

## ΑΣΚΗΣΙΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Τα άτομα και τα μόρια είναι κβαντικές οντότητες, η κατανόησις των οποίων είναι αδύνατος δίχως την χρήσιν κβαντικών εννοιών. Γνωρίζουμε πλέον (1911) ότι τα μόρια αποτελούνται από θετικά φορτισμένους πυρήνες ( $+Z_i e$ ) και αρνητικώς φορτισμένα ηλεκτρόνια ( $-e$ ), όπου  $Z_i$  είναι ο ατομικός αριθμός του ατόμου  $i$  και  $e$  το στοιχειώδες (κβαντισμένο) θετικό φορτίο,  $e = 1.6022 \times 10^{-19}$  C. Στά ουδέτερα μόρια  $\sum_i Z_i e + N e^- = 0$ , όπου  $N$  ο ολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Η εξίσωσις κινήσεως των πυρήνων και ηλεκτρονίων, κάτι “ανάλογο” του δευτέρου νόμου του Isaac Newton  $\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = m \ddot{\vec{r}}$ , ονομάζεται εξίσωσις του Schrödinger (1926), ή ακριβέστερα χρονικώς ανεξάρτητος εξίσωσις του Schrödinger, εξ. (1).

$$\hat{H}\Psi = E'\Psi \quad (1)$$

Η Εξ. (1), η οποία εμπλέκει τρία μαθηματικά σύμβολα  $\hat{H}$ ,  $\Psi$  και  $E'$ , θεωρείται (είναι) θεμελιώδης νόμος της φύσεως και προφανώς δεν “αποδεικνύεται” όπως δεν αποδεικνύονται όλοι οι θεμελιώδεις φυσικοί νόμοι. Απόδειξις θεωρείται η απόλυτος συμφωνία των αποτελεσμάτων προερχομένων από την (1) και των αντιστοίχων πειραματικών. Το  $\hat{H}$  είναι τελεστής ενεργείας (Χαμιλτωνειανή), ο οποίος περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια και τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις όλων των σωματιδίων του συστήματος, στην προκειμένη περίπτωση των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Γενικώς μπορούμε να γράψουμε

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

όπου  $\hat{T} (= \hat{T}_n + \hat{T}_e)$  ο τελεστής της κινητικής ενεργείας των πυρήνων και ηλεκτρονίων και  $\hat{V}$  ο τελεστής της δυναμικής ενεργείας  $\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$ , όπου  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{en}$ ,  $\hat{V}_{nn}$  η δυναμική ενέργεια Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων – ηλεκτρονίων, ηλεκτρονίων – πυρήνων και πυρήνων – πυρήνων. Μικρότερες αλληλεπιδράσεις δεν θα μας απασχολήσουν εδώ, διότι οι Coulomb αρκούν για την κατανόησι της δομής και των ιδιοτήτων των μορίων. Άρα

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (3)$$

Παραδείγματος χάριν για  $N$  ηλεκτρόνια ο όρος απώσεως γράφεται

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j(\neq i)}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \text{ όπου } r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}.$$

Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε στο σημείο αυτό ότι η Χαμιλτωνειανή είναι γνωστή για κάθε μόριο ανεξαρτήτως πολυπλοκότητας (μεγέθους). Η έκφρασις των όρων της (3) είναι όντως πολύπλοκος αλλά αυτό δεν μας ενδιαφέρει τώρα. Ας ληφθή υπ' όψιν ότι εκτός του όρου  $\hat{V}_{en}$  ο οποίος είναι αρνητικός, οι υπόλοιποι 4 όροι της (3) είναι θετικοί και ότι η σταθερότης, δηλ. η ύπαρξις των μορίων, οφείλεται στον όρο  $\hat{V}_{en}$  ο οποίος υπερिशύχει ελαφρώς των υπολοίπων όρων. Το  $E'$  είναι η ολική ενέργεια του συστήματος ως προς την ενέργεια των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε άπειρο μεταξύ τους απόστασι. Η  $\Psi$  είναι συνάρτησις τόσων μεταβλητών χώρου όσων ο αριθμός των σωματιδίων επί 3 διότι ο χώρος είναι τρισδιάστατος. Παραλείποντας τον όρο  $\hat{T}_n$  διότι είναι πολύ μικρός εν σχέσει με τους υπολοίπους όρους λόγω της πολύ μεγάλης μάζης των πυρήνων εν σχέσει με την μάζα των ηλεκτρονίων, ή ότι οι πυρήνες είναι πρακτικώς ακίνητοι, ο όρος  $\hat{V}_{nn}$  μετατρέπεται σε σταθερά, επομένως δεν επηρεάζει την λύσι του προβλήματος, άρα με εξαιρετικώς καλή προσέγγιση ο τελεστής  $\hat{H}$  γράφεται

