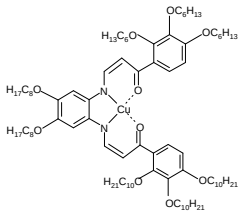
Wiązania chemiczne i cząsteczki

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT

Inżynieria nanostruktur



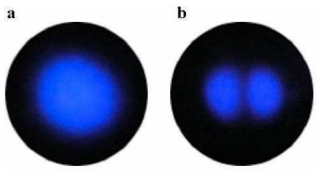
Podziękowania za pomoc w przygotowaniu zajęć:
Prof. dr hab. Paweł Kowalczyk
Prof. dr hab. Dariusz Wasik

Inżynieria nanostruktur

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT

Atom - powtórzenie

- Orbitale atomowe
  - n – energia
  - l – moment pędu
  - s – spin
- Rydberg: 13,6 eV



The first detailed images of atoms show various arrangements of the clouds of electrons surrounding a carbon atom. A and B depict two different arrangements of the electron clouds.
Image Credit: Kharkov Institute for Physics and Technology

Igor Mikhailovskij, PRB 2010

Cząsteczki

Hamiltonian wieloelektronowy

$$\hat{H}(\vec{r},\vec{R})\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R})$$

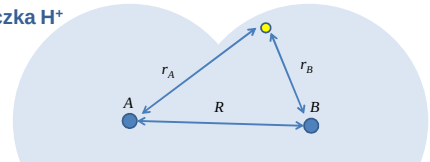
$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r},\vec{R})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N}\nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{N,i}\frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{N<K}\frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

i,j – elektrony
N, K - atomy

Cząsteczki

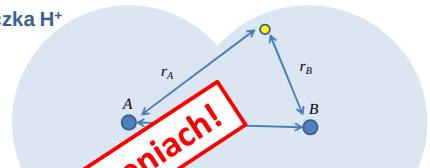
Przykład: cząsteczka H^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_B^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{R}$$

Cząsteczki

Przykład: cząsteczka H^+



Na ćwiczeniach!

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_B^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{R}$$

Cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Max Born
(1882-1970)

Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

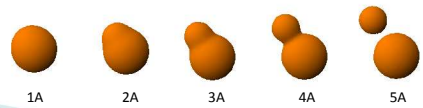
Cząsteczki

Przybliżenia

Jądra atomowe są dziesiątki czy nawet setki tysięcy cięższe od elektronów, więc jądra poruszają się znacznie wolniej niż elektrony.
Jądra nieskończenie ciężkie – pomijamy energię kinetyczną jąder

$$\hat{H}_{el}(\vec{r},\vec{R})\Psi_{el}^{k}(\vec{r},\vec{R}) = E_{el}^{k}\Psi_{el}^{k}(\vec{r},\vec{R})$$

R - traktujemy jako ustalony parametr
k – zbiór liczb kwantowych charakteryzujących dany stan elektronowy
$E^k_{el}(R)$ – energie elektronowe różnych stanów k jako funkcje położeń jąder



Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} +$$
$$\sum_{k\neq n}\chi^k(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Stany elektronowe są przemieszane. Ze względu na ruch jąder nie można cząsteczce przypisać określonego stanu elektronowego.

Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} +$$
$$\sum_{k\neq n}\chi^k(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 1: adiabatyczne.

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu Ψ_{el}^n pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator T_N działając na Ψ_{el}^n nie przeprowadza jej w inną funkcję Ψ_{el}^n , $n\neq k$

Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} +$$
$$\sum_{k\neq n}\chi^k(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 1: adiabatyczne.

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu Ψ_{el}^n pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator T_N działając na Ψ_{el}^n nie przeprowadza jej w inną funkcję Ψ_{el}^n , $n\neq k$

Cząsteczki

Przybliżenia

i,j – elektrony
N, K - atomy

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})$$

Cząsteczki

Przybliżenia

i,j – elektrony
N, K - atomy

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})$$

Przybliżenie 2:

Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

Cząsteczki

Przybliżenia

i,j – elektrony
N, K - atomy

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R})\int \Psi_{el}^{*n}(\vec{r},\vec{R})\hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})d\vec{r} = E\chi^n(\vec{R})$$

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})$$

Przybliżenie 2:
Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Jądrowe funkcje falowe

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\Psi_{el}^n(\vec{r},\vec{R})$$

Przybliżenie 2:
Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

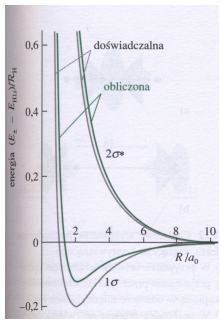
Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Ostatecznie więc ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię stanu elektronowego i dlatego mówi się zwykle, że zależność $E_{el}^n(R)$ wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie jest spełnione gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zbliżają się.



Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe" drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E_N\chi(\vec{R})$$

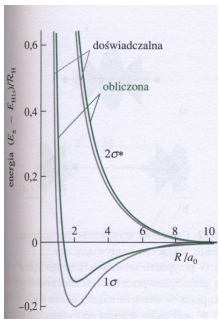
Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi(\vec{R}) = \chi_{osc}(R)\chi_{rot}(\theta,\varphi)$$

$$E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el}\chi_{osc}\chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$



Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]$$

Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

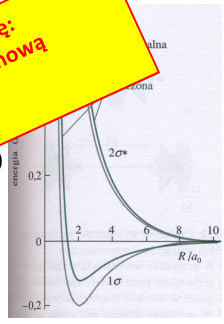
$$\chi_{rot}(\theta,\varphi)$$

$$E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el}\chi_{osc}\chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

Po kolej zajmiemy się:
- **Strukturą elektronową**
- **Rotacjami**
- **Oscylacjami**



Struktura elektronowa

Struktura elektronowa cząsteczek $E_{el}^n(R)$

Elektronowe równanie Schrödingera uwzględnia ruch wszystkich elektronów zawartych w cząsteczce, oddziaływujących wzajemnie ze sobą i z nieruchomymi jądrami.

Najważniejsze jest oddziaływanie elektrostatyczne i tylko to uwzględniamy. Pozostałe oddziaływania możemy uwzględnić rachunkiem zaburzeń.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{T}_i + \sum_i V_i + \sum_{i<j} V_{ij}$$

Energia kinetyczna

Oddziaływanie z jądrami

Oddziaływanie elektronów ze sobą

Metoda pola samouzgodnionego

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

energia potencjalna *i*–tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

Funkcje własne: iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych

Energie własne: suma energii poszczególnych elektronów

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Energie własne: suma energii poszczególnych elektronów

Energia potencjalna *i*–tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

Funkcje własne: iloczyn jedno-elektronowych funkcji falowych

Jednoelektronowa funkcja falowa nazywana orbitalem molekularnym

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

- Najpierw postulujemy U_i^0 i znajdujemy orbitale molekularne. Mając orbitale molekularne obliczamy nową postać potencjału U_i^1, następnie nowe orbitale molekularne U_i^2 itd.
- Mimo uproszczeń problem bardzo trudny i możliwy do rozwiązania tylko na drodze numerycznej.

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r}_i)$$

Orbital molekularny da się w przybliżeniu przedstawić w postaci kombinacji liniowej atomowych funkcji, czyli orbitali atomowych φ_A, z których każdy opisuje inny stan tego samego *i*–tego elektronu, gdy znajduje się on w pobliżu jądra atomu *A*.

$\left|c_A^i\right|^2$ prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu *A*-tego atomu.

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Dla każdego orbitalu atomowego φA początek układu współrzędnych jest w innym punkcie (orbitale są centrowane na różnych jądrach atomowych). Metodę tę nazywa się **LCAO-MO** (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals).

„Teoretycznie" można brać dowolne kombinacje orbitali atomowych, ale w rzeczywistości bierzemy pewne „właściwe" (wynikające z symetrii układu – teoria grup).

Elektronowa funkcja falowa w postaci iloczynu orbitali molekularnych nie jest ścisłą funkcją własną hamiltonianu, ponieważ nie uwzględnia korelacji ruchów elektronów.

Można tę funkcję poprawić przez dodanie wyrazów odpowiadających kombinacjom innych orbitali atomowych (innym konfiguracjom atomowym). Metoda ta nosi nazwę oddziaływania konfiguracji – **CI** (**C**onfiguration **I**nteraction)

W najdokładniejszych obliczeniach elektronowa funkcja falowa dla stanu podstawowego cząsteczki wodoru H2 uwzględnia 100 konfiguracji atomowych (W. Kołos).

