m = partikelns massa

a = längden på ledans sidor

kom ihåg partikeln i ledan!