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (4)$$

και περιγράφει πλέον το ενεργειακό περιεχόμενο  $N$  ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό πεδίο των “ακινήτων” πυρήνων, η γεωμετρία των οποίων καθορίζει τον σκελετό του μορίου. Με την απλούστευσι αυτή η συνάρτησις  $\Psi$  έχει  $3N$  ανεξάρτητες μεταβλητές χώρου  $\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N$ . Η εξίσωσις Schrödinger γράφεται πλέον ως εξής

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (5)$$

όπου  $E' = E + V_{nn}$ . Η (5) είναι μία εξαιρετικώς πολύπλοκος διαφορική εξίσωσις μερικών παραγώγων,  $1^{ου}$  βαθμού,  $2^{ας}$  τάξεως και ομογενής, λύνεται δε ακριβώς (αναλυτικώς) μόνον για το υδρογονοειδές άτομο και το μόριο  $H_2^+$  και για ορισμένα πρότυπα συστήματα. Εν γένει η (5) λύνεται προσεγγιστικώς υπό ορισμένους γενικούς αλλά και ειδικούς περιορισμούς αναλόγως του συστήματος. Οι περιορισμοί αυτοί (οριακές συνθήκες) εισάγουν και το φαινόμενο της κβαντώσεως· αυτό σημαίνει ότι η (5) έχει λύσεις μόνον για ορισμένες τιμές της ενεργείας  $E$ , δηλαδή η (5) γράφεται

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})\Psi_K(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_K \Psi_K(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (6)$$

Οι  $\Psi_K$  και  $E_K$  ονομάζονται ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές αντιστοίχως και αποτελούν τους αγνώστους της (6). Το  $K$  είναι ένας ή περισσότεροι κβαντικοί αριθμοί οι οποίοι καθορίζουν τα ενεργειακά επίπεδα  $E_0, E_1, E_2, \dots$  για τα οποία και μόνον το μόριο υφίσταται (ενεργειακών φάσμα),  $E_0$  είναι η θεμελιώδης ενέργεια του συστήματος (η πλέον αρνητική),  $E_1$  η πρώτη διηγευμένη, ... κ.ο.κ. Όπως ήδη ελέχθη η (6) είναι εν γένει αδύνατον να λυθή αναλυτικώς, λύνεται όμως με σχετικώς μεγάλη ακρίβεια μέσω διαδοχικών προσεγγίσεων που επί των αρχών τουλάχιστον συγκλίνουν στην ακριβή λύση (υπολογισμοί ab initio). Η δυσκολία λύσεως ενός χημικού προβλήματος αυξάνει εκθετικώς με τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων, ουσιαστικώς, δηλαδή με το μέγεθος του μορίου, π.χ. για το μόριον  $H_2$ , το πρόβλημα λύνεται πρακτικώς ακριβώς, το μόριο όμως  $FeCN$  παρουσιάζει πολύ μεγάλες δυσκολίες. Επί πλέον, όπως πάντα, εξαρτάται από τι ακριβώς αναζητούμε και μέχρι που θέλουμε να φθάσουμε.

Ας υποθέσουμε τώρα, ότι γνωρίζουμε την λύσιν  $\Psi_K$  (ή την αντίστοιχο προσεγγιστική της) και την  $E_K$ . Πρέπει να συνδέσουμε την  $\Psi_K$ , η οποία δεν είναι παρατηρήσιμο μέγεθος, με τα παρατηρητέα μεγέθη των μορίων, ποσότητες δηλαδή οι οποίες εξάγονται από πειραματικές μετρήσεις, π.χ. ολικές ενέργειες, ενέργειες ιοντισμού, μήκη δεσμών και γωνίες μεταξύ των ατόμων (γεωμετρία), φασματοσκοπικές παραμέτρους, διπολικές (ή μεγαλύτερες) ηλεκτρικές και μαγνητικές ροπές, πολωσιμότητες, δυναμικές ενέργειες, ενέργειες δεσμών κλπ. Το θεμελιώδες δόγμα της κβαντικής θεωρίας είναι ότι οτιδήποτε μπορεί να μετρηθή ή και ότι δεν μπορεί ακόμη να μετρηθή για οιονδήποτε λόγο, δηλαδή η οποιαδήποτε πληροφορία ως προς ένα μόριο, εμπεριέχεται στην κυματοσυνάρτηση  $\Psi_K$ . Ο κανόνας συνδέσεως ενός παρατηρητέου μεγέθους  $\Omega$  το οποίον στην κβαντική θεωρία αντιπροσωπεύεται από τον τελεστή  $\hat{\Omega}$ , είναι