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r}_i)$$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Skoro jądra są jednakowe: $\left|c_A\right|^2 = \left|c_{|B}\right|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$

$$\Psi_+ = N_+(\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\Psi_- = N_-(\varphi_A - \varphi_B)$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r}$$ Całka przekrycia

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

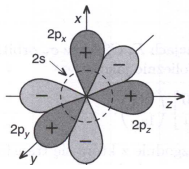
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

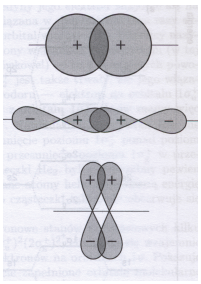
Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r}$$ Całka przekrycia



P. Kowalczyk



Cząsteczki

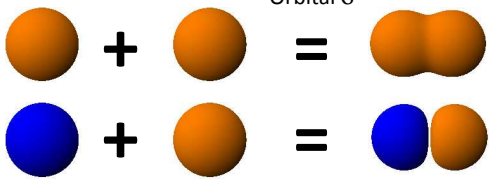
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r}$$ Całka przekrycia

Orbital σ



12 A 3 A

Cząsteczki

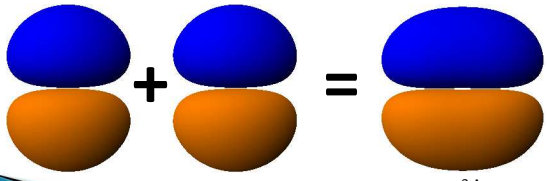
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r}$$ Całka przekrycia

Orbital π



12 A 3 A

Cząsteczki

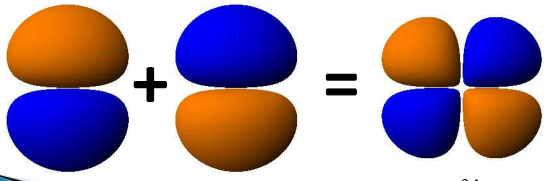
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

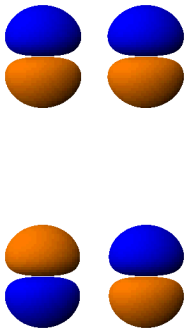
$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r}$$ Całka przekrycia

Orbital π



12 A 3 A



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia

$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm}\hat{H}^0\Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_{+} = \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{2(1+S)}$$

$$\varepsilon_{-} = \frac{H_{AA} - H_{AB} - H_{BA} + H_{BB}}{2(1-S)}$$

$$H_{AA} = \int \varphi_A\hat{H}^0\varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A\hat{H}^0\varphi_B d\vec{r} < 0$$

$\frac{1s}{E_{at}}$ $\frac{1s}{E_{at}}$

Cząsteczki

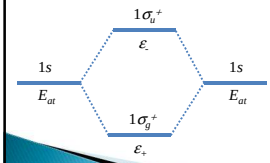
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia



$$\varepsilon_\pm = \int \Psi_\pm \hat{H}^0 \Psi_\pm d\vec{r}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1+S}$$ Orbital wiążący

$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1-S}$$ Orbital antywiążący

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

Cząsteczki

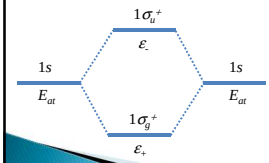
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia



Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$
- $\lambda = 0$ – tzw. orbitale σ. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – tzw. orbitale π. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π.
- *g* – gerade parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- *u* – ungerade nieparzyste.
- ± - symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

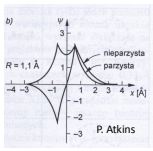
Cząsteczki

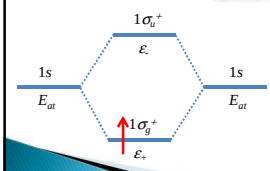
Jon H_2^+

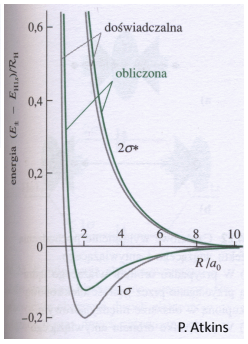
Funkcje próbne atomu wodoru

$$\Psi_+ = N_+(1s_A + 1s_B)$$

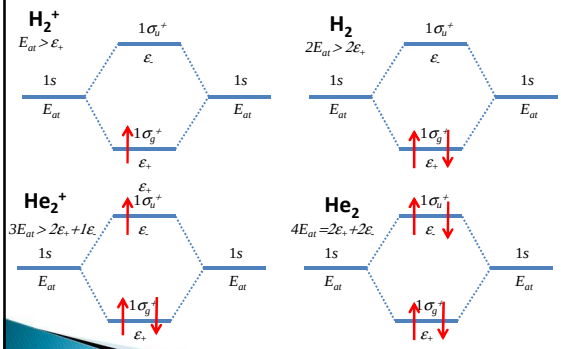
$$\Psi_- = N_-(1s_A - 1s_B)$$



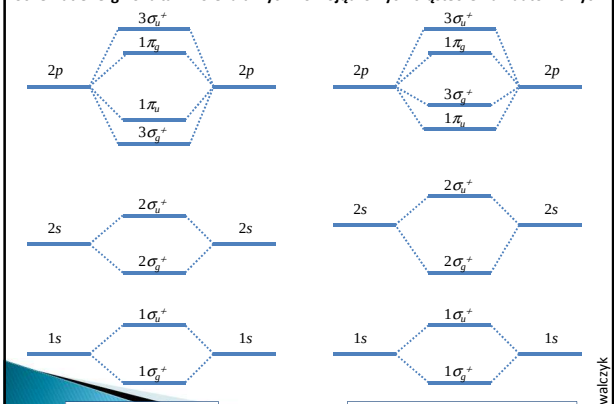




Cząsteczki



Schemat energii orbitali molekularnych homojądrowych cząsteczek dwuatomowych



Większość cząsteczek

Cząsteczki lekkie (do N_2 włącznie)

P. Kowalczyk

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

$$\Psi_i^{sp} = \Psi_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \Psi_i^{sp} = \Psi_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \Psi_1^{sp}(1)\Psi_2^{sp}(2).....\Psi_n^{sp}(n)$$ To NIE jest dobra funkcja (dlaczego?)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{sp}(1) & \Psi_1^{sp}(2) & \dots & \Psi_1^{sp}(n) \\ \Psi_2^{sp}(1) & \Psi_2^{sp}(2) & \dots & \Psi_2^{sp}(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n^{sp}(1) & \Psi_n^{sp}(2) & \dots & \Psi_n^{sp}(n) \end{vmatrix}$$ To JEST dobra funkcja (dlaczego?)

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

- Oznaczenia stanów: $^{2s+1}|\Lambda|$
- $|\Lambda| = 0, 1, 2, \ldots \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \ldots$
- np. H_2^+ $s=1/2$ stan podstawowy: $^2\Sigma_g^+$
- H_2 stan podstawowy: $^1\Sigma_g^+$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{sp}(1) & \Psi_1^{sp}(2) & \ldots & \Psi_1^{sp}(n) \\ \Psi_2^{sp}(1) & \Psi_2^{sp}(2) & \ldots & \Psi_2^{sp}(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n^{sp}(1) & \Psi_n^{sp}(2) & \ldots & \Psi_n^{sp}(n) \end{vmatrix}$$

Stany elektronowe

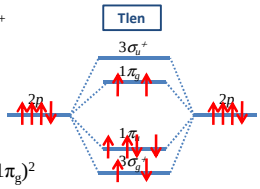
Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

- Oznaczenia stanów: $^{2s+1}|\Lambda|$
- $|\Lambda| = 0, 1, 2, \ldots \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \ldots$
- np. H_2^+ $s=1/2$ stan podstawowy: $^2\Sigma_g^+$
- H_2 stan podstawowy: $^1\Sigma_g^+$

$2\times[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$

$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$

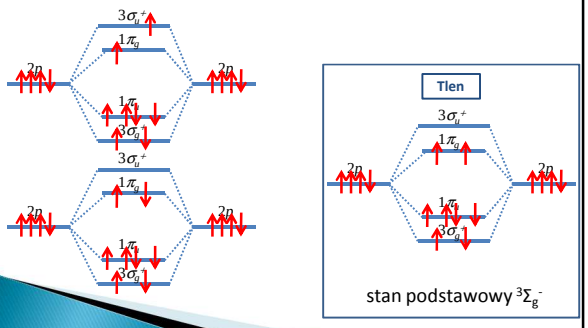


stan podstawowy $^3\Sigma_g^-$

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Tlen – stany wzbudzone:

