

Przedmowa XIII

8. PODSTAWY MECHANIKI KWANTOWEJ I STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMÓW 1

8.1. Podstawy doświadczalne teorii kwantów 1

- 8.1.1. Promieniowanie ciała doskonale czarnego i hipoteza kwantów energii 1
- 8.1.2. Zewnętrzny efekt fotoelektryczny. Efekt Comptona 4
- 8.1.3. Widma atomowe i teoria Bohra 7

8.2. Dualistyczny charakter cząstek materii i podstawy mechaniki kwantowej 12

- 8.2.1. Hipoteza de Broglie'a 12
- 8.2.2. Zasada nieoznaczoności Heisenberga 14
- 8.2.3. Funkcja falowa i pierwszy postulat mechaniki kwantowej 16
- 8.2.4. Drugi postulat mechaniki kwantowej 18
- 8.2.5. Trzeci postulat mechaniki kwantowej. Równanie Schrödingera 19
- 8.2.6. Wartości spodziewane. Czwarty postulat mechaniki kwantowej 20
- 8.2.7. Znaczenie fizyczne komutacyjnych właściwości operatorów kwantowo-mechanicznych 22
- 8.2.8. Cząstka w pudle potencjału 23
- 8.2.9. Efekt tunelowy 28

8.3. Atom wodoru i jony wodoropodobne 30

- 8.3.1. Równanie Schrödingera dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych 30
- 8.3.2. Liczby kwantowe n , l i m . Kwantowanie przestrzenne 34
- 8.3.3. Orbitale atomowe i ich rozmieszczenie w przestrzeni 36
- 8.3.4. Spin elektronu 41
- 8.3.5. Momenty magnetyczne elektronu w atomie 43
- 8.3.6. Sprzężenie spinowo-orbitalne i wewnętrzna liczba kwantowa j 44

8.4. Struktura elektronowa atomów wieloelektronowych 46

- 8.4.1. Orbitale atomowe wieloelektronowych atomów 46
- 8.4.2. Zakaz Pauliego 48
- 8.4.3. Rozbudowa powłok elektronowych i konfiguracje elektronowe atomów 49
- 8.4.4. Energia jonizacji i powinowactwo elektronowe 53
- 8.4.5. Wypadkowy orbitalny moment pędu i wypadkowy spin elektronów atomu. Liczby kwantowe L i S 54
- 8.4.6. Całkowity moment pędu elektronów w atomie i związany z nim moment magnetyczny 57
- 8.4.7. Poziomy energetyczne atomów w przypadku sprzężenia LS 59

8.5. Przybliżone metody mechaniki kwantowej 61

- 8.5.1. Przybliżenie adiabatyczne i przybliżenie Borna-Oppenheimera 61
- 8.5.2. Metoda wariacyjna i metoda kombinacji liniowych 63
- 8.5.3. Rachunek zaburzeń Rayleigha- Schrödingera 64

- 8.5.4. Rachunek zaburzeń zależnych od czasu **66**
- 8.5.5. Funkcja falowa układu wieloelektronowego. Wyznacznik Slatera **68**
- 8.5.6. Równania metody Hartree-Focka dla układu zamkniętopowłokowego. Energia korelacji **70**

8.6. Widma atomowe 72

- 8.6.1. Absorpcja i emisja promieniowania. Momenty przejścia **72**
- 8.6.2. Reguły wyboru dla przejść promienistych w atomach **77**
- 8.6.3. Nadsubtelna struktura linii w widmach atomowych **78**
- 8.6.4. Widma atomów metali alkalicznych **79**
- 8.6.5. Widma atomów o konfiguracji ns^2 w stanie podstawowym **81**
- 8.6.6. Zjawiska Zeemana i Starka **83**
- 8.6.7. Widma rentgenowskie atomów **85**

9. WIĄZANIA CHEMICZNE I ODDZIAŁYWANIE MIĘDZYCZĄSTECZKOWE 90

9.1. Wiązania jonowe i kowalencyjne 90

- 9.1.1. Wiązania jonowe **91**
- 9.1.2. Energia wiązań kowalencyjnych **93**
- 9.1.3. Długość i stałe siłowe wiązań **94**
- 9.1.4. Elektryczność **98**
- 9.1.5. Elektronowa funkcja energii i jej pochodne **101**
- 9.1.6. Gęstość elektronowa **105**