$$\langle \Omega \rangle = \int d\tau \Psi_K^* (\hat{\Omega} \Psi_K) \quad (7)$$

όπου  $d\tau$  είναι ο χώρος ολοκληρώσεως, εν γένει  $3N$  διαστάσεων και  $\Psi_K^*$  είναι η μιγαδική συζυγής της  $\Psi_K$ . Η κυματοσυνάρτηση θεωρείται κανονικοποιημένη, δηλαδή

$$\int d\tau \Psi_K^* \Psi_K = 1 \quad (8)$$

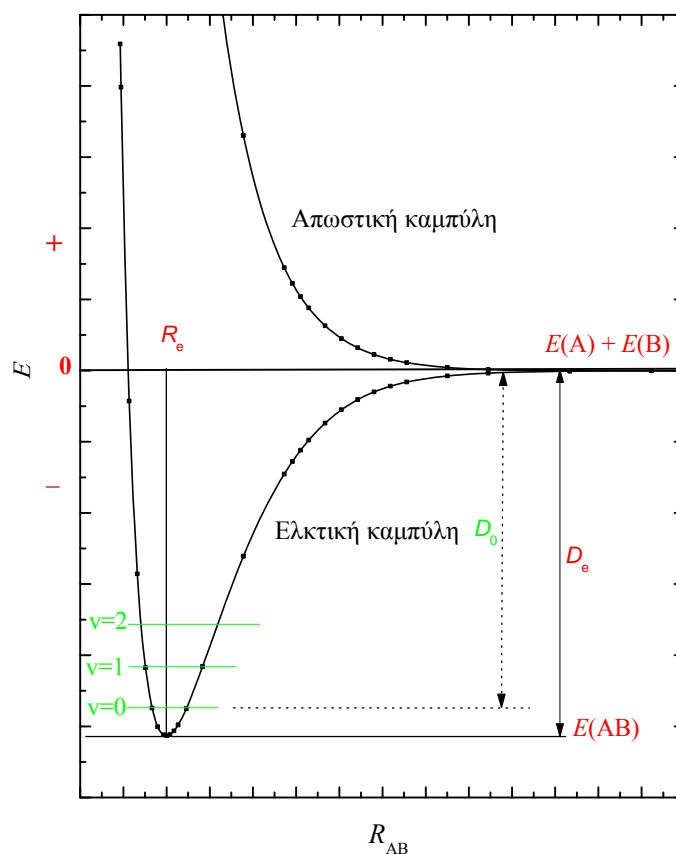
Το σύμβολο  $\langle \Omega \rangle$  ονομάζεται αναμενομένη τιμή του μεγέθους  $\Omega$  και αντιστοιχεί απ' ευθείας στην πειραματική τιμή του  $\Omega$ . Ορισμένα παραδείγματα τελεστών φυσικών μεγεθών είναι τα

ακόλουθα  $\hat{H}$ ,  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{T}$ , ... όπου  $\hat{H}$  ο τελεστής της ενέργειας (Χαμιλτωνιανή),  $\hat{\mu} = \sum_{i=1}^M q_i \hat{r}_i$  ο τελεστής διπολικής ροπής ( $q_i$  το αλγεβρικό φορτίο του σωματιδίου  $i$  και  $M$  ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων),  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  οι τελεστές στροφορμής χώρου και  $spin$ ,  $\hat{T}$  ο τελεστής κινητικής ενέργειας.

Ένα μόριο θεωρείται δέσμιο, δηλαδή υπάρχει, όταν η συνολική ενέργεια των ατόμων του σε άπειρο απόστασι μεταξύ των, είναι μεγαλύτερη από την ολική ενέργεια του μορίου, π.χ. για ένα διατομικό μόριο AB ο προηγούμενος ορισμός μας λέει ότι εάν το μόριο AB είναι δέσμιο, τότε

$$E(AB) < E(A) + E(B) \quad (9)$$

όπου  $E(AB)$ ,  $E(A)$ ,  $E(B)$  οι ολικές ενέργειες των AB, A και B. Υπό μορφή διαγράμματος έχουμε



**Σχήμα 1.** Καμπύλες δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου AB συναρτήσει της διαπυρηνικής αποστάσεως  $R_{AB}$ .

