

Biofizyka

(1100-114BFIZ11)

Jan M. Antosiewicz

**Zakład Biofizyki
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki**

Wykład 3

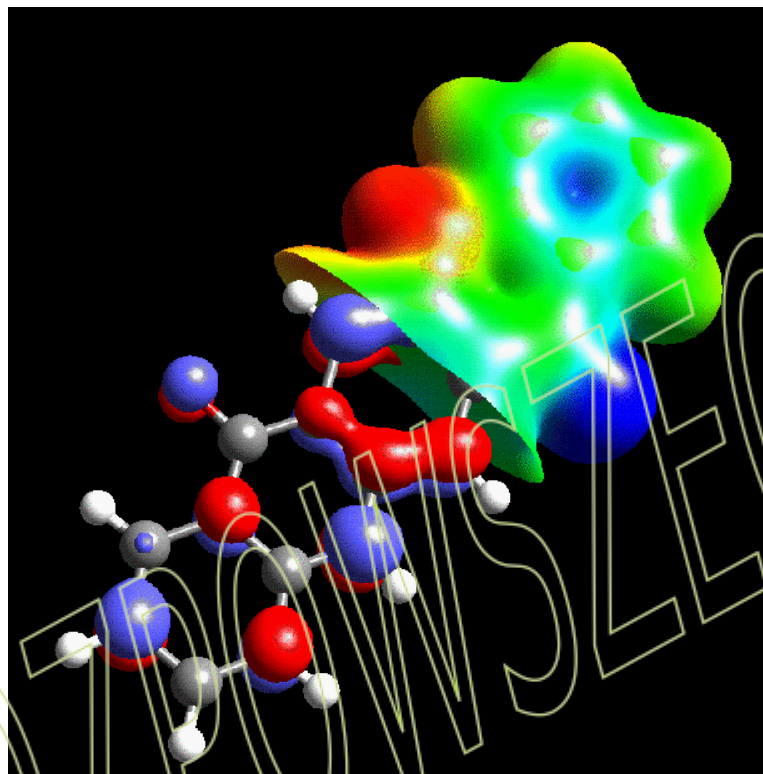
4 marca, 2025

Elementy fizyki przydatne w biofizyce molekularnej (cz. 1)

<http://www.fuw.edu.pl/~jantosi/>

jantosi@fuw.edu.pl

Zwykła teoria kwantowa jest teorią atomów i cząsteczek.



Teoria kwantowa została wynaleziona, aby wyjaśnić, dlaczego atomy są stabilne i nie rozpadają się natychmiast, jak to miało miejsce w przypadku wszystkich prób opisu struktury atomów za pomocą fizyki Newtona. Teoria kwantowa wyjaśnia również wiele obserwowanych właściwości materii i promieniowania. Jej efekty różnią się od tych przewidywanych przez teorię Newtona przede wszystkim, choć nie wyłącznie, w skali cząsteczek i mniejszych.

D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*:

Każdy kompetentny fizyk może „zająć się” mechaniką kwantową...

Richard Feynmann (jeden z jej najwybitniejszych przedstawicieli) zauważył:

„Myślę, że mogę śmiało powiedzieć, że nikt nie rozumie mechaniki kwantowej”.

- Cząsteczka to stabilna i przestrzennie zwarta grupa składająca się z dwóch lub więcej jąder atomowych $\{N_n > 1\}$ i pewnej liczby elektronów $\{N_e > 0\}$ (odległości międzyjądrowe są rzędu $1 - 2 \text{ \AA}$).
- W układzie składającym się z jąder i elektronów:
 - jądra odpychają się wzajemnie siłą elektrostatyczną
 - elektrony odpychają się wzajemnie za pomocą siły elektrostatycznej
 - elektrony i jądra przyciągają się wzajemnie poprzez siłę elektrostatyczną
 - elektrony i jądra są w ruchu (dodatnia energia kinetyczna)
- Cząsteczki mogą rozkładać się na atomy (złożone z jądra i pewnej liczby elektronów), **nie mogą być jednak uważane za obiekty składające się z atomów.**
- Pozycje jąder określają kształt cząsteczki, zwany także jej konformacją. Konformacja jest określana przez współrzędne wewnętrzne $N_n - 6$ ($N_n - 5$ dla cząsteczek liniowych).
- Cząsteczki mogą powstawać w wyniku reakcji chemicznych atomów, np.: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, lub reakcji pomiędzy innymi cząsteczkami, np.: $\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- Problem stabilności układu N_n jąder i N_e elektronów, w wyniku którego powstaje cząsteczka, nie może być zadowalająco rozwiązany za pomocą fizyki klasycznej – konieczne jest odwołanie się do mechaniki kwantowej.

Cząstki kwantowe (fotony, elektrony itd.) nie są „cząstkami” w naszym zwykłym rozumieniu tego słowa; nie zachowują się jak miniaturowe kule armatnie. Cząstki kwantowe są raczej oscylującymi kłębami materii posiadającymi zarówno właściwości falowe, jak i cząsteczkowe, które nie poddają się konceptualizacji.

Równanie Schrödingera

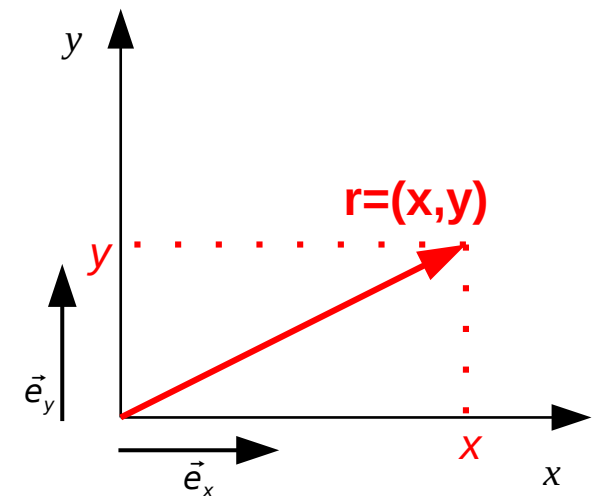
- Zgodnie z mechaniką kwantową stan układu N_n jąder i N_e elektronów określa funkcja falowa (funkcja stanu): $\Psi(X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_{nn}, Y_{nn}, Z_{nn}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_{Ne}, y_{Ne}, z_{Ne}, t)$, którą otrzymuje się rozwiązując stosowne równanie Schrödingera. Przy odpowiednich warunkach początkowych [zwykle $\Psi(X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_{nn}, Y_{nn}, Z_{nn}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_{Ne}, y_{Ne}, z_{Ne}, 0)$], równanie Schrödingera określa $\Psi(X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_{nn}, Y_{nn}, Z_{nn}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_{Ne}, y_{Ne}, z_{Ne}, t)$ we wszystkich przyszłych chwilach czasu, tak jak równanie ruchu Newtona w mechanice klasycznej.
- Równanie Schrödingera jest liniowym równaniem różniczkowym cząstkowym opisującym funkcję falową lub funkcję stanu układu kwantowo-mechanicznego. W kopenhaskiej interpretacji mechaniki kwantowej funkcja falowa jest najpełniejszym opisem układu fizycznego, jaki można podać. Rozwiązania równania Schrödingera opisują nie tylko układy molekularne, atomowe i subatomowe, ale także układy makroskopowe, być może nawet cały wszechświat.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}; \quad \vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z = (x, y, z)$$

- Schrödinger zaproponował dla układu składającego się z jednej cząstki kwantowej:

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\vec{r})$$

gdzie energia potencjalna V jako funkcja położenia ma taką samą formę jak w fizyce klasycznej.



Równanie Schrödingera niezależne od czasu (stany stacjonarne)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V \Psi(x, t)$$

Założmy, że potencjał V jest niezależny od czasu, wówczas rozwiązanie $\Psi(x, t)$ można szukać jako iloczynu dwóch funkcji $\psi(x)\phi(t)$. Stąd

$$i\hbar \frac{\partial (\psi(x)\phi(t))}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (\psi(x)\phi(t))}{\partial x^2} + V \cdot (\psi(x)\phi(t))$$

$$i\hbar \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V \cdot \psi(x) \cdot \phi(t)$$

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V$$

Teraz lewa strona jest funkcją samego t , a prawa strona jest funkcją samego x , a to dlatego, że V jest niezależne od t . Jedyne rozwiązanie, w jaki sposób to może być prawdą, to taki, że obie strony są w rzeczywistości stałe. Będziemy nazywać stałą separacji E , gdyż jest ona energią atomu lub cząsteczki w stanie stacjonarnym. Energie te są skwantowane.

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = E \quad \wedge \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V = E$$

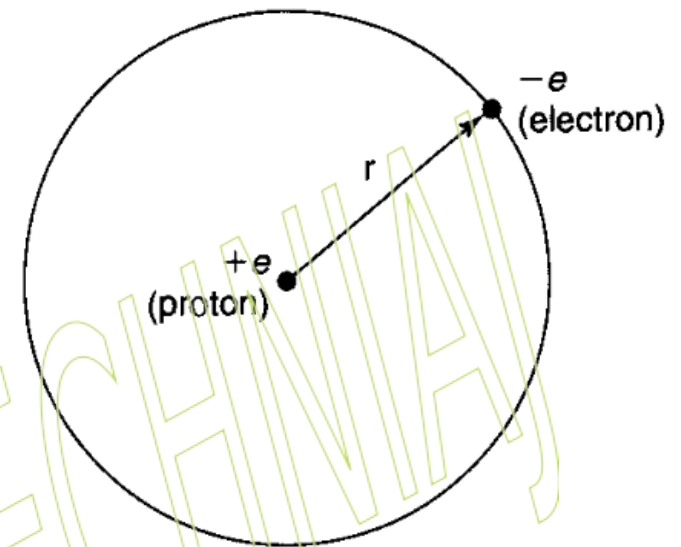
Atom wodoru składa się z ciężkiego, w zasadzie nieruchomego protonu (można go równie dobrze umieścić na początku układu współrzędnych) o ładunku e oraz znacznie lżejszego elektronu (ładunek $-e$), który krąży wokół niego, utrzymywany na orbicie dzięki wzajemnemu przyciąganiu się przeciwnych ładunków.

Rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera dla atomu wodoru są dokładnymi funkcjami analitycznymi. We współrzędnych sferycznych te funkcje analityczne są rozdzielne na części radialne i kątowe:

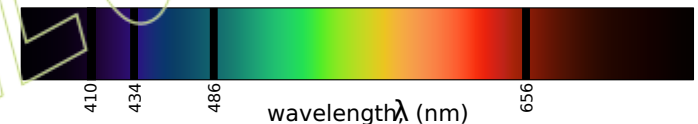
$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

wyrażone za pomocą funkcji specjalnych, wielomianów Laguerre'a i sferycznych funkcji harmonicznych:

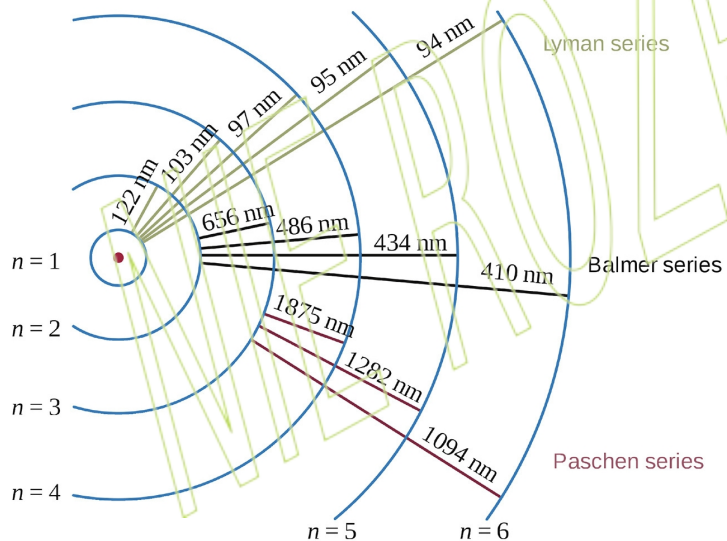
$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l}R(r)_{n,l}Y_l^m(\theta, \phi)$$



Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Prentice Hall, Inc. 1995

Wikipedia, Copernicus Center, <https://ch301.cm.utexas.edu/>

Rob Phillips, Schrödinger's What Is Life? At 75, Cell Systems 12:465-476 (2021)

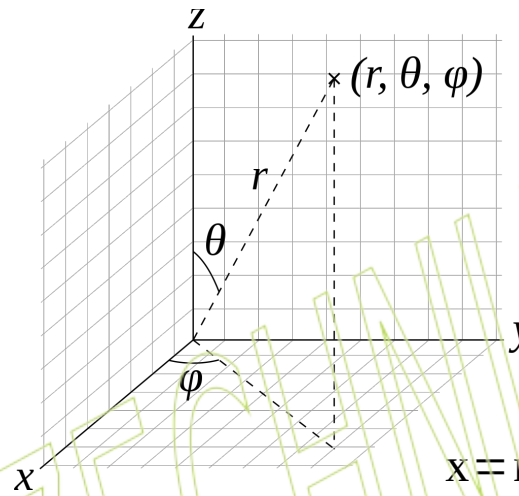
Widmo wodoru o długościach fal różnych linii widmowych podanych w nm. Równanie Schrödingera daje początek dokładnie tym poziomom energii, które wcześniej odkrył Niels Bohr i które wyjaśniają widmo wodoru.

$$\hat{H} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

the Bohr radius, 0.529177249 Å

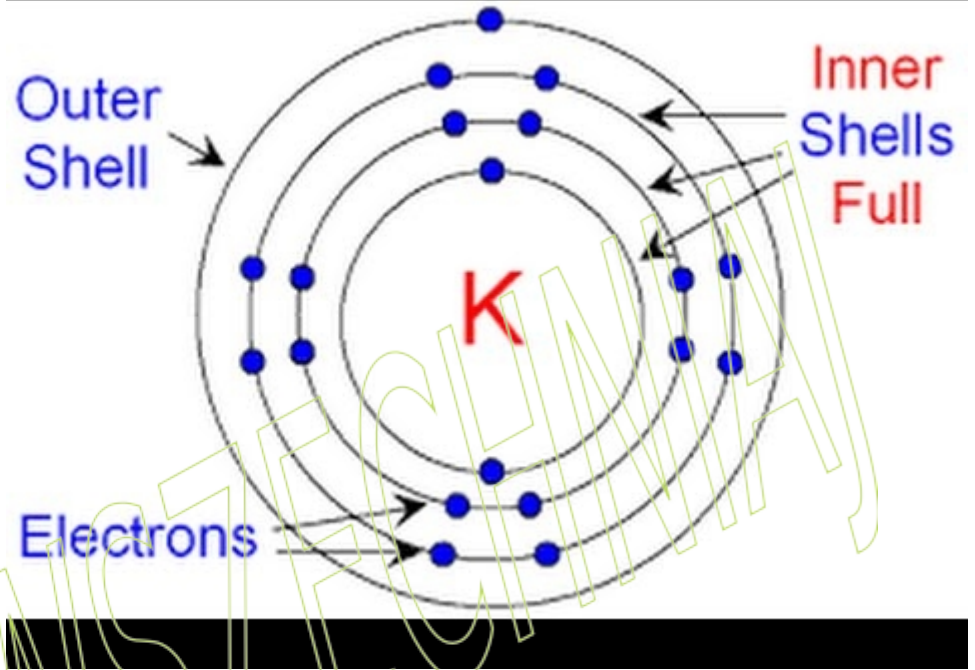


$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \sin \theta \\ y &= r \sin \phi \sin \theta \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

- główna liczba kwantowa $n = 1, 2, 3, \dots$ (związana z całkowitą energią atomu)
- liczba kwantowa momentu pędu, $l = 0, 1, \dots, n - 1$
- liczba kwantowa magnetyczna, $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l$ (czasami pisana jako m_l)

Funkcja: $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ nazywana jest orbitalem atomowym. W teorii atomowej i mechanice kwantowej orbital atomowy jest funkcją matematyczną opisującą położenie i zachowanie falowe elektronu w atomie. Funkcją opisującą położenie i zachowanie falowe elektronu w cząsteczce nazywana jest orbitalem molekularnym.

Rozwiązania równania Schrödingera dla atomu wodoru są bardzo ważnymi funkcjami do analizy bardziej skomplikowanych układów, takich jak atomy wieloelektronowe i cząsteczki. Można je traktować jako wektory jednostkowe w wielowymiarowym układzie kartezjańskim, aby przedstawić dowolny wektor jako ich kombinację liniową.



$$\hat{H} \left(\sum_{n,l,m} a_{n,l,m} \psi_{n,l,m} \right) \equiv \hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$$

<https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/orbitals.html>

<http://chemistry.bd.psu.edu/jircitano/quantum.htm>; wikipedia

<https://www.mikeblaber.org/>

atom Z ground state electronic configuration

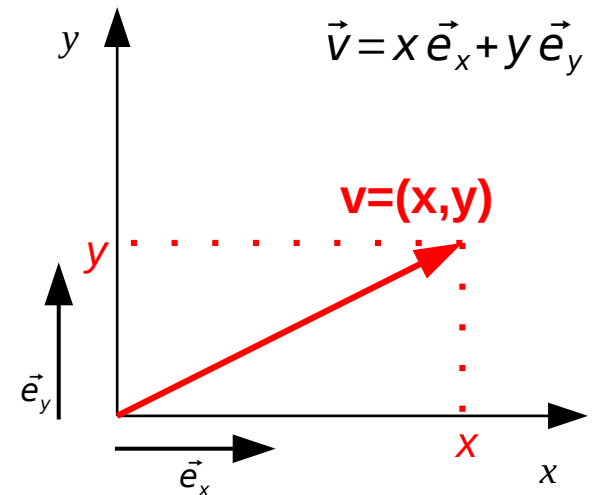
H	1	1s ¹
He	2	1s ²
Li	3	1s ² 2s ¹
Be	4	1s ² 2s ²
B	5	1s ² 2s ² 2p ¹
C	6	1s ² 2s ² 2p ²
N	7	1s ² 2s ² 2p ³
O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴
F	9	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	10	1s ² 2s ² 2p ⁶
Na	11	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹

atom orbital box diagram

B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow										
	1s	2s	2p										
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow									
	1s	2s	2p										
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow								
	1s	2s	2p										
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow								
	1s	2s	2p										
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow								
	1s	2s	2p										
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow				
	1s	2s	2p		3s	3p							
Mn	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
	1s	2s	2p		3s	3p		4s	3d				