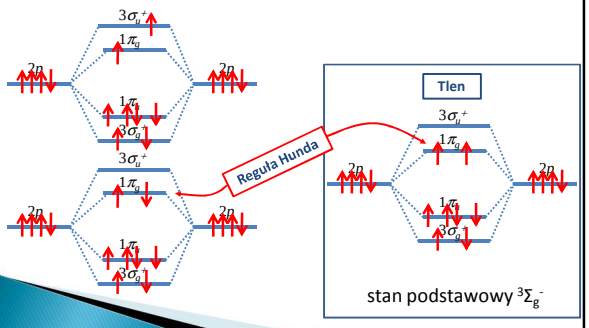


stan podstawowy $^3\Sigma_g^-$

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Tlen – stany wzbudzone:



stan podstawowy $^3\Sigma_g^-$

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

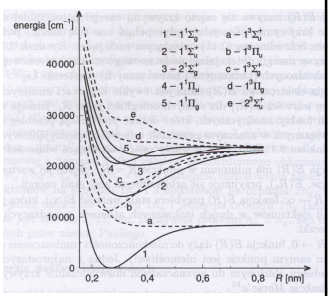
E(R) - zwykle w postaci numerycznej.

Przybliżenia – potencjał Morse'a
Np. Lit

$$V(R) = D_e\left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + V$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

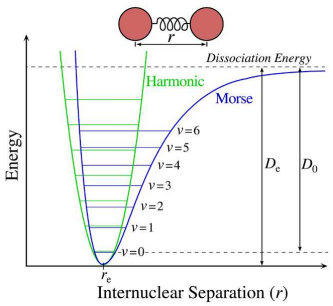
E(R) - zwykle w postaci numerycznej.

Przybliżenia – **potencjał Morse'a**
Np. Lit

$$V(R) = D_e\left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + V$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

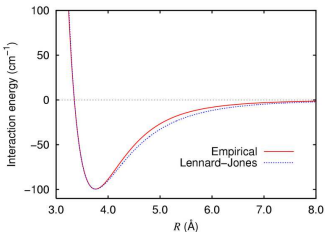
E(R) - zwykle w postaci numerycznej.

Przybliżenia – potencjał Morse'a
Np. Lit

$$V(R) = D_e\left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – **potencjał Lenarda-Jonesa**

$$V(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + V$$



Wikipedia

Cząsteczki

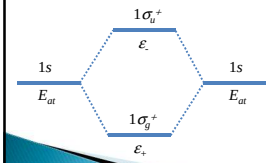
To Były

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2, Li_2, N_2, O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$|c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$$



$$\Psi_+ = N_+(\varphi_A + \varphi_B)$$
$$\Psi_- = N_-(\varphi_A - \varphi_B)$$
$$S = \int \varphi_A\varphi_B d\vec{r}$$
$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$
$$\varepsilon_\pm = \int \Psi_\pm \hat{H}^0 \Psi_\pm d\vec{r}$$
$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1+S}$$
$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1-S}$$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$|c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

Metoda wariacyjna

$$E < \frac{\int \Psi \hat{H}_0 \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^2 d\vec{r}} = \varepsilon$$

$$\varepsilon(c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS) = c_A^2H_{AA} + c_B^2H_{BB} + 2c_Ac_BH_{AB}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_B} = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-\varepsilon & H_{AB}-\varepsilon S \\ H_{AB}-\varepsilon S & H_{BB}-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$H_{AA} \approx E_{at,A}$ $H_{BB} \approx E_{at,B}$
Załóżmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$$

$$|c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

Metoda wariacyjna

$$E < \frac{\int \Psi \hat{H}_0 \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^2 d\vec{r}} = \varepsilon$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$H_{AA} \approx E_{at,A}$ $H_{BB} \approx E_{at,B}$
Załóżmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Wiązanie jest silne gdy:
- Duża wartość całki nakrywania *S* i proporcjonalnej do niej całki H_{AB}.
- Niewielka różnica energii orbitali atomowych $E_{at,A}$, $E_{at,B}$

Orbitale molekularne nie muszą być zbudowane z orbitali atomowych tego samego typu (*s*-*s* lub *p*-*p*).

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

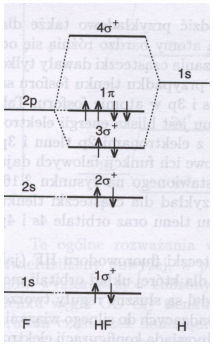
$H_{AA} \approx E_{at,A}$ $H_{BB} \approx E_{at,B}$
Załóżmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

Cząsteczki

Przykład: cząsteczka HF

F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

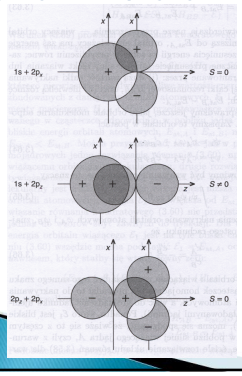
1. Zbliżone wartości energii mają orbital 2*p* dla fluoru oraz 1*s* dla wodoru.
2. Tylko orbital $2p_z$ daje różną całkę nakrywania z orbitalem 1*s* (orbital wiążący σ).
3. 2 elektrony fluoru z orbitalu $2p_x$ i 2 elektrony z orbitalu $2p_y$ nie uczestniczą w wiązaniu cząsteczki HF i są nazywane **wolnymi parami elektronowymi**.
4. Podobnie 1*s* i 2*s* fluoru nie tworzą wiązania z elektronem 1*s* wodoru ze względu na dużą różnicę energii.
5. Stan podstawowy: $^1\Sigma^+$



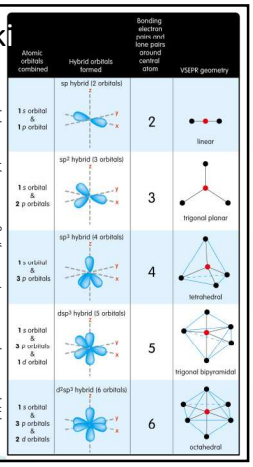
P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia



P. Kowalczyk

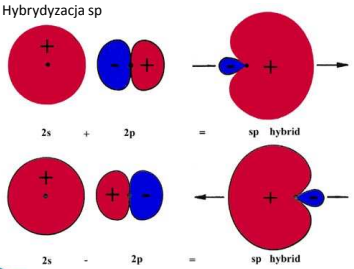


http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php

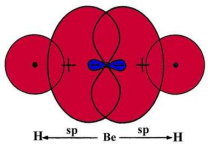
Cząsteczki

Hybrydyzacja sp i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 180˚.
Hybrydyzacja sp



Wodorek Berylu BeH_2



$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$

http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_6/section_4.html

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp² i całki przykrycia

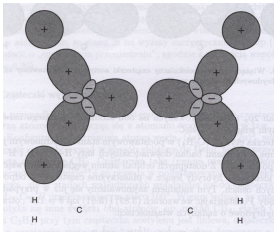
Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 120˚.
Hybrydyzacja sp²

Etylen C_2H_4

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_z$$



P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp³ i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 109,5˚.
Hybrydyzacja sp³

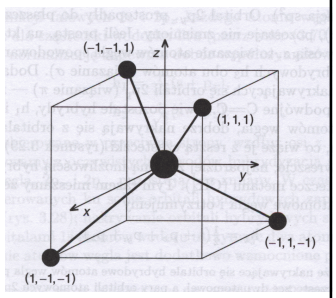
Metan CH_4

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 109,5˚.
Hybrydyzacja sp³

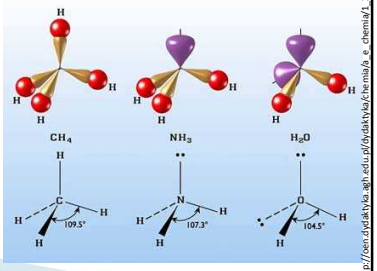
Metan CH_4 **Amoniak NH_3** **Woda H_2O**

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



http://zon.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/a1_3_budowa_materii/01_04_03_2b.htm