$R_{AB}$  είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων A και B,  $R_e$  είναι η απόσταση ισορροπίας  $D_e$  η ενέργεια διαστάσεως ( $D_e = E(A) + E(B) - E(AB)$ ). Η απωστική καμπύλη του διαγράμματος μας λέει ότι η ενέργεια του συστήματος αυξάνει μονοτόνως με την μείωση της αποστάσεως  $R_{AB}$ , επομένως η απωστική καμπύλη περιγράφει ένα μη δέσιμο σύστημα.

Η ελκτική καμπύλη του Σχήματος 1 γύρω από την ισορροπία  $R_e$  προσομοιώνεται μέσω του τριωνύμου  $E(R) = A \cdot R^2 + B \cdot R + \Gamma$ . Υπολογίζουμε τις ενέργειες τριών σημείων  $R_1, R_2, R_3$  περί την ισορροπία και λύνουμε ένα γραμμικό σύστημα τριών εξισώσεων ως προς τους αγνώστους  $A, B, \Gamma$ .

$$\begin{aligned} E(R_1) &= A \cdot R_1^2 + B \cdot R_1 + \Gamma \\ E(R_2) &= A \cdot R_2^2 + B \cdot R_2 + \Gamma \\ E(R_3) &= A \cdot R_3^2 + B \cdot R_3 + \Gamma \end{aligned} \quad (10)$$

$$A = \frac{\begin{vmatrix} E_1 & R_1 & 1 \\ E_2 & R_2 & 1 \\ E_3 & R_3 & 1 \end{vmatrix}}{\Delta}, \quad B = \dots, \quad \Gamma = \dots \quad \text{και} \quad \Delta = \begin{vmatrix} R_1^2 & R_1 & 1 \\ R_2^2 & R_2 & 1 \\ R_3^2 & R_3 & 1 \end{vmatrix}$$

Η απόσταση ισορροπίας  $R_e$  υπολογίζεται μηδενίζοντας την πρώτη παράγωγο του τριωνύμου, άρα  $R_e = -\frac{B}{2A}$ . Η σταθερά δυνάμεως  $k$  δίνεται από την δεύτερη παράγωγο της δυναμικής

ενεργείας  $E(R)$  υπολογιζομένη στο σημείο ισορροπίας  $R_e$ : άρα  $k=2A$ . Το  $k$  συνδέεται με την κυκλική συχνότητα δονήσεως  $\omega$  μέσω της (κλασικής) σχέσεως  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , όπου  $\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$

είναι η ανηγμένη μάζα του συστήματος AB. Από το  $\omega$  υπολογίζουμε την (αρμονική) συχνότητα δονήσεως  $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{\lambda}$ , όπου  $c$  η ταχύτης του φωτός στο κενό και  $\lambda$  το μήκος κύματος. Το

$\omega_e = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda}$  ονομάζεται και αυτό αρμονική συχνότητα στην γλώσσα των φασματοσκόπων και

εκφράζεται πάντοτε σε  $cm^{-1}$ . Η δυναμική καμπύλη του Σχήματος 1 είναι αντιπροσωπευτική για όλα τα διατομικά μόρια και βεβαίως δεν είναι παραβολή. Αυτό σημαίνει ότι για να την προσομειώσουμε πλήρως χρειαζόμαστε ένα πολύωνυμο ανωτέρας τάξεως πολλαπλασιασμένο με μία εκθετική συνάρτηση της μορφής  $e^{-\lambda R}$ , όπου  $\lambda$  παράμετρος διαστάσεως αντιστρόφου μήκους.

Ο βαθμός αναρμονικότητας εκτιμάται από την παράμετρο  $\omega_e x_e$  (το  $\omega_e x_e$  είναι ένα σύμβολο) την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε προσεγγιστικώς μέσω της σχέσεως  $\omega_e x_e \approx \frac{\omega_e^2}{4D_e}$ , όπου  $D_e$  η ενέργεια διαστάσεως την οποία ήδη γνωρίζουμε από την καμπύλη του Σχήματος 1. Θεωρώντας το διατομικό μόριο ως αρμονικό ταλαντωτή η ενέργεια δονήσεως δίνεται από την σχέση  $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$ ,  $v=0, 1, 2, 3, \dots$  όπου  $v$  ο κβαντικός αριθμός δονήσεως. Για  $v=0$   $E_0 = \hbar\omega/2$ . Άρα λοιπόν στην υπολογισθείσα καμπύλη ενεργείας μπορούμε να προσθέσουμε το δονητικό επίπεδο  $E_0$  με εξαιρετικά καλή προσέγγιση εν γένει. Η πειραματικώς μετρουμένη ενέργεια διαστάσεως, αυτή η οποία έχει φυσική σημασία, προκύπτει από την  $D_e$  διά αφαιρέσεως της  $E_0 = \hbar\omega/2$ , δηλαδή  $D_0 = D_e - \hbar\omega/2$ .

#### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ AB INITIO ΕΠΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ AB, ΟΠΟΥ Α,Β=H, Li, Na.

Η άσκηση έχει ως σκοπό την κατασκευή των καμπυλών δυναμικής ενεργείας διατομικών μορίων μέσω θεωρητικών υπολογισμών ab initio, και την εξαγωγή μοριακών ιδιοτήτων όπως το μήκος δεσμού  $R_e$ , η ενέργεια συνδέσεως  $D_e$  και η αρμονική συχνότης δονήσεως  $\omega_e$ , η αναρμονικότης  $\omega_e x_e$  και η διπολική ροπή  $\bar{\mu}$ . Θα ακολουθηθεί η παρακάτω πορεία:

1) Υπολογισμός των καμπυλών δια της μεθόδου RCCSD (Restricted Coupled Cluster with Singles and Doubles) με το πρόγραμμα κβαντικών υπολογισμών Gaussian. Θα υπολογισθεί η ηλεκτρονιακή ενέργεια κάθε μορίου για διάφορα μήκη δεσμού. Συγκεκριμένα για τις ακόλουθες τιμές σε Å ( $= 10^{-10}$  m):

**H<sub>2</sub>**: 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.90, 1.00, 1.10, 1.20, 1.40, 1.60, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 7.00, 10.0

**Li<sub>2</sub>**: 1.70, 1.80, 2.00, 2.10, 2.20, 2.30, 2.40, 2.50, 2.55, 2.60, 2.65, 2.70, 2.75, 2.80, 2.90, 3.10, 3.30, 3.50, 3.80, 4.20, 4.60, 5.00, 5.50, 7.00, 10.0

**Na<sub>2</sub>**: 1.90, 2.00, 2.20, 2.40, 2.50, 2.60, 2.70, 2.80, 2.90, 3.00, 3.10, 3.15, 3.20, 3.25, 3.30, 3.40, 3.60, 3.80, 4.50, 5.00, 5.50, 6.00, 7.00, 10.0

**LiH:** 1.05, 1.10, 1.30, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.63, 1.70, 1.80, 1.90, 2.00, 2.20, 2.50, 2.80, 3.10, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 7.00, 10.0

**NaH:** 1.25, 1.35, 1.45, 1.55, 1.65, 1.75, 1.80, 1.85, 1.90, 1.95, 2.00, 2.10, 2.20, 2.30, 2.50, 2.70, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 7.00, 10.0

**LiNa:** 1.90, 2.00, 2.10, 2.20, 2.30, 2.40, 2.50, 2.60, 2.75, 2.85, 2.90, 2.95, 3.00, 3.05, 3.10, 3.20, 3.50, 3.80, 4.20, 4.60, 5.00, 5.50, 6.50, 8.00, 10.0

Χρήσις του προγράμματος: Από το εικονίδιο Gaussian03 ανοίγουμε το πρόγραμμα. Από την επιλογή File→Open ανοίγουμε το αρχείο εισαγωγής δεδομένων που αντιστοιχεί στο μόριο που θα υπολογισθεί. Θέτουμε την τιμή του μήκους δεσμού που επιθυμούμε και στην συνέχεια επιλέγουμε File→Exit&Run. Στο κυρίως παράθυρο του προγράμματος αρχίζουν να εμφανίζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού. Όταν αυτός τελειώσει βρίσκουμε την τιμή της ενέργειας προς το τέλος των αποτελεσμάτων ως τιμή της μεταβλητής E(CORR). Η ενέργεια δίδεται σε ατομικές μονάδες ενεργείας (hartree),  $E_h$ . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις παραπάνω τιμές μήκους δεσμού και συλλέγονται τα αποτελέσματα σε πίνακα.

2) Σε δεύτερο στάδιο θα χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα Excel για να κατασκευασθούν πίνακες με τα δεδομένα και να σχεδιαστεί η καμπύλη δυναμικής ενέργειας κάθε μορίου.