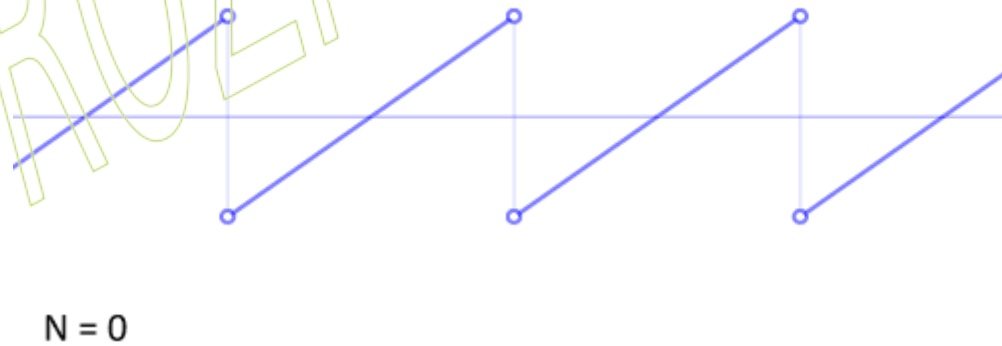
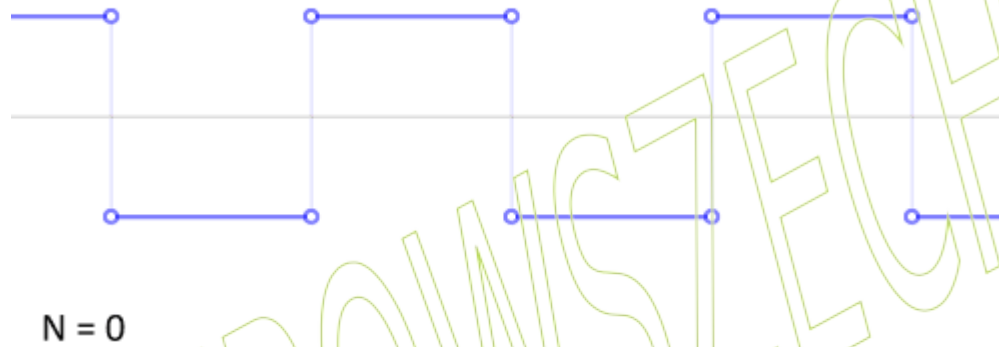
$$\psi_i = \sum_{n,l,m} a_{n,l,m} \psi_{n,l,m}$$

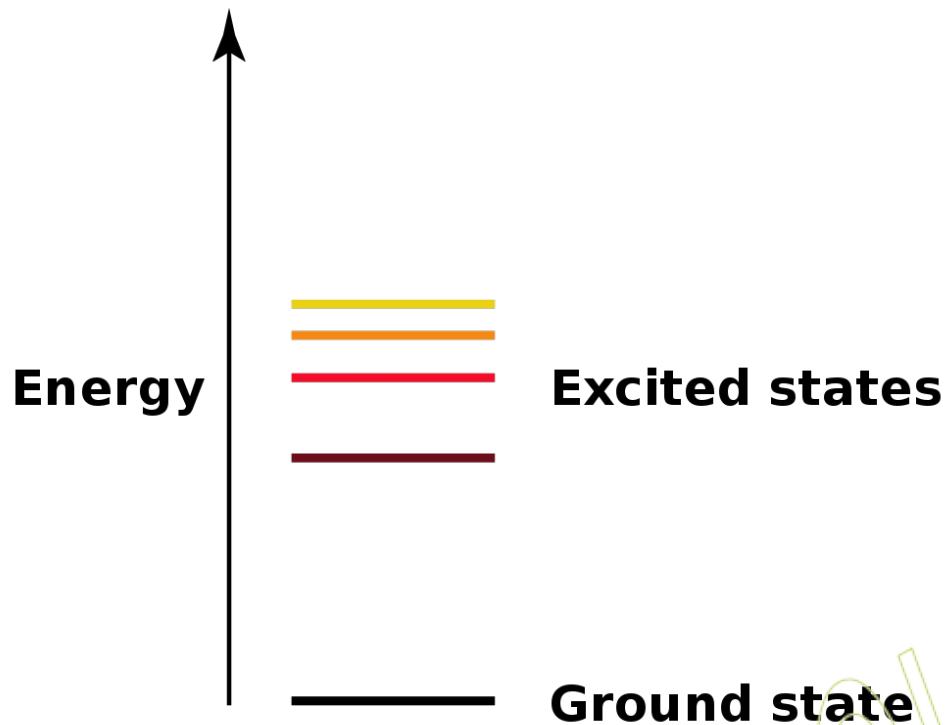
kombinacja liniowa funkcji bazowych



kombinacja liniowa funkcji bazowych

przykłady z szeregami Fouriera: $f_N(x) = \sum_{n=1}^N a_n \cos nx + b_n \sin nx$





Jeśli cząsteczka znajduje się na najniższym możliwym poziomie energetycznym, to jej stan jest nazywany stanem podstawowym. Jeśli jest na wyższym poziomie energetycznym, to jej stan jest nazywany wzbudzonym. Jeśli danej wartości energii odpowiada więcej niż jeden stan mechaniczno-kwantowy, to mówimy, że dany poziom energetyczny jest „zdegenerowany”. Umieszczenie cząsteczki w zewnętrznym polu elektrycznym lub magnetycznym może usunąć tę degenerację.

W przypadku molekuł:

$$E = E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibrational}} + E_{\text{rotational}} + E_{\text{nuclear}} + E_{\text{translational}}$$

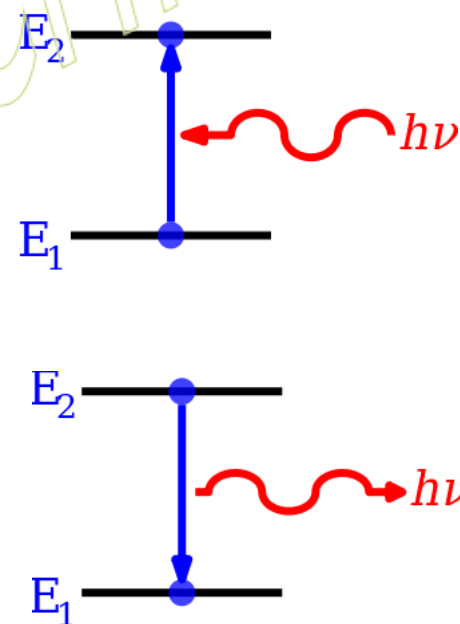
$$E_{kvj} = E_{el}(k) + E_{osc}(v) + E_{rot}(J)$$

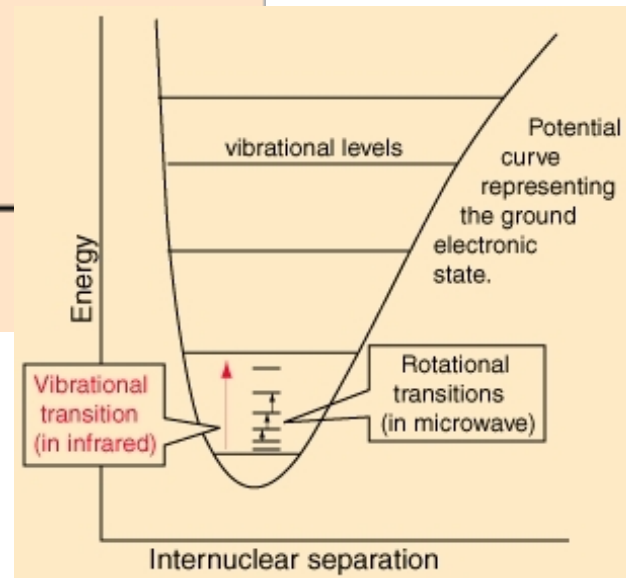
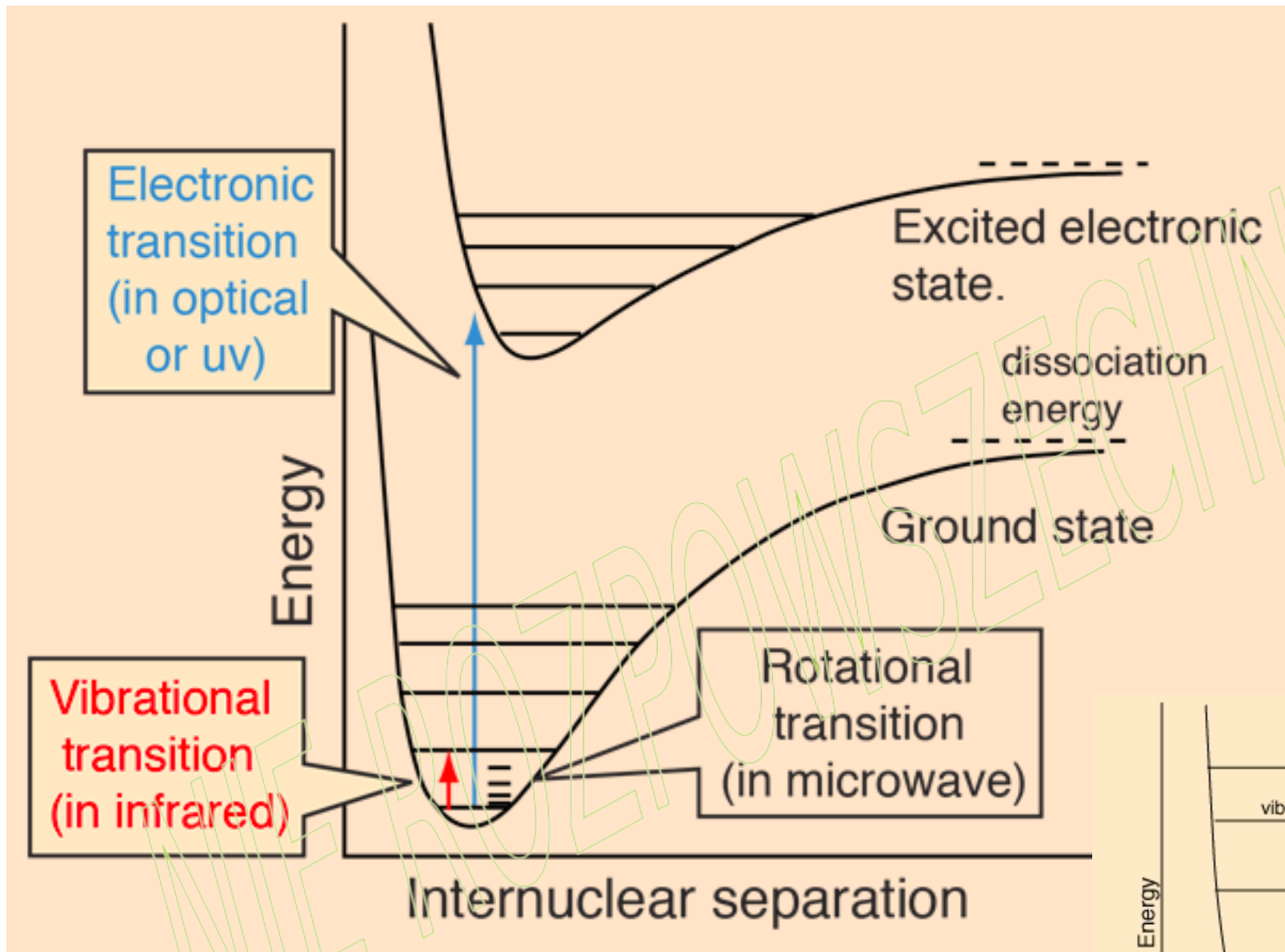
$$k = 0, 1, 2, \dots$$