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 109,5˚.
Hybrydyzacja sp³

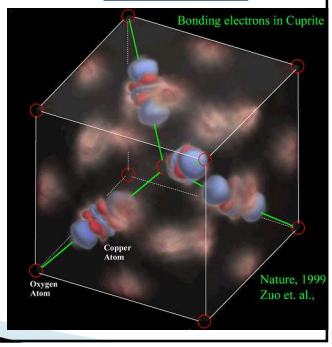
CuO

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

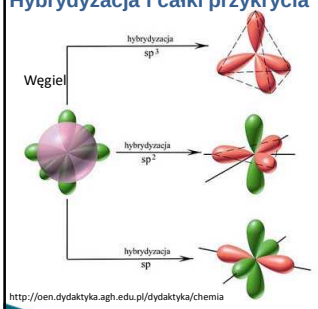
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

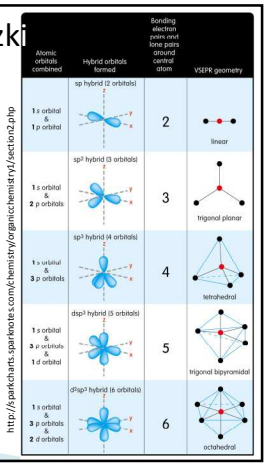


Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia



http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia



http://5parkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php

Cząsteczki

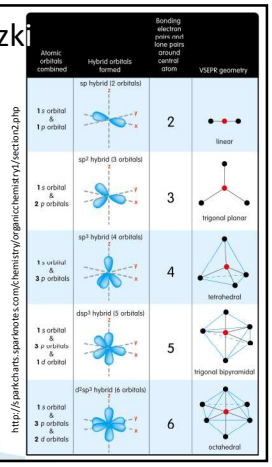
Hybrydyzacja i całki przykrycia

A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH_2	BH_3	CH_4	PF_5	SF_6
BeF_2	BF_3	CF_4	PCl_5	IOF_5
CO_2	CH_2O	CCl_4	$PFCl_4$	PF_6^-
HCN	(>C=O)	CH_3Cl	$:SF_4$	SiF_6^{2-}
$HC^{\circ}CH$	>C=C<	NH_4^+	$:TeF_4$	$:BrF_5$
	CO_3^{2-}	$:NH_3$	$::ClF_3$	$:IF_5$
	benzene	$:PF_3$	$::BrF_3$	$::XeF_4$
	graphite	$:SOF_2$	$:::XeF_2$	
	fullerenes	$::OH_2$	$:::I_3^-$	
	$\bullet NO_2$	$::SF_2$	$(:::I\,I_2^-)$	
	N_3^-		$:::ICl_2^-$	
	$:OO_2$ (O_3)	SiO_4^{4-}		
	$:SO_2$	PO_4^{3-}		
	SO_3	SO_4^{2-}		
		ClO_4^-		

• a lone odd electron : a lone electron pair

http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybrid.html



http://5parkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php

Cząsteczki

Cząsteczka benzenu

Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane" i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

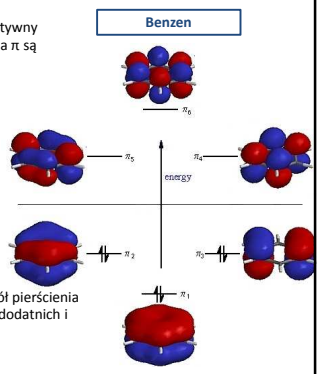
$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} e^{(2\pi i/6)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k/6)$$

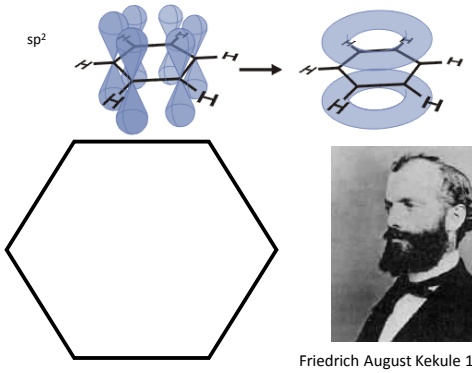
$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych $2p_z$ daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

Funkcje te odpowiadają falom biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości k

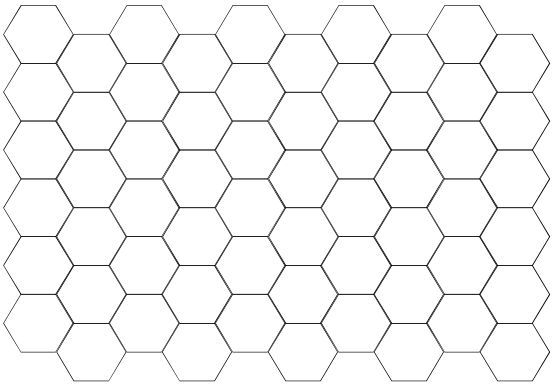


Wiązanie rezonansowe



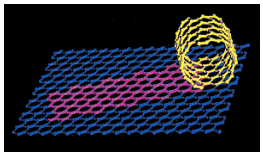
Friedrich August Kekule 1829 - 1896

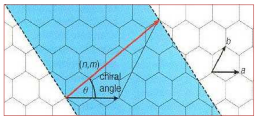
Rys. Wikipedia



Nanorurki

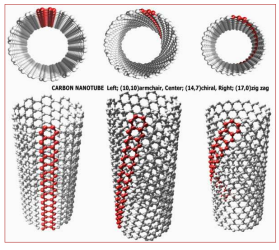
Nanorurki można sobie wyobrazić jako warstwy atomów węgla (takie jak w graficie), które zostały zrolowane.





Orientacja jest zdefiniowana przez wektor chiralny (n,m)
$c_h = n\,a + m\,b$

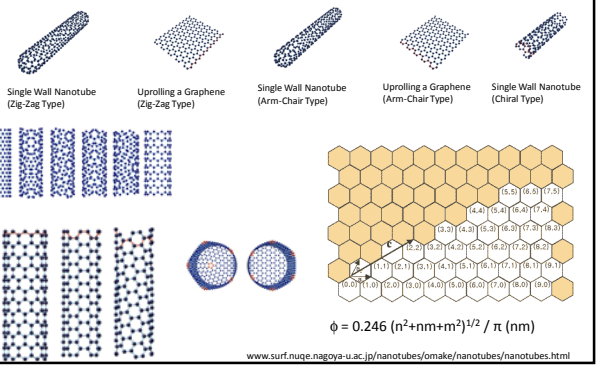
Rozróżniamy orientacje:
- **Armchair**
- **Zig-zag**
- **Chiral**



J.Basak, D.Mitra, S.Sinha „*Carbon nanotube: the next generation sensors*" presentation

Paweł Tomasz Pęczkowski

Ogród Zoologiczny nanorurek



$\phi = 0.246\ (n^2+nm+m^2)^{1/2} / \pi$ (nm)

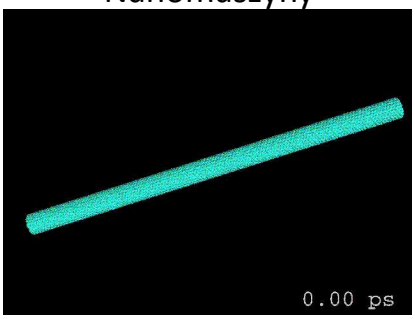
www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/nanotubes/omake/nanotubes/nanotubes.html

Nanomaszyny

1. Najsilniejsze u najbardziej giętkie wiązanie molekularne (wiązanie kowalencyjne C-C)
2. Moduł Younga ponad 1TPa (w porównaniu do 70 GPa dla Al, 700 GPa dla włókien węglowych)
3. Odporność na rozciąganie 45 GPa (najbardziej odporna stal pęka przy 2GPa)
4. Stosunek wytrzymałości do wagi 500 większy niż Al, podobnie dla stali i tytanu. Jeden rząd wielkości więcej niż dla grafitu / żywic epoxy
5. Maksymalne naprężenia ok. 10% większe niż dla znanych materiałów
6. Przewodnictwo cieplne ok. 3000 W/mK wzdłuż osi (i małe w poprzek)
7. Przewodność elektryczna 1.000.000 większa niż Cu!