9.2. Elementy teorii wiązania kowalencyjnego 108

- 9.2.1. Metoda orbitali molekularnych i metoda wiązań walencyjnych **109**
- 9.2.2. Metoda LCAO MO na przykładzie jonu H_2^+ **113**
- 9.2.3. Metoda wiązań walencyjnych w zastosowaniu do cząsteczki H_2 **119**

9.3. Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych i ich struktura elektronowa 122

- 9.3.1. Charakterystyka orbitali molekularnych i ich korelacja z orbitalami atomowymi **122**
- 9.3.2. Orbitale molekularne H_2^+ i innych cząsteczek homojądrowych **124**
- 9.3.3. Konfiguracja elektronowa, wiązania i stany elektronowe cząsteczek homojądrowych **127**
- 9.3.4. Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe. Wiązania spolaryzowane **130**

9.4. Zlokalizowane wiązania w cząsteczkach wieloatomowych 133

- 9.4.1. Kierunkowe właściwości wiązań **134**
- 9.4.2. Hybrydyzacja $s-p$ orbitali atomu C i innych atomów **135**
- 9.4.3. Hybrydyzacja z udziałem orbitali d i wiązania w kompleksowych związkach metali przejściowych **140**

9.5. Zdelokalizowane wiązania w układach sprzężonych 143

- 9.5.1. Opis cząsteczki benzenu metodą wiązań walencyjnych **144**
- 9.5.2. Przybliżenie π -elektronowe i przybliżenie Hückla w metodzie orbitali molekularnych **146**
- 9.5.3. Cząsteczka etylenu w przybliżeniu Hückla **147**
- 9.5.4. Cząsteczka benzenu w przybliżeniu Hückla **149**
- 9.5.5. Diagramy molekularne **151**

9.5.6. Wiązania wielocentrowe **153**

9.6. Związki międzycząsteczkowe 156

9.6.1. Wiązania wodorowe **156**

9.6.2. Kompleksy donorowo-akceptorowe **161**

9.6.3. Klatraty **163**

9.7. Oddziaływania międzycząsteczkowe 164

9.7.1. Cząsteczka w polu elektrycznym **166**

9.7.2. Oddziaływania van der Waalsa **168**

9.7.3. Perturbacyjna metoda obliczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych **174**

9.7.4. Rozwinięcie multipolowe **178**

10. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK 181

10.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek 181

10.1.1. Polaryzacja indukowana i polaryzowalność cząsteczek **184**

10.1.2. Polaryzacja orientacyjna i polaryzowalność molowa substancji o cząsteczkach polarnych **189**

10.1.3. Polaryzowalność w zmiennych polach elektrycznych. Refrakcja molowa **193**

10.1.4. Pomiar momentów dipolowych **197**

10.1.5. Moment dipolowy a struktura cząsteczek **198**

10.2. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek i związane z nią zjawiska optyczne 200

10.2.1. Nieliniowe zjawiska optyczne **201**

10.2.2. Zjawisko Kerra **206**

10.2.3. Polaryzowalność cząsteczek a zjawisko rozpraszania światła **208**

10.2.4. Efekty magnetoptyczne **211**

10.2.5. Czynność optyczna i dyspersja skręcalności optycznej. Efekt Faradaya **214**

10.3. Właściwości magnetyczne cząsteczek 219

10.3.1. Diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki i ferrimagnetyki **220**

10.3.2. Diamagnetyzm **223**

10.3.3. Paramagnetyzm **226**

11. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA 231

11.1. Przegląd widm cząsteczkowych 232

11.1.1. Poziomy energetyczne cząsteczek a struktura ich widm **235**

11.1.2. Prawa absorpcji Bouguera-Lamberta i Lamberta-Beera **239**

11.1.3. Pomiar spektrofotometryczne **241**

11.1.4. Spektrometria Fouriera **243**

11.2. Kwantowochemiczny opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią 246

11.2.1. Przejścia promieniste – absorpcja i emisja promieniowania **247**

- 11.2.2. Przejścia bezpromieniste **252**
- 11.2.3. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego **254**
- 11.2.4. Natężenie pasm absorpcyjnych a prawdopodobieństwo przejść widmowych **257**