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

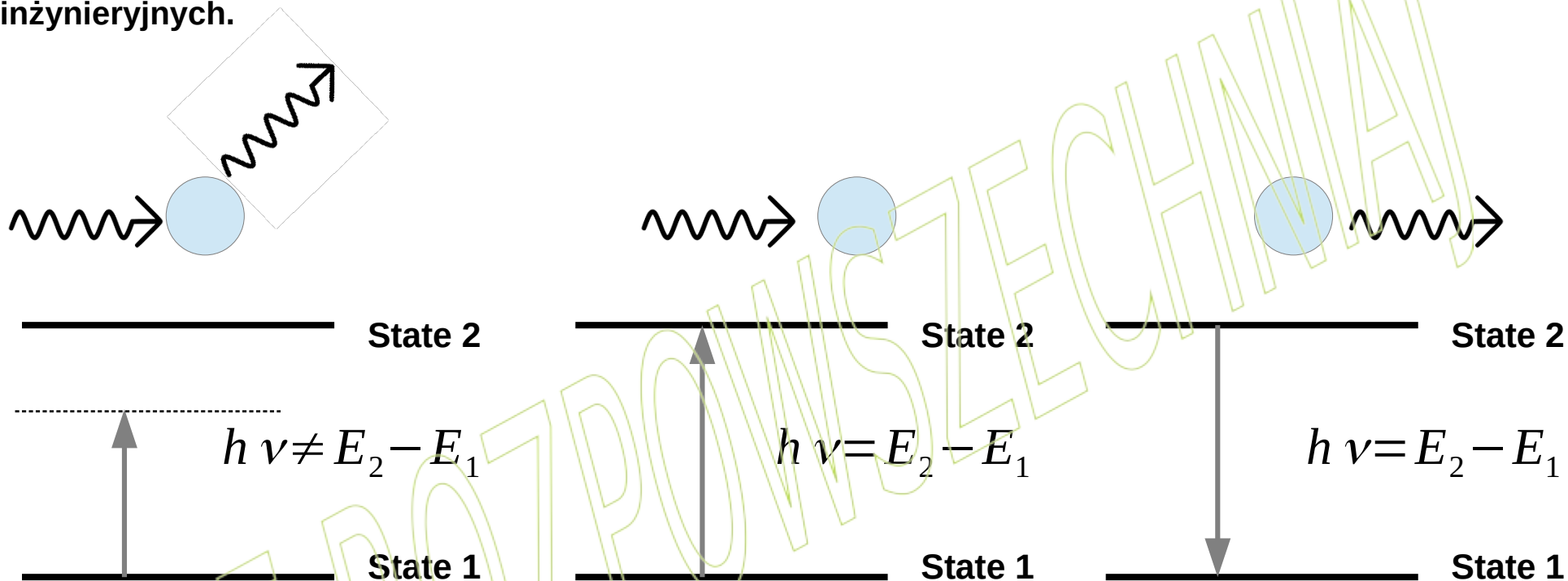
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

plus energia translacyjna cząsteczki

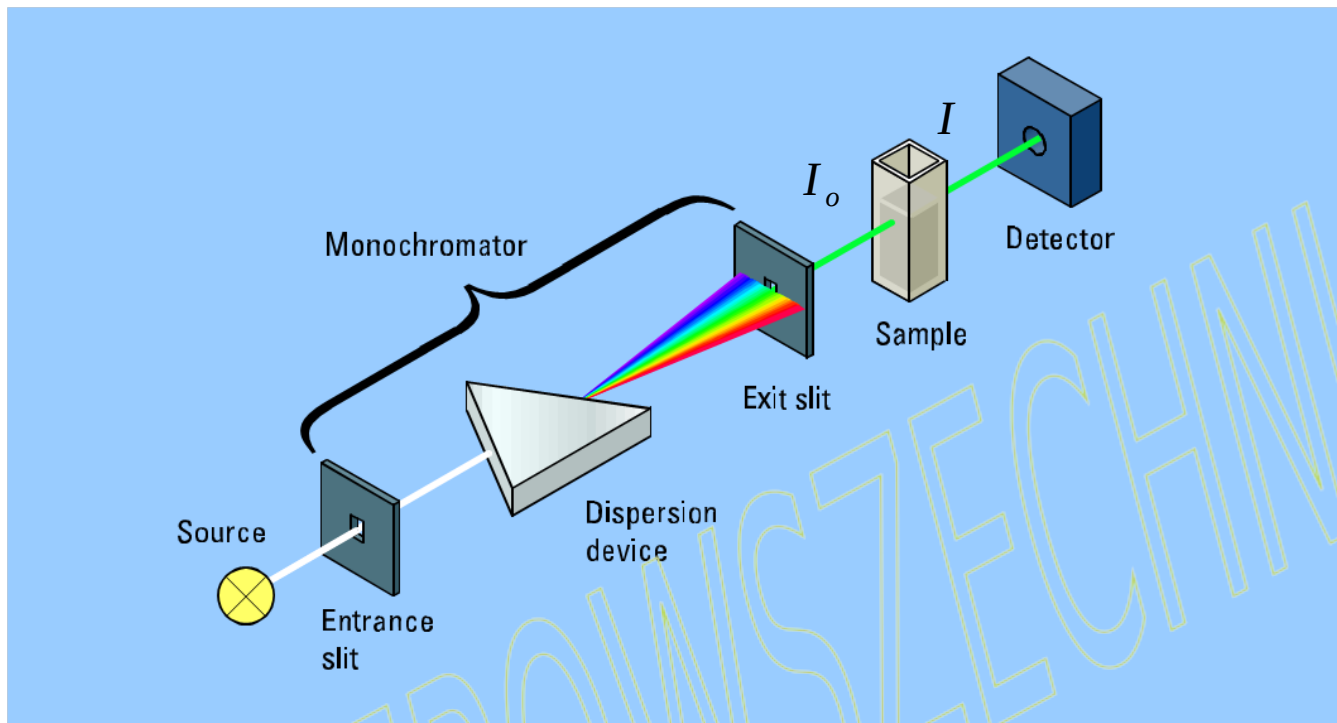




Zjawiska rozpraszania, absorpcji i emisji światła oraz innego promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki (pojedyncze lub ich zbiory w różnych stanach skupienia – gazy, cieczy lub ciała stałe) są powszechne i w związku z tym stanowią istotę wielu dyscyplin naukowych i inżynierskich.