http://www.ipt.arc.nasa.gov

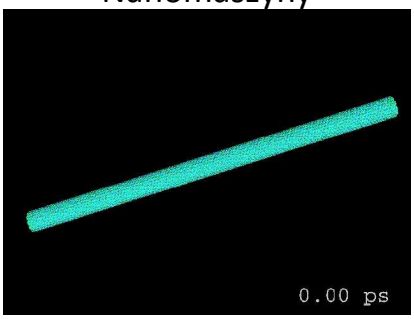
Nanomaszyny



Single – twist

http://www.ipt.arc.nasa.gov

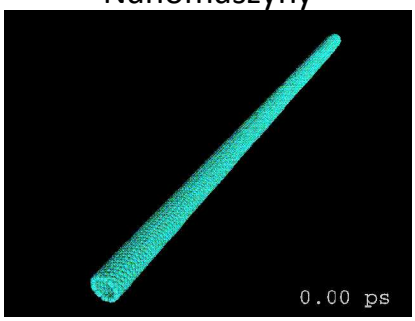
Nanomaszyny



Single – bend

http://www.ipt.arc.nasa.gov

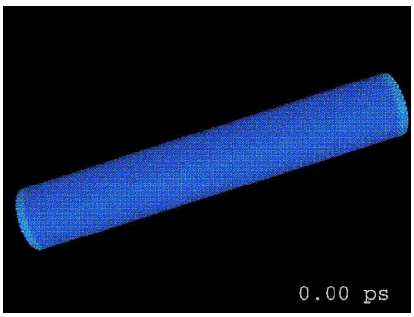
Nanomaszyny



Single – compress

http://www.ipt.arc.nasa.gov

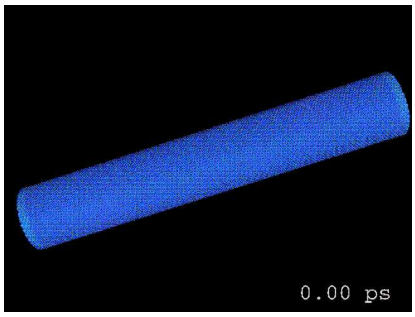
Nanomaszyny



Multi – twist

http://www.ipt.arc.nasa.gov

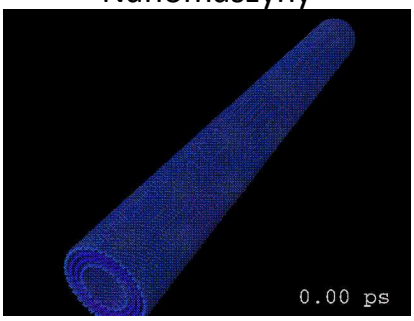
Nanomaszyny



Multi – bend

http://www.ipt.arc.nasa.gov

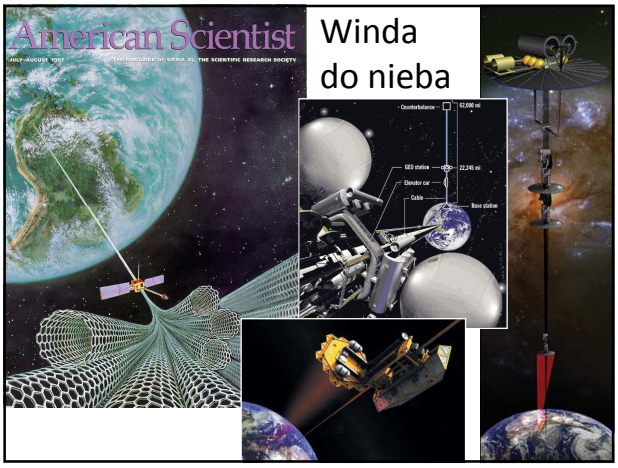
Nanomaszyny



Multi – compress

http://www.ipt.arc.nasa.gov

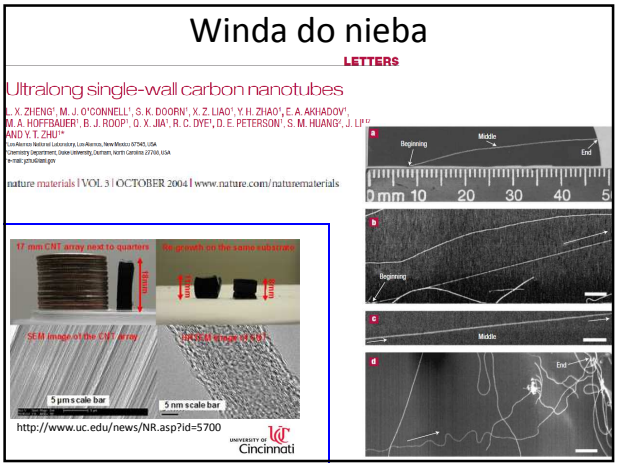
Winda do nieba



Winda do nieba

http://www.spaceelevator.com/

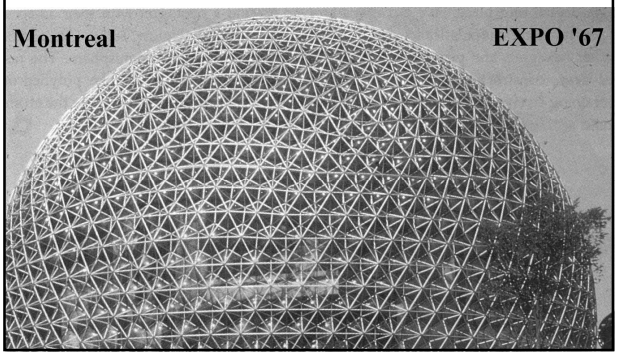
Winda do nieba

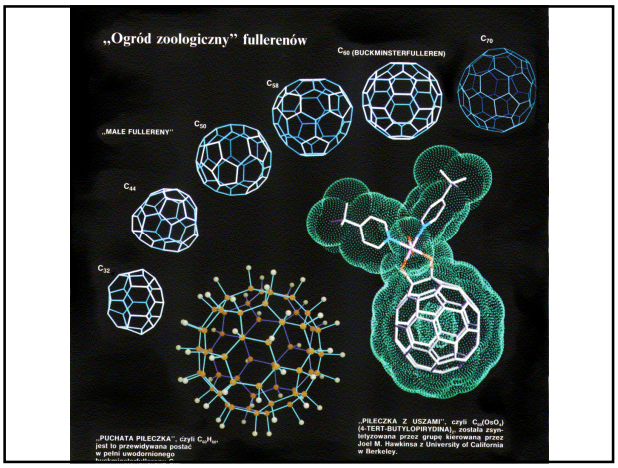


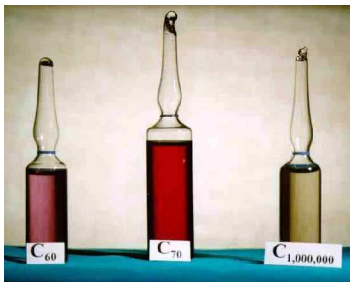
http://www.uc.edu/news/NR.asp?id=5700

Fullereny

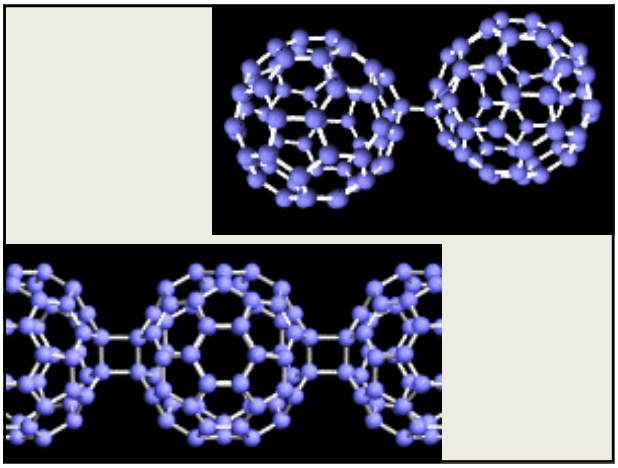
Buckminster Fuller pour un exposition en 1967 à Montréal



