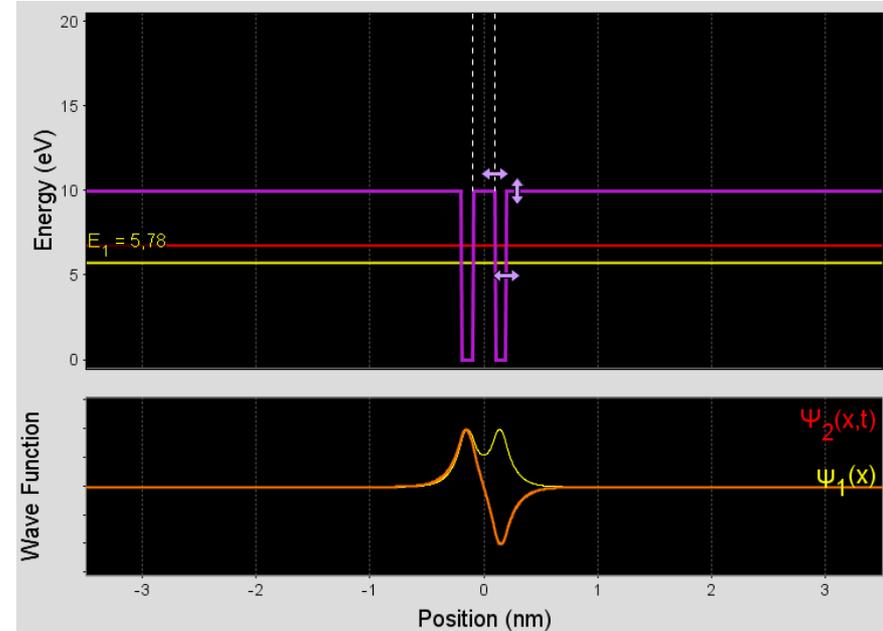
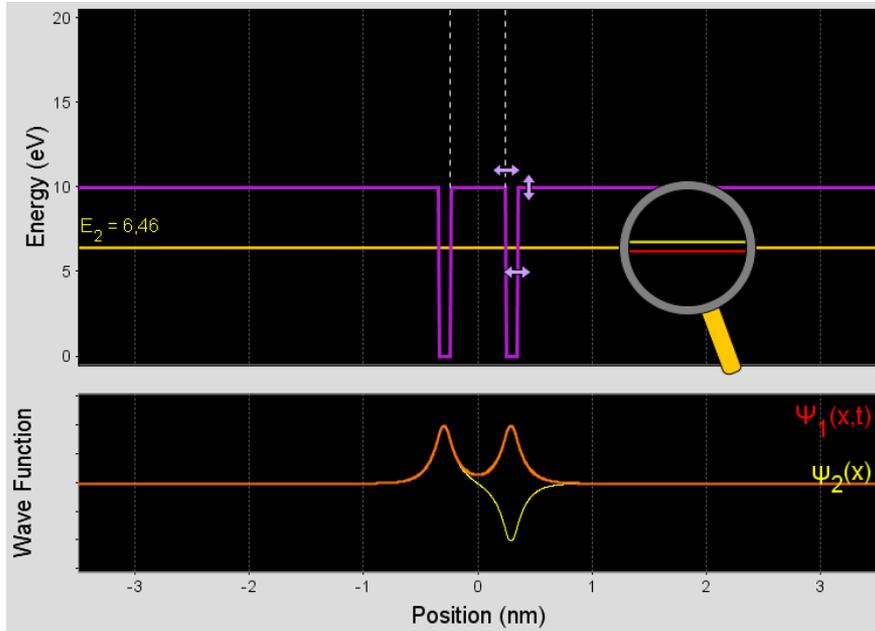