Atom pozostaje na wyższym poziomie przez pewien czas i spontanicznie przechodzi na niższy stabilny poziom podstawowy, emitując foton o długości fali określonej przez różnicę między wyższym a niższym poziomem energii. Nazywa się to emisją naturalną lub spontaniczną, a foton nazywa się spontanicznym fotonem. Spontaniczna emisja lub fluorescencja nie ma preferowanego kierunku, a emitowane fotony nie mają ze sobą relacji fazowych, generując w ten sposób niespójne światło wyjściowe. Podobnie może się dzieć z cząsteczką.



http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm

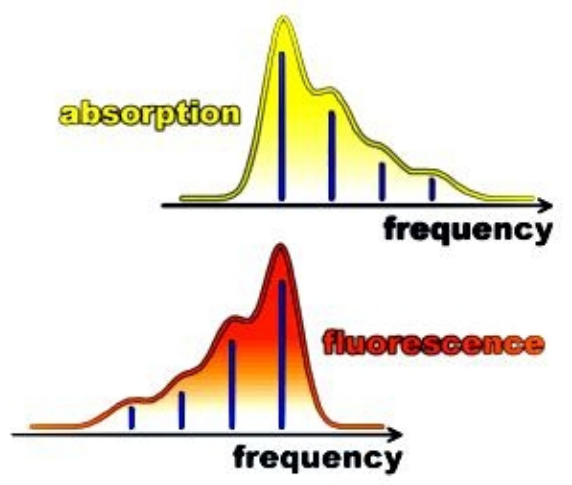
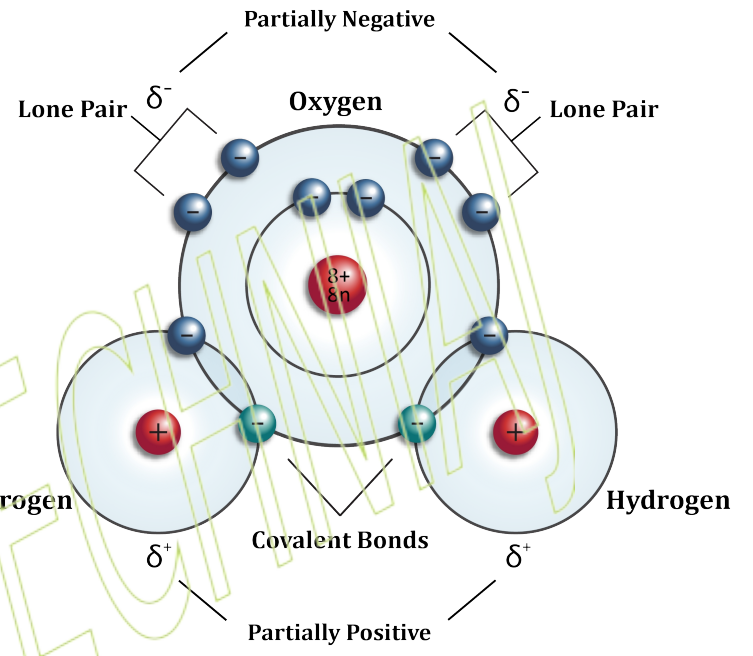
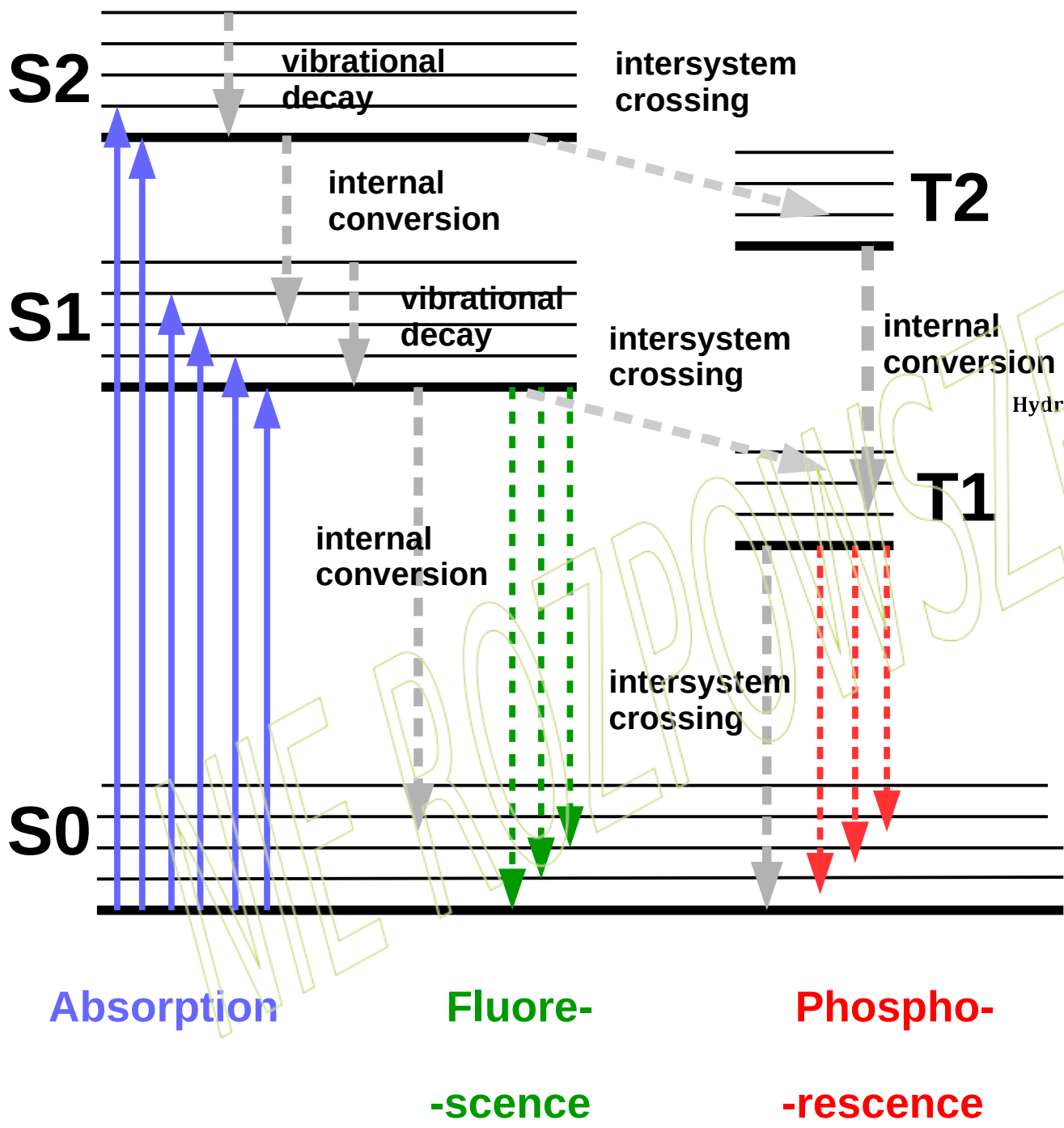
Zjawisko absorpcji promieniowania przez roztwory cząsteczek:

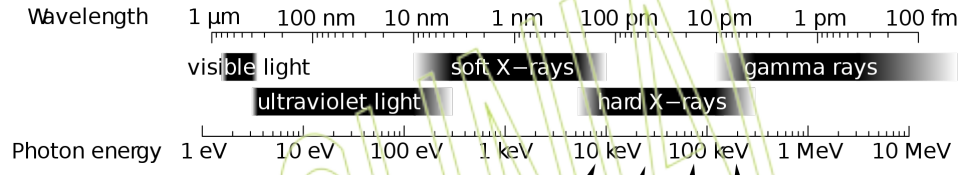
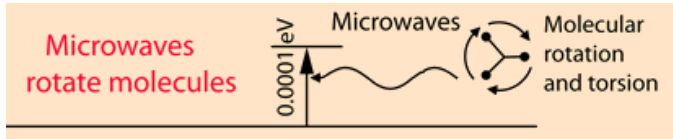
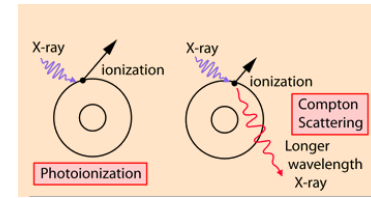
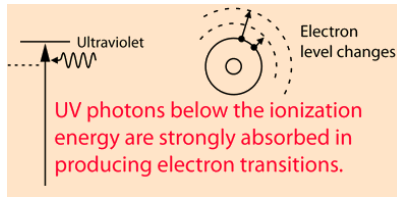
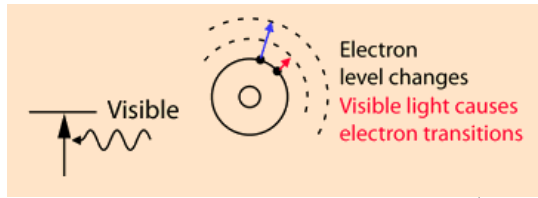
$$dI = -\epsilon' c I dl \quad \Rightarrow \quad I(l) = I_0 e^{-\epsilon' c l}$$

$$T \equiv \frac{I}{I_0}; \quad A \equiv \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = (\epsilon' / 2.303) c l \equiv \epsilon c l$$

c – stężenie molowe substancji absorbującej
 ϵ – współczynnik absorpcji molowej

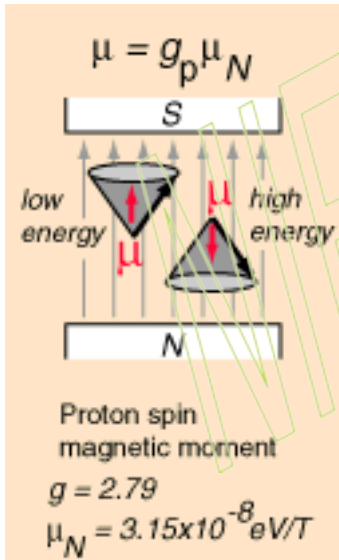
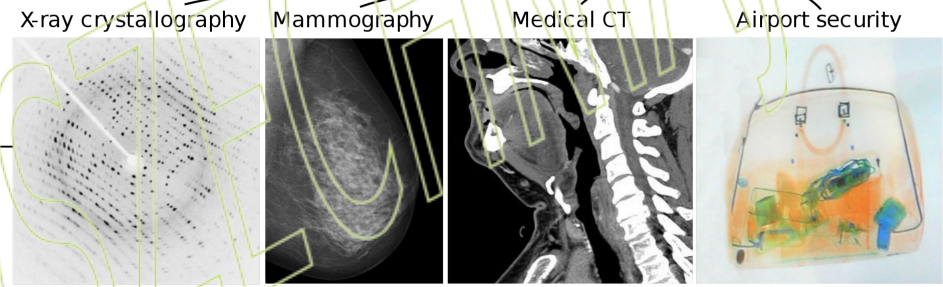
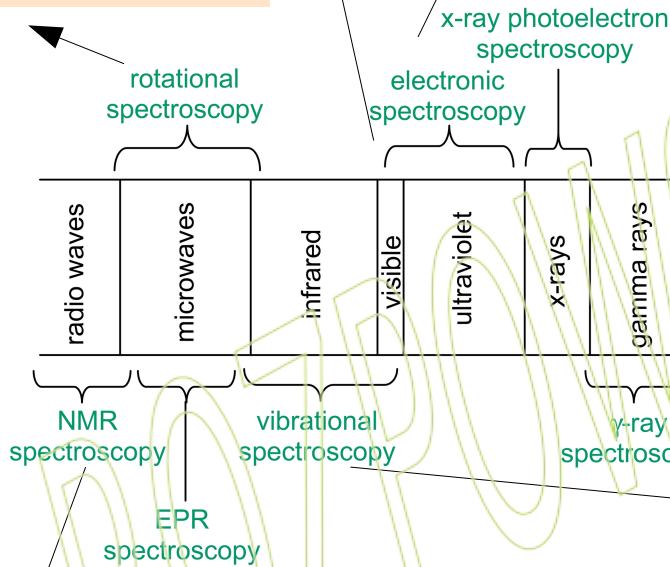
Dla roztworu wieloskładnikowego: $A = \sum_i \epsilon_i c_i l$