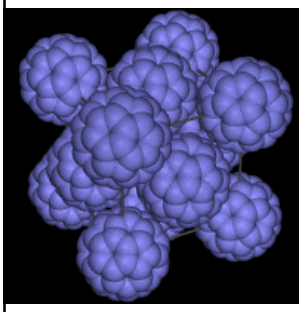


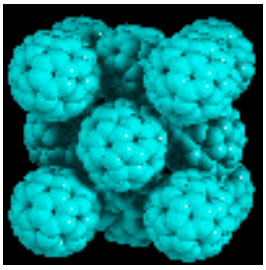


Roztwory w toluenie

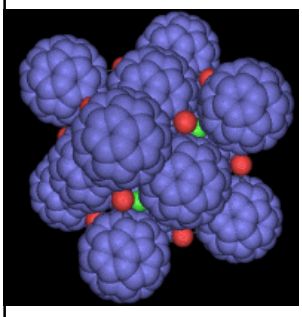


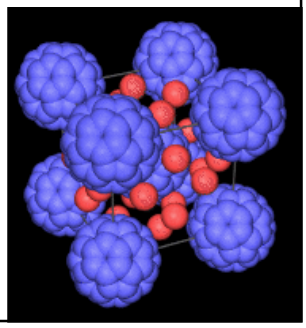
C_{60} kryształy fcc





C_{60} kryształy złożone





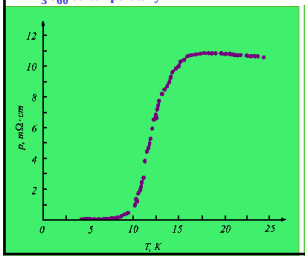
C_{60} kryształy złożone

Paweł Tomasz Pęczkowski

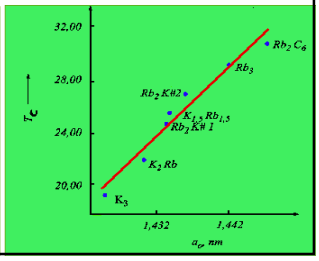
Nadprzewodnictwo K_3C_{60}

X.D. Xiang, J.G. Hou, et al. Nature 361, 54, 1993

Zależność oporu właściwego K_3C_{60} od temperatury

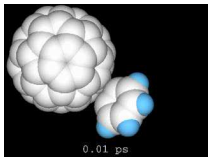


Zależność Tc od stałej sieci

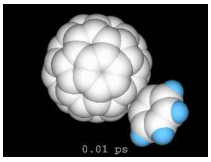


Nanomaszyny

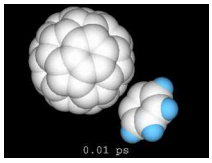
Benzen + C_{60}



Za wolno



Za szybko

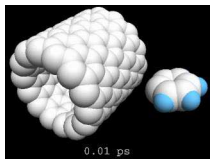


W sam raz

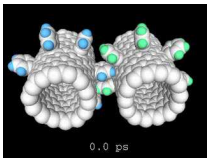
http://www.ipt.arc.nasa.gov

Nanomaszyny

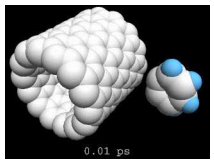
Benzen + CN



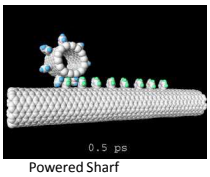
Za wolno



Gear Rotation in a Vacuum 200 rot/ns



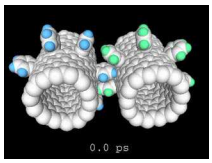
W sam raz



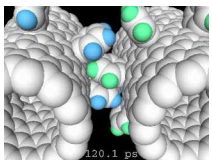
Powered Sharf

http://www.ipt.arc.nasa.gov

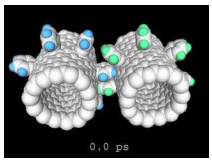
Nanomaszyny



Gear Rotation at RT 50/70/100 rot/ns



Too fast > 100 rot/ns

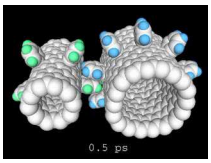


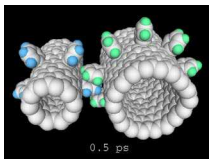
Gear Rotation at RT 50 rot/ns

http://www.ipt.arc.nasa.gov

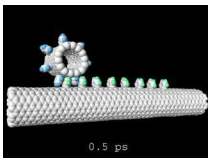
Nanomaszyny

Large Gear Drives Small Gear

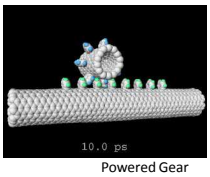




Gear and Shaft Operation



Powered Sharf

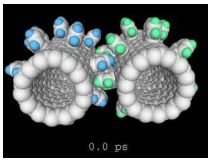


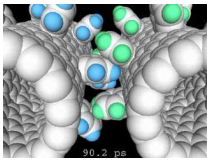
Powered Gear

http://www.ipt.arc.nasa.gov

Nanomaszyny

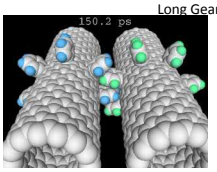
Rotation of Gears with Two Off-line Rows of Teeth



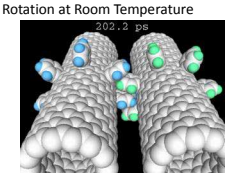


Zbyt szybko

Long Gear Rotation at Room Temperature



Startup



Rotating

http://www.ipt.arc.nasa.gov

VOLUME 69, NUMBER 6 PHYSICAL REVIEW LETTERS 10 AUGUST 1992

Negatively Curved Graphitic Sheet Model of Amorphous Carbon

S. J. Townsend,[a] T. J. Lenosky,[a] D. A. Muller,[a] C. S. Nichols,[b] and V. Elser[a]
Cornell University, Ithaca, New York 14853
(Received 9 April 1992)

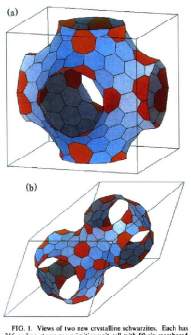


FIG. 1. Views of two new crystalline schwarzites. Each has 216 carbon atoms per primitive unit cell with 80 six-membered rings (blue) and 24 seven-membered rings (orange). The structure in (a) lies on a P minimal surface in a cubic cell 15.7 Å on a side. The structure in (b) lies on a D minimal surface in an fcc cell whose cubic lattice constant is 24.6 Å.

„plumber's nightmare"

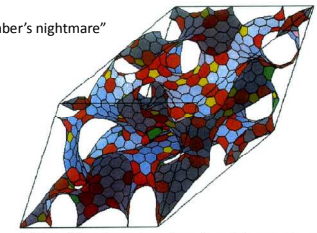


FIG. 2. View of a random schwarzite model on a surface of genus 12 per fcc supercell. The structure has 1248 carbons arranged into 38 five-membered rings (yellow), 394 six-membered rings (blue), 155 seven-membered rings (orange), 12 eight-membered rings (green), and 1 nine-sided ring (pink). Slower annealing produces a structure with many fewer five-membered rings. The cubic unit cell (4 times the volume of the fcc cell shown) is 42.9 Å on a side.

Szwarcyty

Modern Physics Letters B, Vol. 9, No. 22 (1995) 1461–1470
© World Scientific Publishing Company

IMAGE ANALYSIS OF A NEGATIVELY CURVED GRAPHITIC SHEET MODEL FOR AMORPHOUS CARBON

L. A. BURSILL AND LAURE N. BOURGEOIS
School of Physics, The University of Melbourne, Parkville, Vic. 3052 Australia

Received 4 September 1995

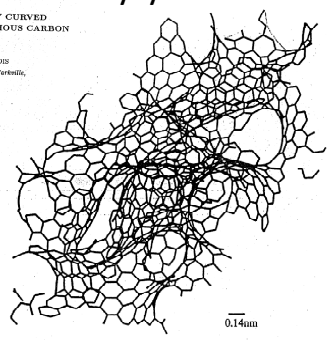


Fig. 2. Random schwartzite model of a surface of genus 12; the volume shown has the shape of a primitive f.c.c cell.

VOLUME 91, NUMBER 23 PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 5 DECEMBER 2003

Magnetism in All-Carbon Nanostructures with Negative Gaussian Curvature

Noejung Park,[1,2] Mina Yoon,[3] Savas Berber,[3] Jisoon Ihm,[4,2] Eiji Osawa,[5] and David Tománek[3,*]
[1]*Research Organization for Information Science and Technology, 2-2-54 Naka-Meguro, Meguro-ku, Tokyo 153-0061, Japan*
[2]*Center for Nanotube and Nanostructured Composites, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, Korea*
[3]*Department of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-2320, USA*
[4]*School of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*
[5]*NanoCarbon Research Institute Limited, Chosei-mura, Chosei-gun, Chiba 299-4395, Japan*

(Received 8 July 2003; published 5 December 2003)

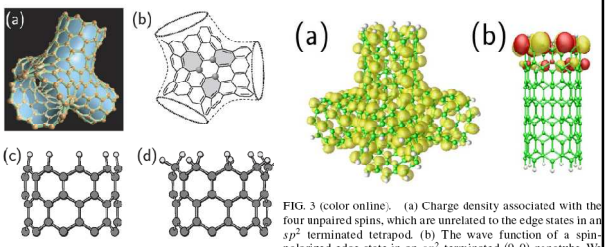


FIG. 3 (color online). (a) Charge density associated with the four unpaired spins, which are unrelated to the edge states in an sp^2 terminated tetrapod. (b) The wave function of a spin-polarized edge state in an sp^2 terminated (9, 0) nanotube. We use color shading to represent the phase of the wave function.