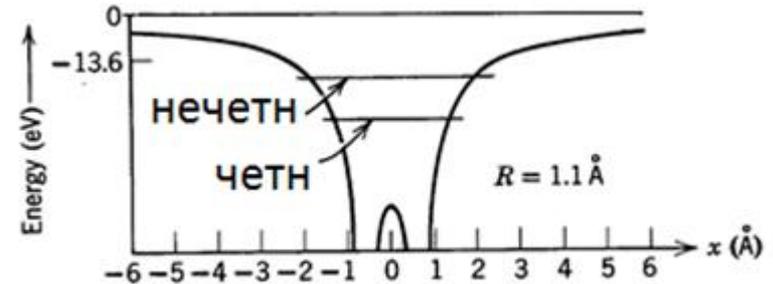
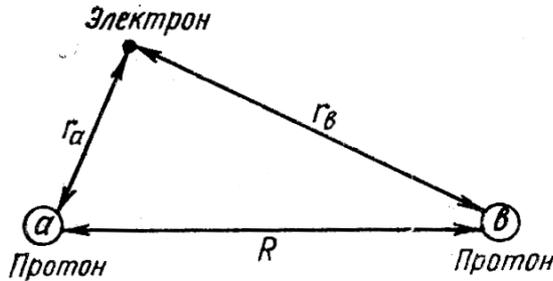
Модель молекулярного иона водорода H_2^+



<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/bound-states>

Для симметричного потенциала

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2 \Rightarrow \psi(x) = \pm\psi(-x)$$

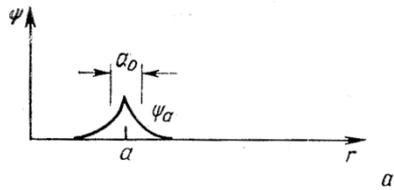


$$\psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_a) \pm \varphi_{1s}(\vec{r}_b) \}$$

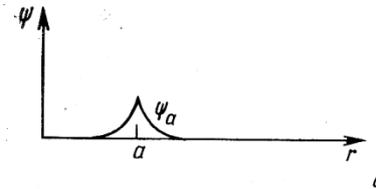
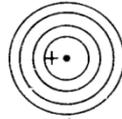
Волновые функции H_2^+

симметричная

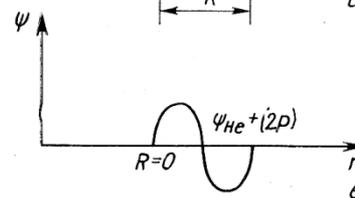
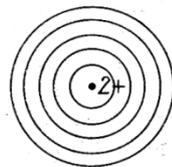
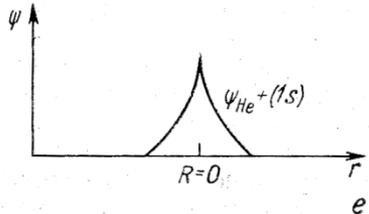
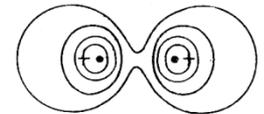
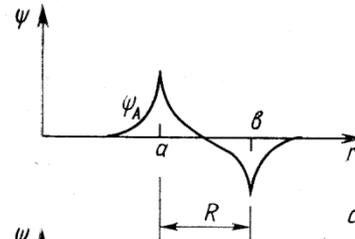
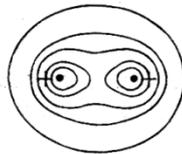
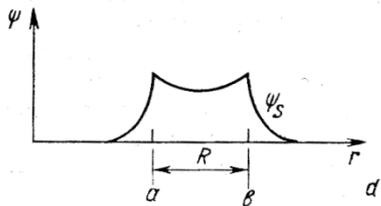
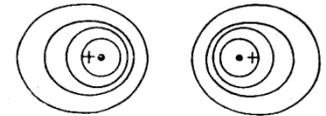
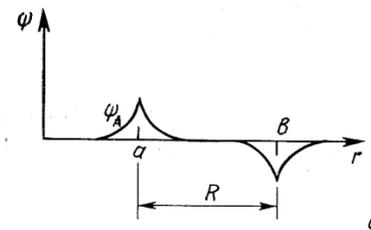
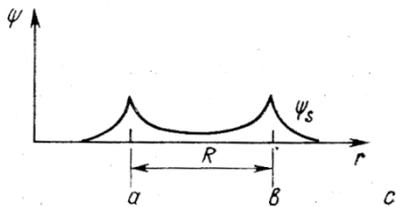
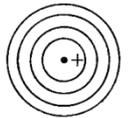
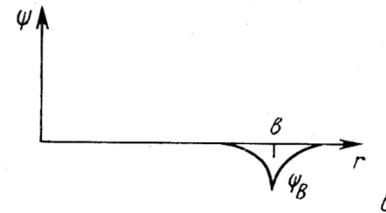
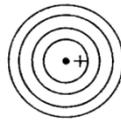
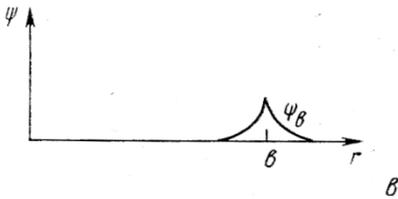
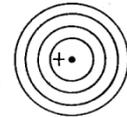
антисимметричная