11.3. Absorpcyjne widma rotacyjne 259

- 11.3.1. Cząsteczka dwuatomowa jako rotator sztywny o swobodnej osi obrotu **259**
- 11.3.2. Równanie Schrödingera dla rotatora sztywnego o swobodnej osi obrotu. Poziomy energetyczne rotatora **261**
- 11.3.3. Reguły wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych **262**
- 11.3.4. Widma rotacyjne cząsteczek dwuatomowych i liniowych cząsteczek wieloatomowych **263**
- 11.3.5. Pomiar absorpcji w obszarze mikrofalowym **265**
- 11.3.6. Widma rotacyjne cząsteczek nieliniowych **266**
- 11.3.7. Niektóre zastosowania spektroskopii mikrofalowej **267**

11.4. Absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne 269

- 11.4.1. Cząsteczka dwuatomowa jako klasyczny oscylator harmoniczny **270**
- 11.4.2. Oscylator harmoniczny prosty w ujęciu kwantowym **271**
- 11.4.3. Cząsteczka dwuatomowa jako oscylator anharmoniczny i jej widmo oscylacyjne **275**
- 11.4.4. Widma oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek dwuatomowych **278**
- 11.4.5. Drgania i widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych **280**
- 11.4.6. Zastosowania spektroskopii w podczerwieni **284**

11.5. Efekt Ramana i widma ramanowskie 286

- 11.5.1. Powstawanie i pochodzenie widm ramanowskich **286**
- 11.5.2. Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych i drgania aktywne w widmie Ramana **292**
- 11.5.3. Rezonansowy efekt Ramana **295**
- 11.5.4. Rotacyjne widma Ramana **297**
- 11.5.5. Zastosowania spektroskopii ramanowskiej **298**

11.6. Elektronowe widma cząsteczek dwuatomowych 299

- 11.6.1. Sprzężenie ruchów elektronów z rotacją cząsteczek i reguły wyboru w przypadku przejść elektronowych **299**
- 11.6.2. Struktura rotacyjna pasm elektronowo-oscyłacyjnych **301**
- 11.6.3. Struktura oscylacyjna widm elektronowych. Zasada Francka-Condon **305**
- 11.6.4. Ciągłe i rozmyte widma elektronowe. Dysocjacja, jonizacja i predysocjacja cząsteczek **310**

11.7. Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych 314

- 11.7.1. Ogólna charakterystyka pasm elektronowych **314**
- 11.7.2. Podział przejść elektronowych i ich charakterystyka **318**
- 11.7.3. Elektronowe widma absorpcyjne a budowa cząsteczek **324**
- 11.7.4. Diagram Jabłońskiego **326**
- 11.7.5. Przejścia bezpromieniste, konwersja wewnętrzna, konwersja międzysystemowa **327**
- 11.7.6. Fluorescencja, fosforescencja, kinetyka procesów fotofizycznych **331**

- 11.7.7. Widma substancji w roztworach i ich zastosowania **341**
- 11.7.8. Matryce niskotemperaturowe i ich zastosowania w spektroskopii **345**
- 11.7.9. Widma cząsteczek w naddźwiękowych wiązkach molekularnych **349**
- 11.7.10. Spektroskopia elektronów **354**

11.8. Spektroskopia rezonansów magnetycznych 367

- 11.8.1. Zjawisko rezonansu magnetycznego **368**
- 11.8.2. Eksperyment fali ciągłej **372**
- 11.8.3. Kwantowochemiczny opis rezonansu magnetycznego **376**
- 11.8.4. Fenomenologiczny model relaksacji spinów. Równania Blocha **392**
- 11.8.5. Eksperyment impulsowy **398**

11.9. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) 402

- 11.9.1. Przesunięcie chemiczne **402**
- 11.9.2. Sprzężenie spinowo-spinowe i subtelna struktura linii rezonansowych **407**
- 11.9.3. Wpływ dynamiki cząsteczki na widma NMR **413**
- 11.9.4. Dwuwymiarowe widma NMR **416**
- 11.9.5. Obrazowanie NMR **419**

11.10 Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR) 424

- 11.10.1. Widmo EPR **424**
- 11.10.2. Oddziaływanie spin-jądro: sprzężenie nadsubtelne **427**
- 11.10.3. Anizotropowe widma EPR **434**
- 11.10.4. Sprzężenie subtelne. Widma EPR cząsteczek w stanach trypletowych **438**

12. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIAŁ STAŁYCH I CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW 444

12.1. Struktura i symetria kryształów 445

12.2. Metody dyfrakcyjne 451

- 12.2.1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich **451**
- 12.2.2. Analiza strukturalna **454**