Cząsteczki

Cząsteczka benzenu

Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane" i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} e^{(2\pi i/6)kn} p_{z,n}$$

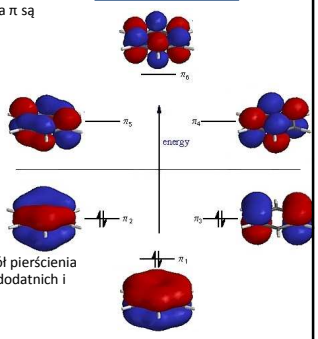
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k/6)$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych $2p_z$ daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

Funkcje te odpowiadają falom biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości *k*

Benzen



Cząsteczki

Cząsteczki polimerów

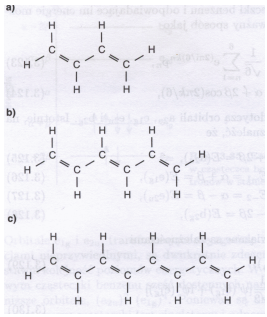
Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane" i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{(2\pi i/N)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k/N)$$

W polimerach sekwencje –C=C-C=C-C=C-... to także wiązania rezonansowe – elektrony są zdelokalizowane.

Polimery

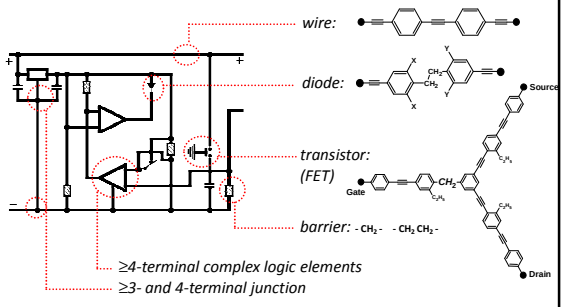


P. Kowalczyk

State-of-the-Art: Electronic Circuits

Kees Hummelen - University of Groningen

From macroscopic copper (~ 1 µm) to nanoscale electronics organic molecules (~0.3- 3 nm)



6

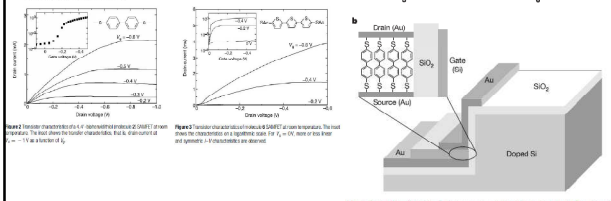
Jaszowiec 0606'05

Nanoprzełączniki

Self-assembled monolayer organic field-effect transistors

Jan Hendrik Schön, Hong Meng & Zhenan Bao

Bell Laboratories, Lucent Technologies, Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974, USA



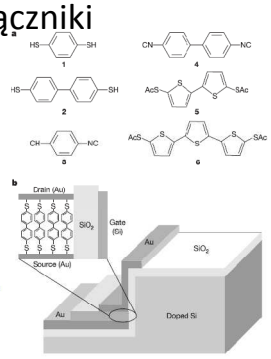


Figure 1 Structure of the investigated molecules and transistors. a, Molecular structure of the investigated materials; b, SAMFET structure: a highly doped Si-substrate is used as the gate electrode, a thermally grown SiO_2 layer acts as gate insulator, the gold source electrode is deposited by thermal evaporation, the active semiconducting material is a self-assembled monolayer (SAM) of one of the six molecules (1–6), and the drain contact is defined by shallow-angle shadow evaporation of gold. The active region of the device is magnified.

Nanoprzełączniki

REPORT OF THE INVESTIGATION COMMITTEE ON THE POSSIBILITY OF SCIENTIFIC MISCONDUCT IN THE WORK OF HENDRIK SCHÖN AND COAUTHORS

http://www.lucent.com/news_events/pdf/researchreview.pdf

September 2002

Self-assembled monolayer organic field-effect transistors

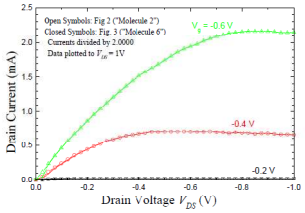
Jan Hendrik Schön, Hong Meng & Zhenan Bao

Nature **413**, 713–716 (2001); correction *Nature* **414**, 470 (2001).

This manuscript was, in part, the subject of an independent investigation[1] conducted at the behest of Bell Laboratories, Lucent Technologies. The independent committee reviewed concerns related to the validity of data associated with the device measurements described in the paper. As a result of the committee's findings, we are issuing a retraction of the paper. We note nevertheless that this paper may also contain some legitimate ideas and contributions. □

1. Beasley, M. R., Datta, S., Kogelnik, H., Kroemer, H. & Monroe, D. Report of the Investigation Committee on the Possibility of Scientific Misconduct in the Work of Hendrik Schön and Coauthors. (http://publish.aps.org/reports/) (doi:10.1103/aps.reports.lucent) (Lucent Technologies/American Physical Society, September 2002).

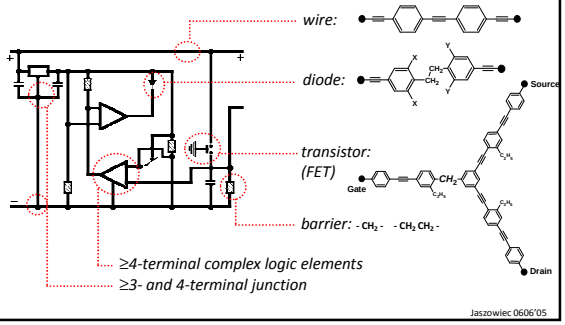
Figure 3. Original plotting data from Figure 1 and Figure 2 (extracted from an electronic draft), replotted to illustrate that the data present in both are exactly the same, after dividing the latter by 2. All but a few of the solid symbols are within the open symbols, and agree with each other to five significant figures, although they represent distinct data sets.



State-of-the-Art: Electronic Circuits

Kees Hummelen - University of Groningen

From macroscopic copper (~ 1 μm) to nanoscale electronics organic molecules (~0.3- 3 nm)



≥4-terminal complex logic elements

≥3- and 4-terminal junction

6

Jaszowiec 0606'05

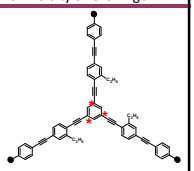
State-of-the-Art: Electronic Circuits

Kees Hummelen - University of Groningen

3-terminal junctions: 'Tour' wires[1]

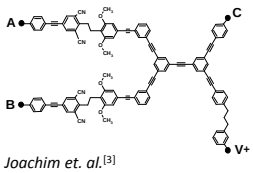
M.A. Ratner et. al.[2]

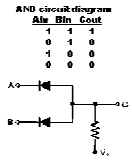
"...failure to measure transport when built on meta-positions..."



≥4-terminal: junctions ... no examples

logic elements, AND-gate:





C. Joachim et. al.[3]

"...molecules remain based on 3-branch molecules..."

7

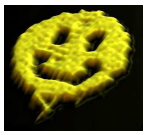
[1] *J.Am.Chem.Soc.*, 1998, 120, 8486. [2] *Ann. NY. Acad. Sci.*, 2002, 960, 153. [3] *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 367, 662.