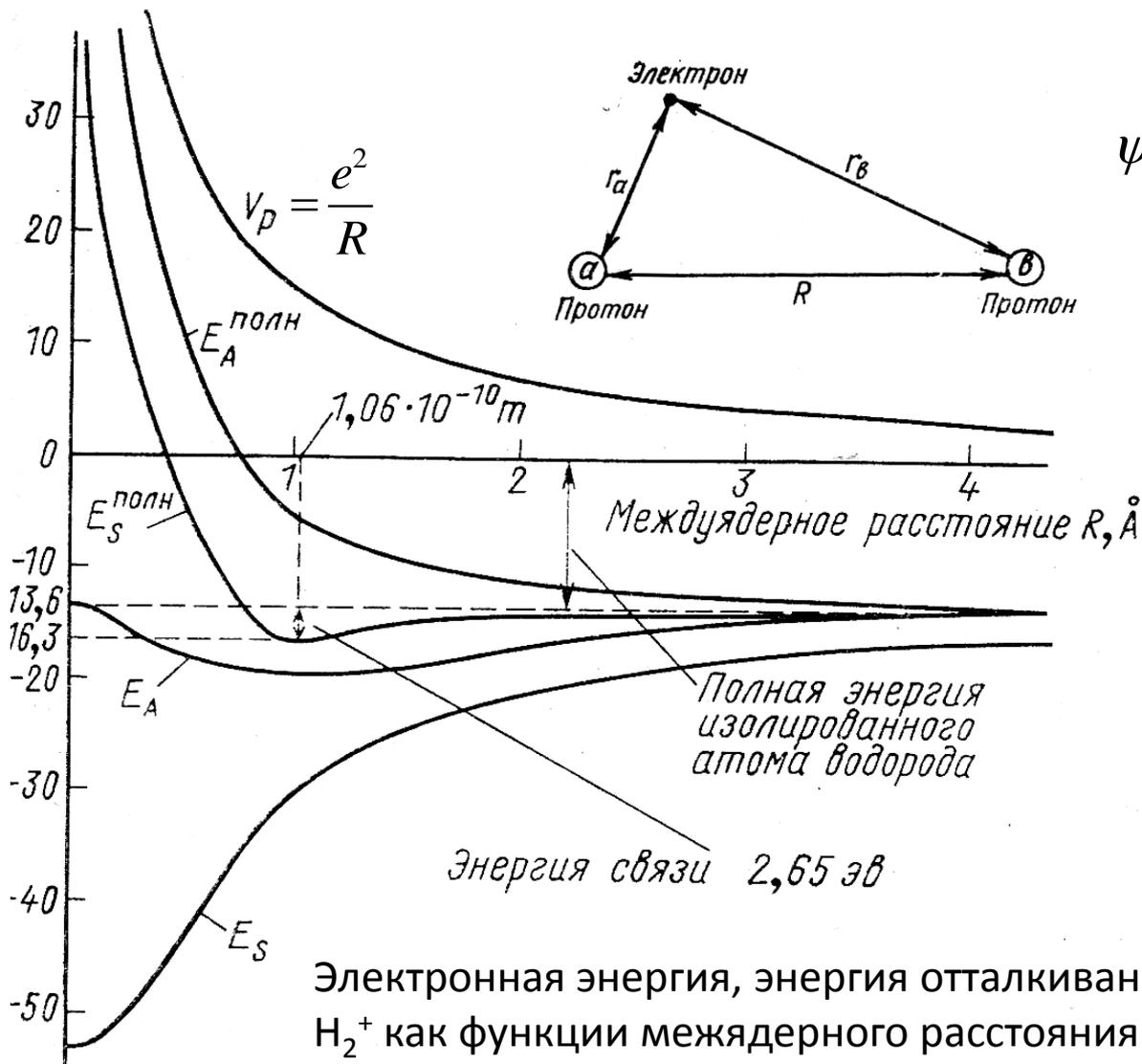
Топография электронной вероятности



Топография электронной вероятности



Энергии H_2^+ как функции меядерного расстояния R



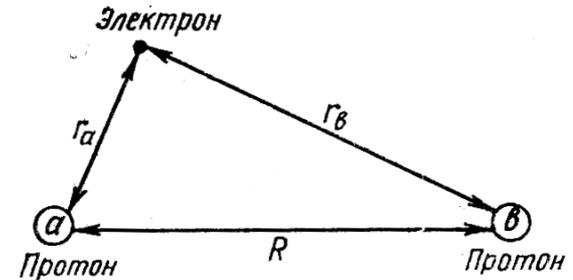
$$\psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_a) \pm \varphi_{1s}(\vec{r}_b) \}$$

Электронная энергия, энергия отталкивания протонов и полная энергия H_2^+ как функции меядерного расстояния R для симметричного и антисимметричного состояний. У антисимметричного состояния нет минимума полной энергии.

Молекулярный ион водорода H_2^+

$$\hat{H}(a, b) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e_M^2 \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right), \quad e_M^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\varphi(r_a, r_b) = \sum_{\alpha=a,b} c_\alpha u_\alpha; \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e_M^2}{r_\alpha} \right) u_\alpha = E_0 u_\alpha$$