12.3. Energia spójności kryształu. Kryształy metaliczne, jonowe, kowalencyjne i molekularne 457

- 12.3.1. Kryształy metaliczne **458**
- 12.3.2. Kryształy jonowe **459**
- 12.3.3. Kryształy kowalencyjne **462**
- 12.3.4. Kryształy molekularne **463**
- 12.3.5. Energia sieci **466**

12.4. Kryształy rzeczywiste. Defekty struktury krystalicznej 468

- 12.4.1. Defekty punktowe **468**
- 12.4.2. Defekty liniowe **472**
- 12.4.3. Defekty płaskie **472**

12.5. Pojemność cieplna ciał stałych 473

12.6. Anizotropia fizycznych właściwości kryształów 475

12.7. Rozszerzalność termiczna kryształów 478

12.7.1. Model mikroskopowy 480

12.7.2. Zależności termodynamiczne 481

12.8. Zjawiska piezo-, piro- i ferroelektryczne 482

12.8.1. Efekt piezoelektryczny 483

12.8.2. Efekt piroelektryczny 484

12.8.3. Ferroelektryczność i ferroelektryki 486

12.8.4. Piezo-, piro- i ferroelektryczne materiały polikrystaliczne i częściowo krystaliczne 489

12.9. Właściwości optyczne ośrodków uporządkowanych 492

12.9.1. Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej w ośrodkach izotropowych 493

12.9.2. Ośrodki optycznie anizotropowe 495

12.10. Właściwości elektryczne ciał stałych 504

12.10.1. Podstawowe pojęcia i zależności 505

12.10.2. Metale, półprzewodniki, izolatory 505

12.10.3. Domieszkowanie półprzewodników, stany lokalne 512

12.10.4. Przewodzące materiały organiczne 515

12.11. Ciekłe kryształy 521

12.11.1. Budowa cząsteczek tworzących fazy ciekłokrystaliczne 522

12.11.2. Fazy ciekłokrystaliczne 523

12.11.3. Oddziaływania między cząsteczkami ciekłego kryształu 527

12.11.4. Nematyczny ciekły kryształ w polu elektrycznym 529

12.11.5. Niektóre zastosowania ciekłych kryształów wykorzystujące ich właściwości optyczne 533

13. FOTOCHEMIA 538

13.1. Podstawowe pojęcia i prawa fotochemii 538

13.1.1. Reakcje fotochemiczne a absorpcja promieniowania. Prawo Grotthusa-Drapera 539

13.1.2. Etapy reakcji fotochemicznej 539

13.1.3. Prawo równoważności fotochemicznej Einsteina-Starka. Wydajność kwantowa reakcji fotochemicznych 541

13.1.4. Procesy jednofotonowe i dwufotonowe 542

13.1.5. Reakcje fotochemiczne a reakcje termiczne 544

13.2. Doświadczalne metody fotochemii 546

13.2.1. Źródła promieniowania wzbudzającego 547

13.2.2. Lasery 548

13.2.3. Fotoliza błyskowa 553

13.2.4. Pomiary wydajności kwantowej i aktynometria chemiczna 557

13.2.5. Pomiary czasów życia i wydajności luminescencji 560

13.3. Przekazywanie energii elektronowej i sensybilizowane reakcje fotochemiczne 562

- 13.3.1. Promieniste przekazywanie energii **563**
- 13.3.2. Bezpromieniste przekazywanie energii **563**
- 13.3.3. Mechanizm kulombowski bezpromienistego przeniesienia energii **566**
- 13.3.4. Mechanizm wymienny bezpromienistego przeniesienia energii **569**
- 13.3.5. Wewnątrzcząsteczkowe przekazywanie energii **572**
- 13.3.6. Sensybilizowane reakcje fotochemiczne **573**

13.4. Kinetyka reakcji fotochemicznych 576

- 13.4.1. Szybkość pierwotnych reakcji fotochemicznych **576**
- 13.4.2. Kinetyka reakcji fotochemicznych o mechanizmie łańcuchowym **578**
- 13.4.3. Fotochemiczne stany stacjonarne **579**
- 13.4.4. Wpływ temperatury i długości fali promieniowania wzbudzającego na kinetykę reakcji fotochemicznych **580**
- 13.4.5. Wpływ rozpuszczalnika na kinetykę reakcji fotochemicznych **582**

