

# Molekyläär kvantmekanik

- Born-Oppenheimer : potentiälytö

- LCAO  $\rightarrow$  MO

- Hamiltonoperatori för  $H_2^+$  ( $H_2$ )

- Variationsprincipen : selvändert.

$$\frac{\partial E}{\partial c} \quad \Psi = c_A A + c_B B$$

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \text{Höckel} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\underline{H} - E \underline{S}) \underline{c} = 0 \quad \Rightarrow \underline{S} = \underline{1}$$

$$\underline{H} \underline{c} = E \underline{c} \quad \underline{c}^T \underline{H} \underline{c} = E$$

= Hartree-Fock approx.

- Nämn en eller två fenomen som ledde till KMs upptäckt (black-body, atomspetra, part. våg dualismen, fotoel. eff.)

- ~~Var~~ Varför har vi kvantmekanik, vad är orsaken till kvantiseringen? (vågnaturen!)

### Generell kvantmekanik

- Schrödingerligningen  $\hat{H}\psi = E\psi$

$$H = T + V \quad \text{pot.}$$

$$\text{lin.} \quad \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \quad \uparrow \quad -\frac{z}{R} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} + \left( \frac{z_1 z_2}{|R_{12}|} \right)$$

operator  $\rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$

- Vad betyder ligningen? (egenverdi, egenfunktion)

- Hur skall vi tolka  $\psi$ ? Born!  $|\psi|^2$

normalisering  
 kvant på  $\psi$ ? (integreras, jämn,  $\neq \infty$   
 normaliserbar, single valued)

- Hur extraherar vi information ur  $\psi$ ?

(Hermitiska) operatorer

↳  $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$  eller oftare

förväntningsvärdet  $\langle \omega \rangle = \langle \psi | \hat{\Omega} | \psi \rangle$

$\hat{H}$  energi operatorn

$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  momentum

$\hat{x} = x$  position

- Heisenbergs osäkerhetsprincip

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$[A, B] \neq 0$$

~~ER~~

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}$$

betydelsen!

~~ER~~

- Harmonisch oscillator  $V = \frac{1}{2} kx^2$

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$$

$$\Psi_n \approx N_n H_n e^{-y^2/2}$$

$\uparrow$  Norm     $\uparrow$  Hermit     $\uparrow$  Gauss

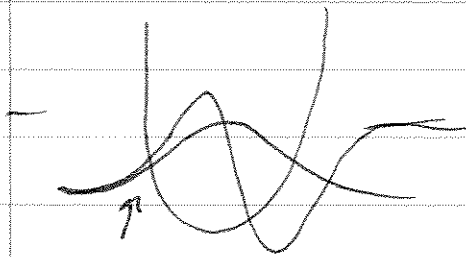
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

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

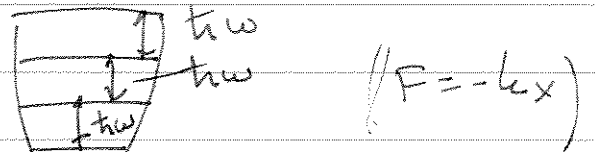
$\uparrow$  red. mass.

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$$

diatomer



tunnel



$$\langle x \rangle = 0!$$

- Nullpunktenergi?

- Urvalsregler?

$$\langle \mu \rangle = \langle \Psi_n | \mu | \Psi_{n'} \rangle$$

$$\Delta n = \pm 1$$

- spektrum.

- Hur kan vi hanteras med polyatomära molekyler?

$$3N - 6 \quad (5) \quad \text{frihetsgrader}$$

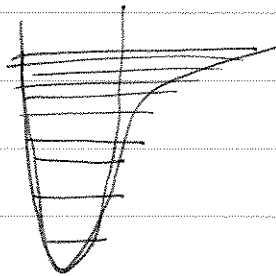
⇒ Normal koordinater ("kvasi 1D")

- Harmonisk → anharmonicitet

- Vad sker med energinivåerna

- ~~Hur hanteras~~ När blir det viktigt?

- Termerna?  $(v + \frac{1}{2})\bar{\nu} + (v + \frac{1}{2})^2 \times e^{-\bar{\nu}}$  . . .



(- övertoner, moder, Boltzmann)

# Spektroskopi

- Generella principer (abs., emission)
  - övergångsmoment (dipol)
  - Urvalsregler

- Ramman inducerad dipol  $\rightarrow$  polariserbarhet

$$\langle \mu \rangle = \langle \psi_i | \alpha | \psi_f \rangle$$

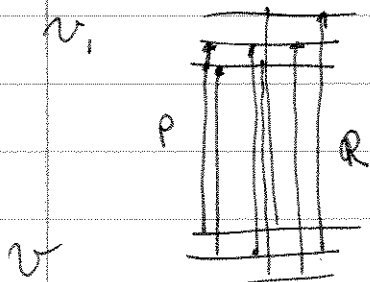
- Rotation: permanent dipol
- Vib: förändring i dipolmoment
- Linjebredd: dopler, livstid, tryck
- Rotationspektroskopi (sfärisk rotor)

$$E_J = hc B J(J+1)$$

$$H \psi_J = E_J \psi_J$$

$\psi_J =$  solid harmonik

$$\Rightarrow \text{Rovibration} \quad S(\nu, J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} + B J(J+1)$$



a  
( $\Delta J = 0$ )