$$\hat{H}(a, b) \sum_{\alpha=a,b} c_\alpha u_\alpha = E \sum_{\alpha=a,b} c_\alpha u_\alpha \rightarrow c_a \left(\Delta E - \frac{e_M^2}{r_b} \right) u_a + c_b \left(\Delta E - \frac{e_M^2}{r_a} \right) u_b = 0, \quad \Delta E \equiv E_0 - E$$

Умножая на u_a , u_b и интегрируя

интегралы

$$\begin{cases} (\Delta E + C)c_a + (\Delta ES + D)c_b = 0 \\ (\Delta ES + D)c_a + (\Delta E + C)c_b = 0 \end{cases} \text{ где}$$

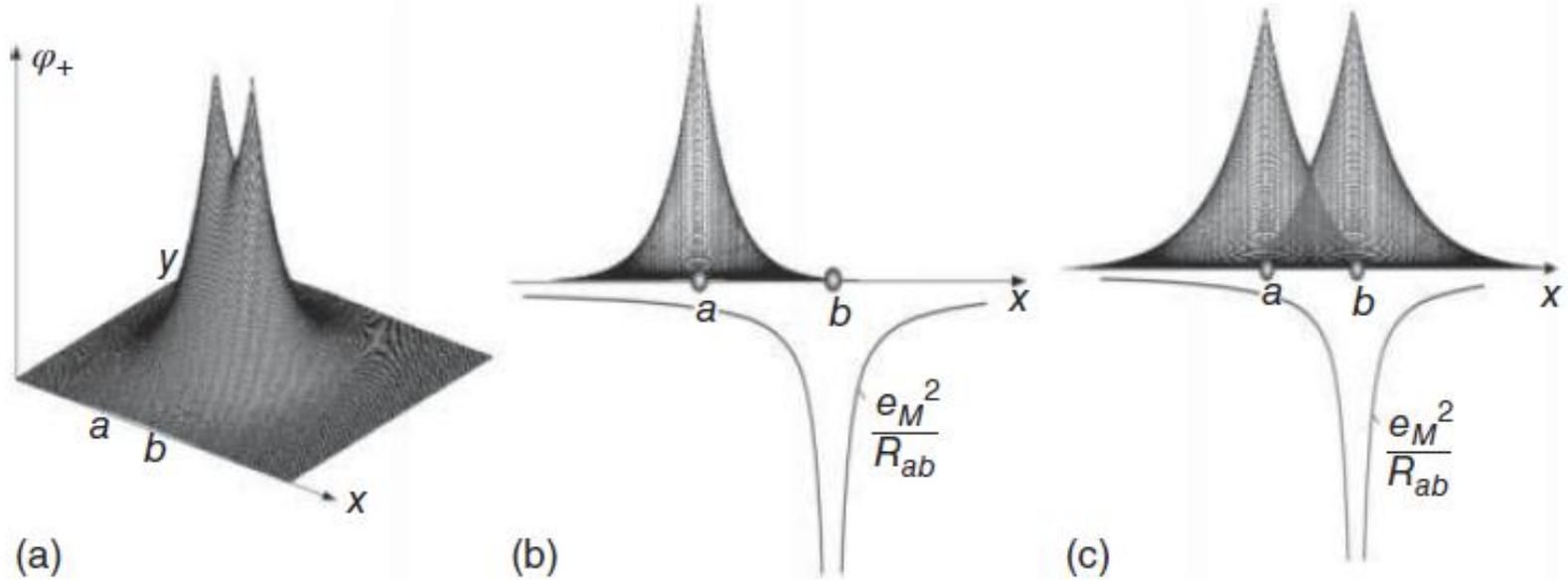
$$\begin{cases} S = \int dr u_a^*(r_a) u_b(r_b) \equiv \langle u_a | u_b \rangle \equiv \langle u_b | u_a \rangle & \text{- перекрытия} \\ C = \langle u_a | -\frac{e_M^2}{r_b} | u_a \rangle = \langle u_b | -\frac{e_M^2}{r_a} | u_b \rangle < 0 & \text{- кулоновский} \\ D = \langle u_a | -\frac{e_M^2}{r_a} | u_b \rangle = \langle u_b | -\frac{e_M^2}{r_b} | u_a \rangle < 0 & \text{- обменный} \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \Delta E + C & \Delta ES + D \\ \Delta ES + D & \Delta E + C \end{vmatrix} = 0$$