13.5. Fotografia 583

- 13.5.1. Halogenosrebrowy proces fotograficzny **583**
- 13.5.2. Mechanizm wywoływania fotograficznego **587**
- 13.5.3. Fotografia barwna **589**
- 13.5.4. Procesy fotograficzne bezsrebrowe **592**
- 13.5.5. Elektrofotografia **594**

14. ELEMENTY TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ 596

14.1. Podstawowe pojęcia termodynamiki statystycznej 596

- 14.1.1. Prawdopodobieństwo **597**
- 14.1.2. Rozkład statystyczny **599**
- 14.1.3. Zespół statystyczny Gibbsa **601**
- 14.1.4. Przestrzeń fazowa **602**

14.2. Funkcje rozkładu 606

- 14.2.1. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca **606**
- 14.2.2. Funkcja rozkładu Bosego-Einsteina **608**
- 14.2.3. Funkcja rozkładu Maxwella-Boltzmana. Suma stanów **610**
- 14.2.4. Poziom Fermiego **611**

14.3. Zespoły statystyczne 612

- 14.3.1. Zespół mikrokanoniczny **612**
- 14.3.2. Zespół kanoniczny **613**
- 14.3.3. Zespół wielki kanoniczny **616**
- 14.3.4. Suma stanów **619**
- 14.3.5. Równanie stanu gazu **620**

14.4. Funkcje termodynamiczne i suma stanów gazu doskonałego 623

- 14.4.1. Związki pomiędzy sumą stanów a funkcjami termodynamicznymi **623**
- 14.4.2. Suma stanów dla cząsteczek gazu doskonałego **625**
- 14.4.3. Suma stanów translacji **625**
- 14.4.4. Suma stanów rotacji **627**
- 14.4.5. Suma stanów oscylacji **629**

- 14.4.6. Suma stanów dla wzbudzeń elektronowych **630**
- 14.4.7. Całkowita suma stanów i równanie stanu gazu doskonałego **631**
- 14.4.8. Maxwellowski rozkład energii cząsteczek **632**
- 14.4.9. Molowa energia wewnętrzna gazu **633**
- 14.4.10. Molowa entropia gazu **633**
- 14.4.11. Ortowodór i parawodór **635**
- 14.4.12. Entropia mieszania gazów **638**

14.5. Statystyczno-termodynamiczne metody obliczania stałej równowagi i stałej szybkości reakcji 639

- 14.5.1. Suma stanów i stała równowagi reakcji **639**
- 14.5.2. Stała równowagi reakcji tworzenia dwuatomowej cząsteczki z atomów **640**
- 14.5.3. Stała równowagi reakcji podwójnej wymiany między cząsteczkami dwuatomowymi **642**
- 14.5.4. Statystyczno-termodynamiczna metoda obliczania stałej szybkości reakcji w doskonałym układzie gazowym **643**
- 14.5.5. Stałe szybkości reakcji jednocząsteczkowych w ujęciu termodynamiki statystycznej **644**

14.6. Statystyczno-termodynamiczny model roztworu 655

- 14.6.1. Entropia mieszania cieczy **655**
- 14.6.2. Ciepło mieszania **656**
- 14.6.3. Potencjał chemiczny składnika w roztworze. Roztwory doskonałe i prawidłowe **658**
- 14.6.4. Ograniczona mieszalność w roztworach prawidłowych **660**

14.7. Elementy statystyczno-termodynamicznego opisu przemian fazowych 662

- 14.7.1. Model Isinga **662**
- 14.7.2. Przybliżenie średniego pola **666**

14.8. Metoda symulacji komputerowej w modelowaniu molekularnym 668

Dodatki 673

- D.4. Wodoropodobne orbitale atomowe **673**
- D.5. Konfiguracje elektronowe atomów **674**
- D.6. Operatory **677**
- D.7. Funkcjonał i pochodna funkcjonalna **678**
- D.8. Mnożenie wektorów i tensorów **679**
- D.9. Konfiguracja elektronowa i wiązania w niektórych homojądrowych cząsteczkach dwuatomowych w stanie podstawowym **681**
- D.10. Drgania i współrzędne normalne **682**
- D.11. Wielkości opisywane tensorami. Konwencja sumacyjna Einsteina **685**
- D.12. Redukcja liczby składników tensora **688**

Literatura uzupełniająca 690

Skorowidz nazwisk 694

Skorowidz rzeczowy 698