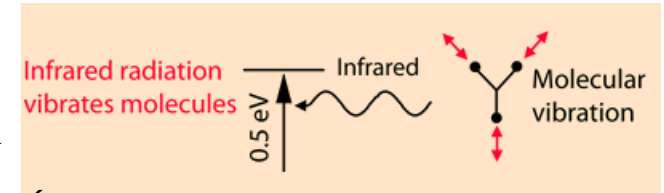
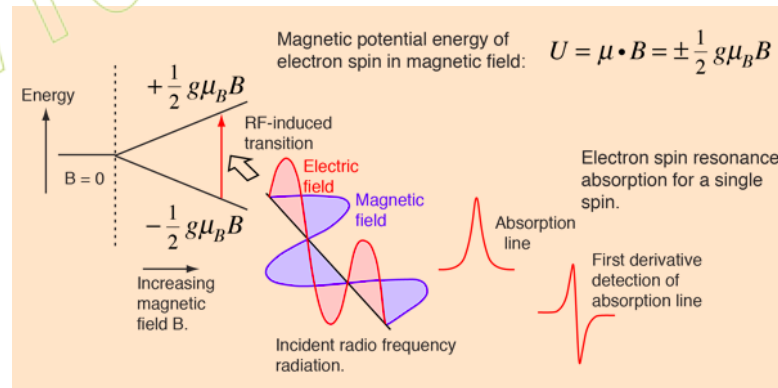


Promieniowanie podczerwone zostało odkryte w 1800 roku przez astronoma Sir Williama Herschela, który zaobserwował rodzaj niewidzialnego promieniowania o widmie o niższej energii niż światło czerwone, obserwując jego wpływ na termometr.

wikipedia



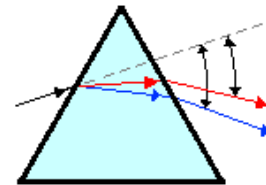
<http://hyperphysics>



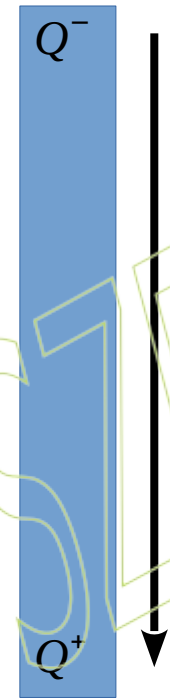
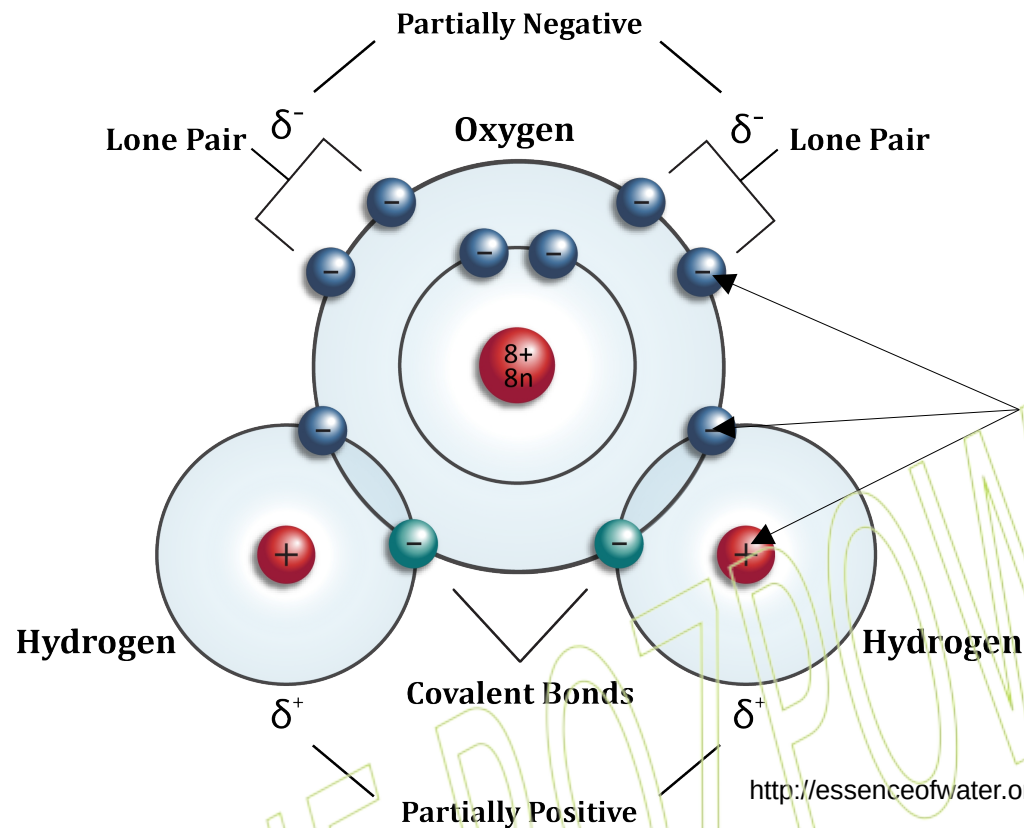
Światło ultrafioletowe zostało odkryte przez Johanna Wilhelma Rittera w 1801 r., gdy zauważył, że niewidzialne światło poza obszarem optycznym widma elektromagnetycznego przyciemnia chłonek srebra. Rozszczepił światło słoneczne za pomocą pryzmatu, a następnie zmierzył względne przyciemnienie substancji chemicznej jako funkcję długości fali.

<https://astronomy.swin.edu.au/cosmos/u/ultraviolet>

<https://www.physicsclassroom.com>



W przypadku cząsteczek napotyamy problemy, w których przydatna jest podstawowa znajomość algebry liniowej.



$$\vec{\mu}_{perm} = Q \cdot \vec{l}$$

Dipolowy moment elektryczny jest wielkością wektorową

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}$$

$$Q = \sum_i q_i^+ \equiv Q^+ = \sum_j |q_j^-| \equiv |Q^-|$$

$$\vec{\mu}_{perm} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i$$

Ponadto mamy $\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}$

$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_{perm} + \vec{\mu}_{ind}$$

Zazwyczaj moment dipolowy indukowany w cząsteczce przez przyłożone pole elektryczne ma kierunek inny niż to pole. Wówczas polaryzowalność cząsteczki jest opisywana nie przez skalar, ale przez tensor.

$$\vec{\mu}_{ind} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{pmatrix} \neq a \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Istnieją trzy możliwe orientacje cząsteczki, prostopadłe do siebie, względem jednorodnego wektora zewnętrznego pola elektrycznego, dla których indukowany moment dipolowy ma kierunek zgodny z kierunkiem pola.

Liczby w macierzy polaryzowalności elektrycznej w układzie jednostek SI są wyrażone w $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$

$$\vec{\mu}_{perm} = Q \cdot \vec{l}$$

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}$$

$$C \cdot m = [\alpha] \cdot V/m \Rightarrow [\alpha] = C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$$

Międzynarodowy Układ Jednostek Miar, znany na całym świecie pod skrótem SI (od francuskiego *Système international d'unités*), jest współczesną formą układu metrycznego i najpopularniejszym systemem miar na świecie.