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν τα τρία σημεία που αντιστοιχούν στις χαμηλότερες τιμές ενεργείας και θα προσαρμοσθούν σε καμπύλη δευτέρου βαθμού. Από την αναλυτική έκφραση του τριωνύμου που θα προκύψει θα υπολογισθεί η απόσταση ισορροπίας. Αυτή αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια, έτσι λοιπόν πρέπει:

$$\frac{d}{dR}(AR^2 + BR + \Gamma)_{R=R_e} = 0 \Rightarrow 2AR_e + B = 0 \Rightarrow R_e = -\frac{B}{2A} \text{ (σε μονάδες \AA)}.$$

Για την τιμή  $R_e$  κάνουμε και πάλι έναν υπολογισμό της ενέργειας με το Gaussian ώστε να βρούμε την ενέργεια  $E(R_e)$  στη θέση ισορροπίας. Η ενέργεια συνδέσεως  $D_e$  του μορίου μπορεί να υπολογισθεί ως:  $D_e = E(\infty) - E(R_e) \approx E(10\text{\AA}) - E(R_e)$  (σε ατομικές μονάδες  $E_h$ ) η οποία συνήθως εκφράζεται σε kcal/mol.

Από τα αποτελέσματα σημειώνουμε και την διπολική ροπή  $\bar{\mu}$  του μορίου σε μονάδες D (Debye).

Εν συνεχεία θα υπολογισθεί η αρμονική συχνότητα δονήσεως  $\omega$ .

Θεωρώντας το μόριο ως αρμονικό ταλαντωτή θα έχουμε ότι:  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , όπου  $k$  η σταθερά

δυνάμεως και  $\mu$  η ανηγμένη μάζα. Θα έχουμε:  $k = \frac{d^2}{dR^2}(AR^2 + BR + \Gamma)_{R=R_e} = 2A$  (σε μονάδες

$\frac{E_h}{\text{\AA}^2}$ ). Την εκφράζουμε σε μονάδες S.I. ως εξής:  $k = 2A \frac{4.359 \times 10^{-18} \text{ J}}{(10^{-10} \text{ m})^2} = 871.8 \cdot A \left( \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right)$ .

Επίσης η ανηγμένη μάζα διατομικού AB θα είναι:  $\mu = \frac{AB(A) \cdot AB(B)}{AB(A)+AB(B)} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{N_A}$  (σε kg).

Η  $\omega$  θα προκύψει σε μονάδες  $s^{-1}$  και αντιστοιχεί σε ενέργεια  $\hbar \cdot \omega$  (σε J). Επίσης θα είναι  $\omega_e = \omega / 2\pi c$  (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) ενώ το  $D_0 = D_e - \frac{\hbar\omega}{2}$  και εκφράζεται συνήθως σε kcal/mol.

Τέλος μπορούμε να υπολογίσουμε την αναρμονικότητα του δυναμικού μέσω της προσεγγιστικής σχέσεως:  $\omega_e x_e \approx \frac{\omega_e^2}{4D_e}$ , όπου το  $D_e$  εκφράζεται σε  $\text{cm}^{-1}$ .

### Αποτελέσματα – Γραφή τετραδίου

1) Θα δοθούν οι καμπύλες δυναμικής ενεργείας κάθε μορίου και θα σχολιαστούν-εξηγηθούν τα χαρακτηριστικά τους.

2) Θα γίνουν αναλυτικά οι πράξεις υπολογισμού των διαφορών ιδιοτήτων και οι μετατροπές μονάδων (προσοχή!!) και θα δοθούν πίνακες με τα αποτελέσματα ως εξής:

Μέθοδος	$R_e$ (Å)	$E(R_e)$ ( $E_h$ )	$D_0$ (kcal/mol)	$\mu$ (D)	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
RCCSD						
Πειραματική						
% Σφάλμα						

Τα πειραματικά δεδομένα θα ευρεθούν από την βιβλιογραφία ή από το internet π.χ. στην διεύθυνση <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Θα γίνει σχολιασμός των αποτελεσμάτων και της συμφωνίας θεωρίας-πειράματος.

Δίδονται:

$$AB(^1\text{H}) = 1.00785032, AB(^7\text{Li}) = 7.01600400, AB(^{23}\text{Na}) = 22.9897697$$

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

$$1E_h = 4.359 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.2114 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol} = 219474.6 \text{ cm}^{-1}$$