$$\Delta E_{\pm} \equiv E_0 - E = \frac{\pm D - C}{1 \mp S} \rightarrow c_b = \mp c_a \rightarrow \varphi_{\mp}(r_a, r_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a \mp u_b)$$

$$E_{\text{связи}} \equiv E_{\mp} - E_0 + \frac{e_M^2}{R} = \frac{C \mp D}{1 \mp S} + \frac{e_M^2}{R} < 0 \quad \text{если } \varphi_{+}(r_a, r_b)$$

Интегралы перекрытия, кулоновский и обменный



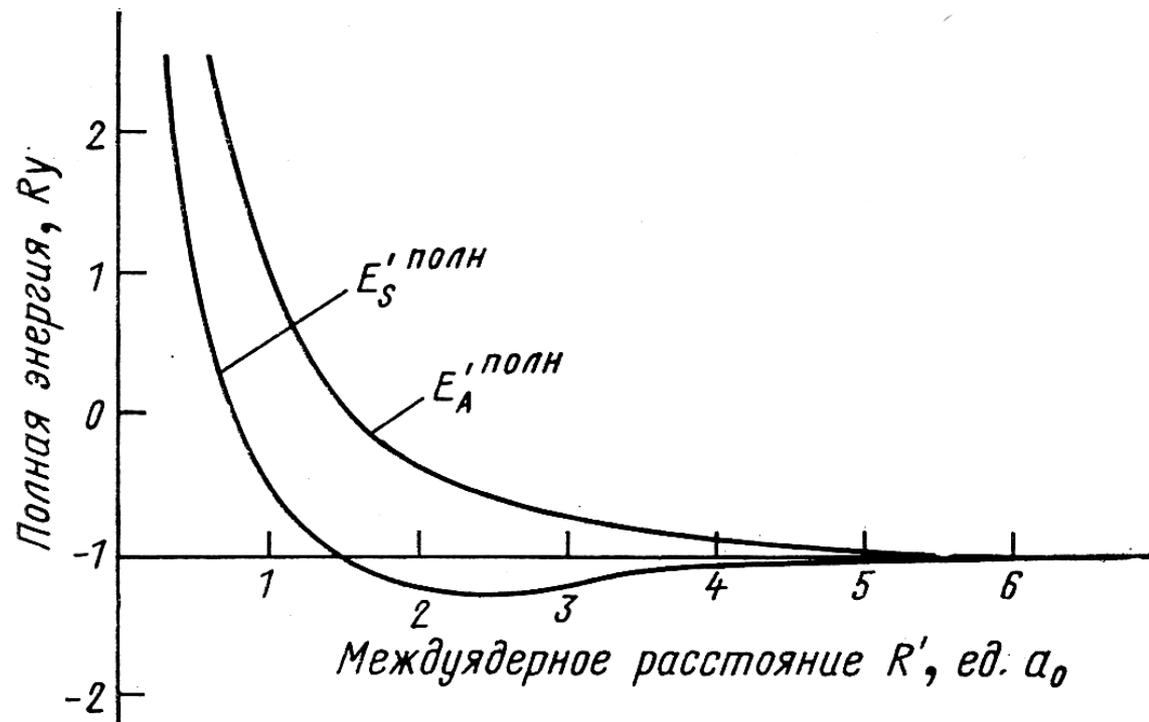
интегралы

(a) $S = \int dr u_a^*(r_a) u_b(r_b) \equiv \langle u_a | u_b \rangle \equiv \langle u_b | u_a \rangle$ - **перекрытия** (перекрытие волновых функций)