SI base units

Symbol	Name	Quantity
s	second	time
m	metre	length
kg	kilogram	mass
A	ampere	electric current
K	kelvin	thermodynamic temperature
mol	mole	amount of substance
cd	candela	luminous intensity

Niektóre jednostki pochodne układu SI ze specjalnymi nazwami i jednostkami:

newton, N, siła, $kg \cdot m \cdot s^{-2}$

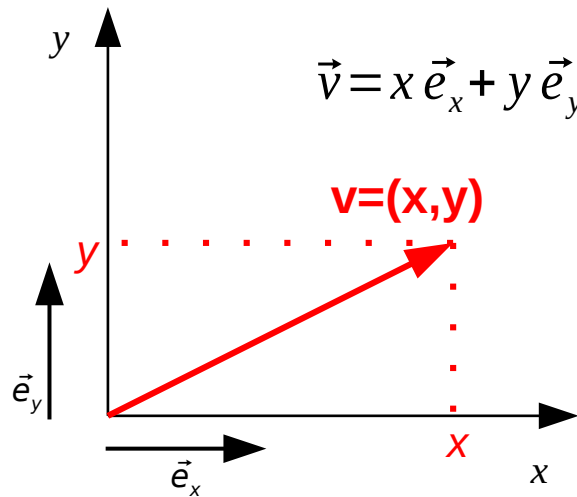
coulomb, C, ładunek elektryczny, $s \cdot A$

volt, V, electric elektryczny, $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$

Przykłady jednostek pochodnych obejmujących jednostki o nazwach specjalnych:

volt na metr, V/m, natężenie pola elektrycznego, $m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$

coulomb·metr, C·m, elektryczny moment dipolowy, $s \cdot A \cdot m$



$$\vec{v} = x \vec{e}_x + y \vec{e}_y = x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + y \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

liniowa kombinacja wektorów bazy

$$\vec{V}_c = \sum_{i=1}^n c_i \vec{e}_i$$

$$\vec{e}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1_i \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{e}_j = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1_j \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

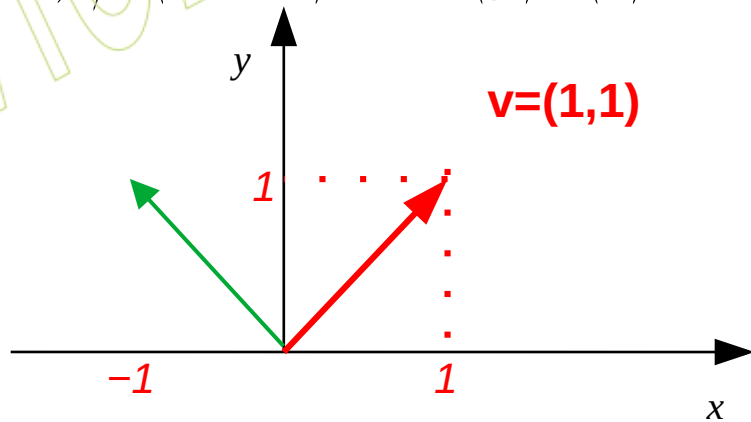
Macierz rotacji: $\vec{v}' = \hat{R}(\phi) \cdot \vec{v}$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Rozważmy:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos(\pi/2) & -\sin(\pi/2) \\ \sin(\pi/2) & \cos(\pi/2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \wedge \quad \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$



Iloczyn skalarny wektorów:

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$$

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = vw \cos \alpha$$

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_i \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_i \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n v_i w_i$$

Obliczanie właściwości kwantowych cząsteczek



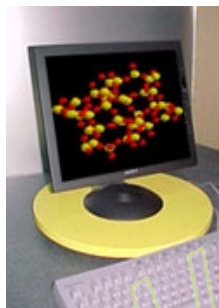
1925-2004

John Pople - profesor Northwestern University, główny twórca programu GAUSSIAN.

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii, 1998.

GAUSSIAN (wykorzystując m.in. metody DFT) umożliwia wyznaczanie struktur cząsteczkowych i ich energii, energii i struktur stanów przejściowych, widm IR i Ramana, właściwości termodynamicznych, energii wiązań i reakcji, ścieżek reakcji, orbitali molekularnych, momentów rozkładu cząstkowych ładunków atomowych, widm NMR, powinowactwa elektronowego i potencjałów jonizacji, polaryzowalności i hiperpolaryzowalności, potencjału elektrostatycznego i gęstości rozkładu elektronów.

DFT = Teoria funkcjonałów gęstości (z ang. density functional theory)



1923-2016

Walter Kohn - profesor na University of California Santa Barbara, główny twórca teorii DFT. Nagroda Nobla w dziedzinie chemii, 1998.

**Dan Styer, Oberlin College Physics Department, “Introduction to The Strange World of Quantum Mechanics”,
<http://www.oberlin.edu/physics/dstyer/StrangeQM/intro.html>; 1999**

Jeden elektron zostanie oderwany od atomu helu, który zostanie wystawiony na działanie światła ultrafioletowego o długości fali poniżej pewnej wartości. Tę progową długość fali można określić eksperymentalnie z bardzo dużą dokładnością: jest

50.425 929 9 ± 0.000 000 4 nanometrów.

Długość fali progowej można również obliczyć na podstawie mechaniki kwantowej: to przewidywanie jest

50.425 931 0 ± 0.000 002 0 nanometrów.

Zgodność obserwacji i mechaniki kwantowej jest niezwykła. Gdybyś miał przewidzieć odległość z Nowego Jorku do Los Angeles z taką dokładnością, Twoje przewidywanie byłoby poprawne do szerokości Twojej dłoni.

W przeciwieństwie do tego, mechanika klasyczna przewiduje, że każda długość fali światła oderwie elektron, to znaczy, że nie będzie żadnego progu.

© Daniel F. Styer 1999

Daniel F. Styer (ur. 1955) jest amerykańskim fizykiem teoretycznym i wybitnym profesorem fizyki w Oberlin College. Jest autorem kilku książek na temat fizyki teoretycznej.

Dodatek: Operatory Nabla i Laplace'a w układzie współrzędnych sferycznych

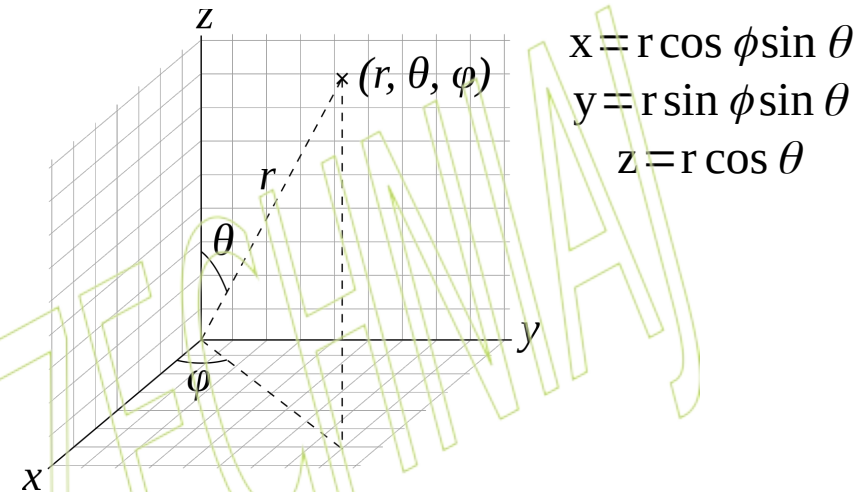
$$\nabla U \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial U}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{e}_z$$

$$\nabla U = \frac{\partial U}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \phi} \vec{e}_\phi$$

$$\Delta U \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

$$\Delta U = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right)$$

$$\Delta U = \nabla \cdot \nabla U = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial U}{\partial z} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$



Fale elektromagnetyczne są falami poprzecznymi: drgania pola elektrycznego (i magnetycznego) zachodzą w kierunku prostopadłym do kierunku jego rozchodzenia się.

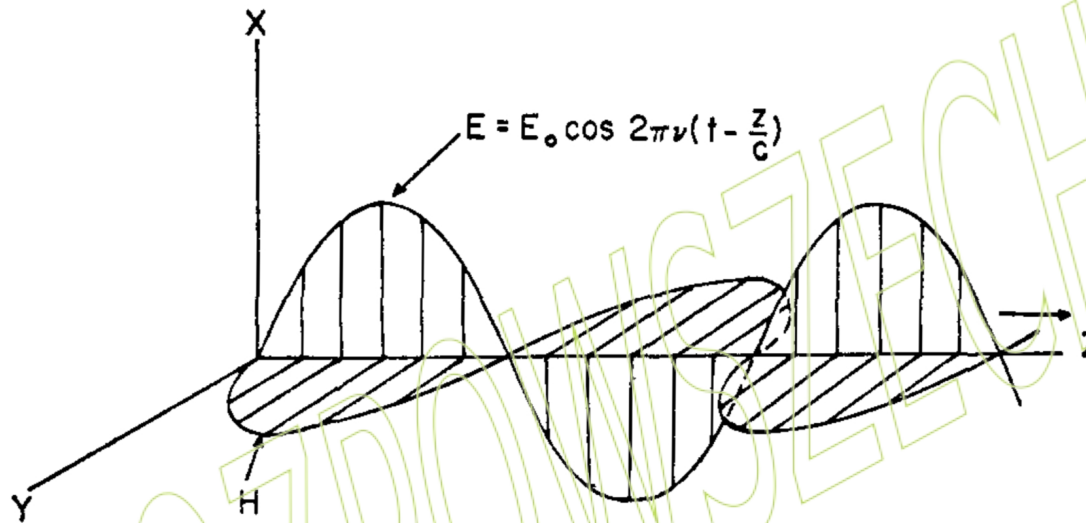


Figure 1.—The field vectors in an electromagnetic wave.

Polaryzacja to właściwość fal poprzecznych, która określa orientację geometryczną drgań.

Polaryzacja fali elektromagnetycznej opisuje orientację oscylującego pola elektrycznego. Istnieje również pole magnetyczne w fazie z polem elektrycznym i prostopadłe zarówno do pola elektrycznego, jak i kierunku propagacji.

Światło lub inne promieniowanie elektromagnetyczne z wielu źródeł, na przykład słońca, płomieni i lamp żarowych, składa się z krótkich ciągów fal o równej mieszance polaryzacji; nazywa się to światłem niespolaryzowanym.