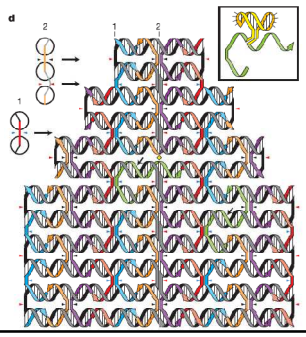
Nano i bio (DNA)

Vol 440|16 March 2006|doi:10.1038/nature04586 nature

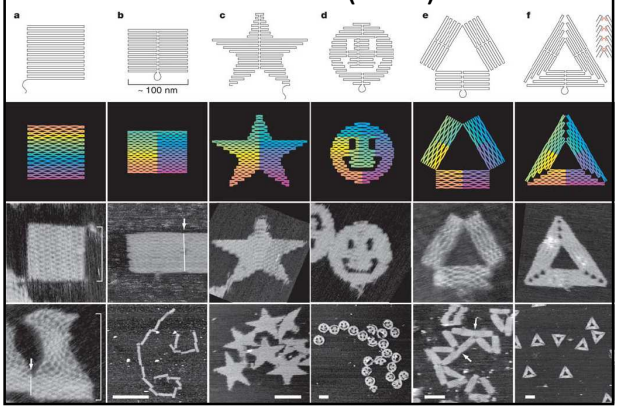
Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns

Paul W. K. Rothemund[1]

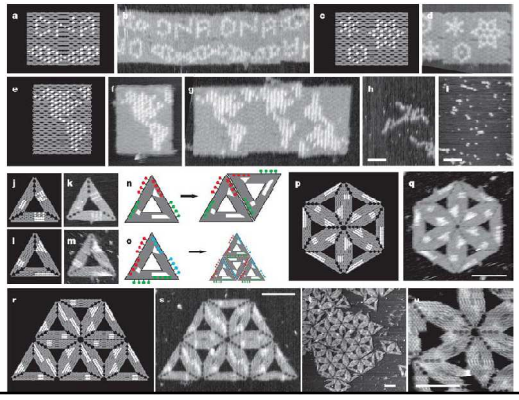




Nano i bio (DNA)



Nano i bio (DNA)



Nano i bio (DNA)

nature nanotechnology LETTERS
PUBLISHED ONLINE: 16 AUGUST 2009 | DOI: 10.1038/NNANO.2009.220

Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces

Ryan J. Kershner[1], Luisa D. Bozano[1], Christine M. Micheel[1], Albert M. Hung[1], Ann R. Fornof[1], Jennifer N. Cha[1], Charles T. Rettner[1], Marco Bersani[1], Jane Frommer[2], Paul W. K. Rothemund[2]* and Gregory M. Wallraff[1]*

[1]IBM Almaden Research Center, San Jose, California 95120, USA,

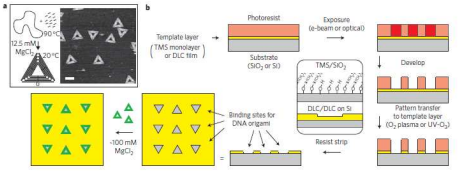


Figure 1 | The problem of random DNA nanostructure deposition and a lithographic scheme for addressing it. a, Synthetic scheme for DNA origami triangles (left) and atomic force microscopy height image (right) showing random deposition on mica. The triangles' edges are ~127 nm; scale bar, 100 nm. **b,** Fabrication of DNA origami binding sites. The inset highlights differentiation of the background and features (background/features) for the trimethylsilyl (TMS) monolayer and diamond-like carbon (DLC) films. Silanol groups occur in oxidized areas of the TMS monolayers. Features etched into the ~10-nm DLC template layer are 0.5–1.5 nm deep. No silicon is exposed; such surfaces have DLC features on a DLC background, and so we refer to them as 'DLC/DLC'.

Nano i bio (DNA)

nature nanotechnology LETTERS
PUBLISHED ONLINE: 16 AUGUST 2009 | DOI: 10.1038/NNANO.2009.220

Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces

Ryan J. Kershner[1], Luisa D. Bozano[1], Christine M. Micheel[1], Albert M. Hung[1], Ann R. Fornof[1], Jennifer N. Cha[1], Charles T. Rettner[1], Marco Bersani[1], Jane Frommer[2], Paul W. K. Rothemund[2]* and Gregory M. Wallraff[1]*

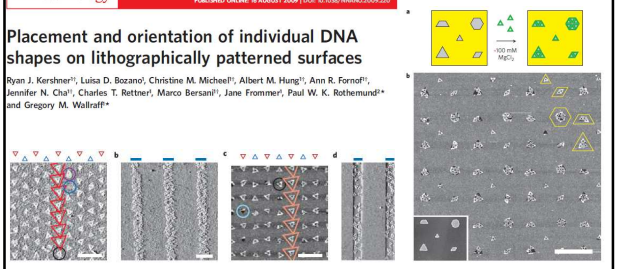
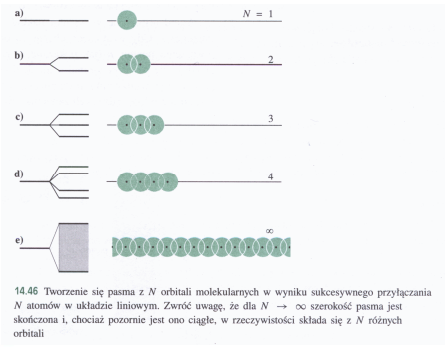


Figure 4 | Placement of triangles onto a variety of shapes. **a,** Scheme showing how one, two, three, four or six DNA triangles are expected to bind sites with the shape of a unit triangle, rhombus, trapezoid, double-sized triangle and hexagon. **b,** AFM of results on DLC/DLC unit triangle is ~120 nm. Yellow outlines highlight examples with well-oriented triangles. Inset: Scanning electron micrograph of Au/Cr islands on Si created by liftoff using a similar electron-beam pattern. These liftoff-generated patterns are used to calibrate the electron-beam dose (i) to optimize the sharpness of shapes and (ii) to ensure complete resist removal (if incomplete, islands do not adhere). Scale bar, 1 μm.

IBM Almaden Research Center, San Jose, California 95120, USA. [2]Department of Bioengineering, Computer Science, and Computation & Neural Systems, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA. *Present address: University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, USA. (R.J.K): The National Academies, Washington DC 20001, USA (C.M.M.); Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, California 92093, USA (A.M.H., J.N.C.); Center for Nanoscience, Ludwig-Maximilians Universität, 80799 Munich, Germany (A.R.F.); Dipartimento di Fisica, Università

Od cząsteczki do ciała stałego

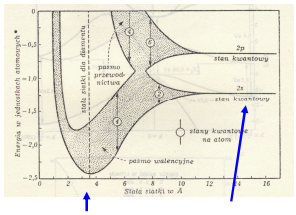


14.46 Tworzenie się pasma z N orbitali molekularnych w wyniku sukcesywnego przyłączania N atomów w układzie liniowym. Zwróć uwagę, że dla $N \rightarrow \infty$ szerokość pasma jest skończona i, chociaż pozornie jest ono ciągłe, w rzeczywistości składa się z N różnych orbitali

P. Atkins

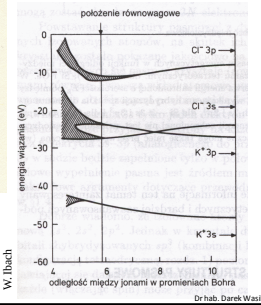
Czy dwa półprzewodniki dadzą cały przewodnik?

- Co to jest izolator, półprzewodnik, przewodnik?



Mała odległość między atomami *pasma*

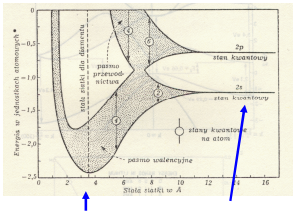
Duża odległość między atomami *poziomy*



Dr hab. Darek Wasik

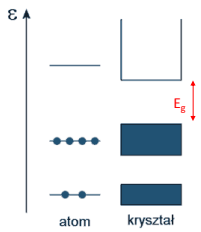
Czy dwa półprzewodniki dadzą cały przewodnik?

- Co to jest izolator, półprzewodnik, przewodnik?



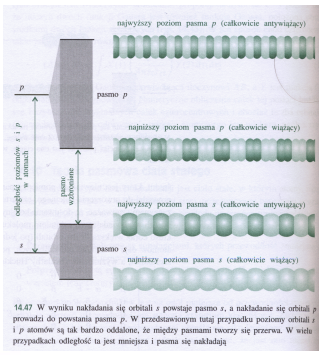
Mała odległość między atomami *pasma*

Duża odległość między atomami *poziomy*



Przerwa energetyczna
Energy gap

Od cząsteczki do ciała stałego



14.47 W wyniku nakładania się orbitali s powstaje pasmo s, a nakładanie się orbitali p prowadzi do powstania pasma p. W przedstawionym tutaj przypadku poziomy orbitali s i p atomów są tak bardzo oddalone, że między pasmami tworzy się przerwa. W wielu przypadkach odległość ta jest mniejsza i pasma się nakładają

P. Atkins