Moment przejścia

Absorpcja światła przez chromofor jest proporcjonalna do kwadratu iloczynu skalarowego składowej elektrycznej światła i wektora momentu przejścia, zdefiniowanego jako:

$$\vec{\mu}_{fi} = \int \psi_f^* \vec{\mu} \psi_i d\tau$$

gdzie:

$$\vec{\mu} = e \cdot \sum_j \vec{r}_j$$

- wektor momentu dipolowego chromoforu

ψ_i ψ_f - funkcje falowe stanu początkowego i końcowego

\vec{r}_j - wektor położenia j-tego elektronu

Dipolowy moment przejścia jest zatem elektrycznym momentem dipolowym związanym z przejściem pomiędzy obydwoma stanami cząsteczki. **Absorpcja jest maksymalna, gdy drgania wektora pola elektrycznego są równoległe do momentu dipolowego przejścia i wynosi zero przy orientacji prostopadłej.**

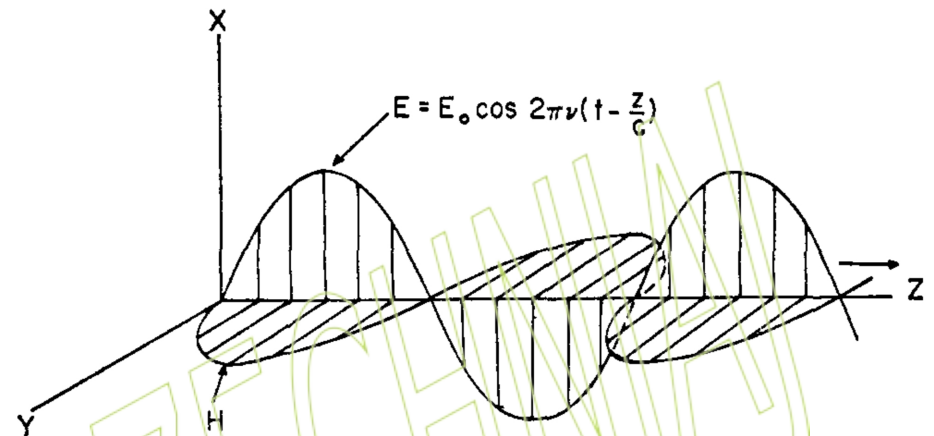
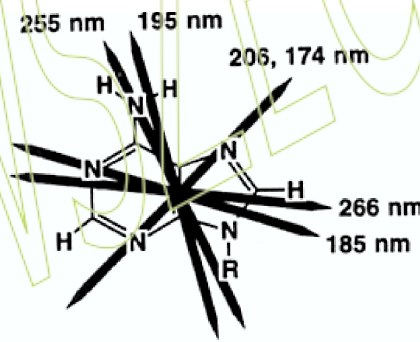
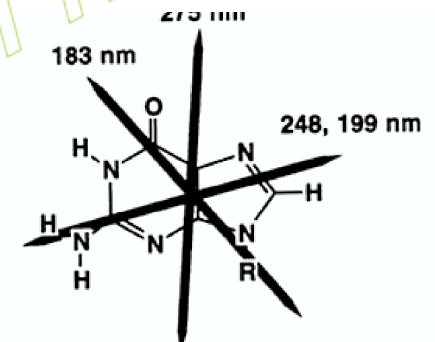


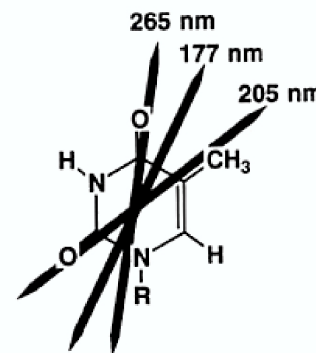
Figure 1.—The field vectors in an electromagnetic wave.



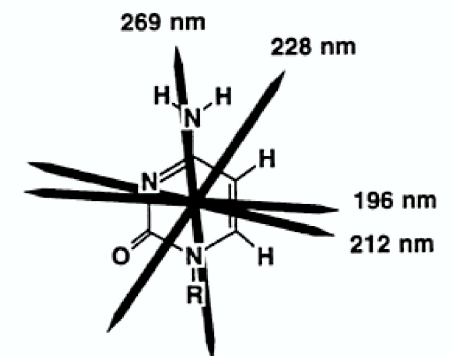
Adenine



Guanine



Thymine



Cytosine

Absorpcja światła spolaryzowanego liniowo przez cząsteczki cylindryczne

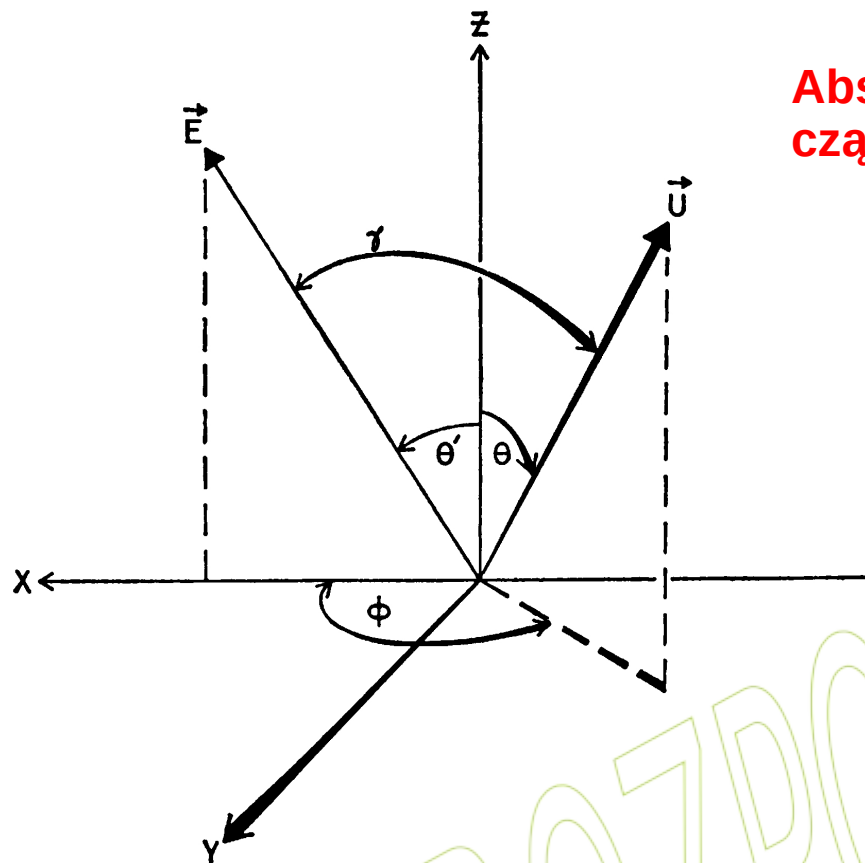


FIGURE 1 Geometric relationship of radiation incident on a rod perfectly oriented along the Z axis with transition moment \vec{U} at angles θ , ϕ . The direction of propagation of the light wave is the Y axis; \vec{E} is polarized at an arbitrary angle θ' . γ is the angle between \vec{E} and \vec{U} .

Absorpcja przez chromofor jest proporcjonalna do kwadratu iloczynu skalarnego wektora elektrycznego światła i wektora momentu przejścia:

$$(\vec{E} \cdot \vec{U})^2 = E^2 U^2 \cos^2 \gamma$$

Gdy chromofor tworzy kąty θ i ϕ z laboratoryjnym układem współrzędnych, a wektor światła tworzy kąty θ' i ϕ' , odpowiednio, wówczas

$$\vec{U} = U \sin \theta \cos \phi \cdot \vec{e}_x + U \sin \theta \sin \phi \cdot \vec{e}_y + U \cos \theta \cdot \vec{e}_z$$

$$\vec{E} = E \sin \theta' \cos \phi' \cdot \vec{e}_x + E \sin \theta' \sin \phi' \cdot \vec{e}_y + E \cos \theta' \cdot \vec{e}_z$$

$$\cos \gamma = \sin \theta \sin \theta' (\cos \phi \cos \phi' + \sin \phi \sin \phi') + \cos \theta \cos \theta' = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$$

Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

Moment magnetyczny jądra atomowego:

Jądra atomowe z nieparzystą liczbą protonów i/lub neutronów obdarzone są wewnętrznym momentem magnetycznym – spinem jądrowym. Proton i neutron posiadają spin o kwantowej liczbie spinowej $I=1/2$. Moment magnetyczny jądra jest proporcjonalny do jego spinu:

$$\vec{\mu}_I = \gamma \vec{p}$$

Współczynnik proporcjonalności nazywa się stosunkiem magnetogyrycznym, określającym z jaką siłą jądrowy moment magnetyczny oddziałuje z zewnętrznym polem magnetycznym. Bez względu na wartość spinu jądra oraz I wiąże relacja:

$$p \equiv \sqrt{\vec{p} \cdot \vec{p}} = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

Gdy jądra atomu zostaną umieszczone w silnym polu magnetycznym, wystąpi zjawisko kwantyzacji orientacji ich spinów względem kierunku zewnętrznego pola. Liczba możliwych orientacji jest zależna od rodzaju jądra $(2I+1)$. Energia spinów, dla których rzut na kierunek pola jest do niego przeciwny, jest wyższa od energii tych, których rzut jest ułożony zgodnie z polem. Prowadzi to do $2I+1$ możliwych poziomów energetycznych jakie mogą zajmować jądra atomów w zewnętrznym polu magnetycznym. (dodatknie wartości magnetycznej liczby kwantowej odpowiadają kierunkowi rzutu zgodnemu z kierunkiem pola)