(b) $C = \langle u_a | -\frac{e_M^2}{r_b} | u_a \rangle = \langle u_b | -\frac{e_M^2}{r_a} | u_b \rangle < 0$ - **кулоновский** (взаимодействие электронной плотности **a** с протоном **b** (или плотности **b** с протоном **a**))

(c) $D = \langle u_a | -\frac{e_M^2}{r_a} | u_b \rangle = \langle u_b | -\frac{e_M^2}{r_b} | u_a \rangle < 0$ -- **обменный** (взаимодействие обменной плотности с протоном **b** (или **a**))

Энергия H_2^+ как функция меядерного расстояния R



Молекула водорода

$$\langle U \rangle = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \langle U_1(R) \rangle$$

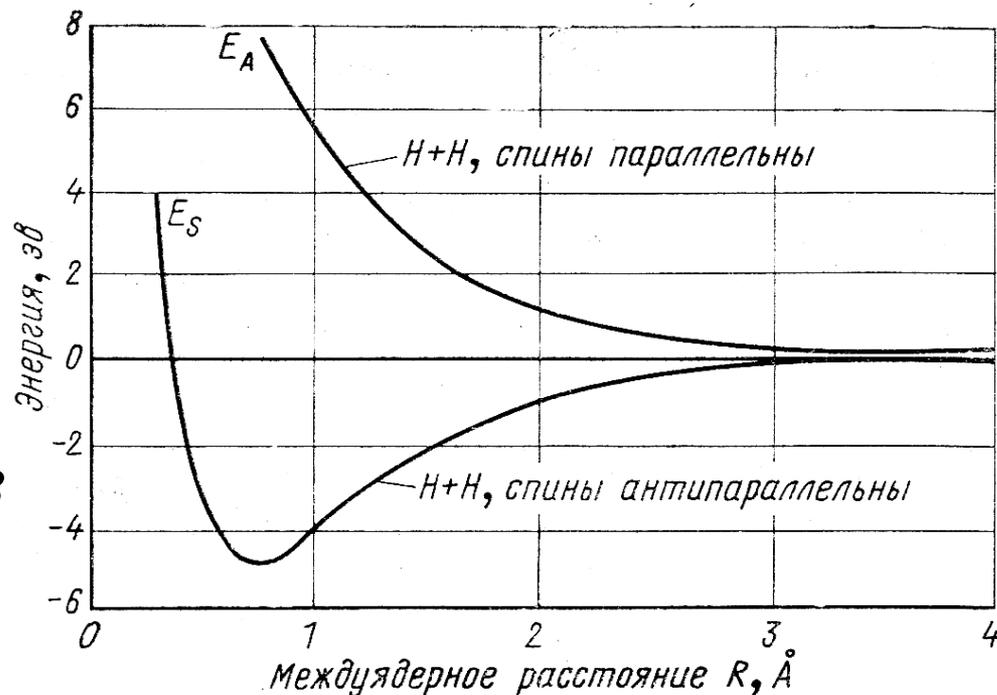
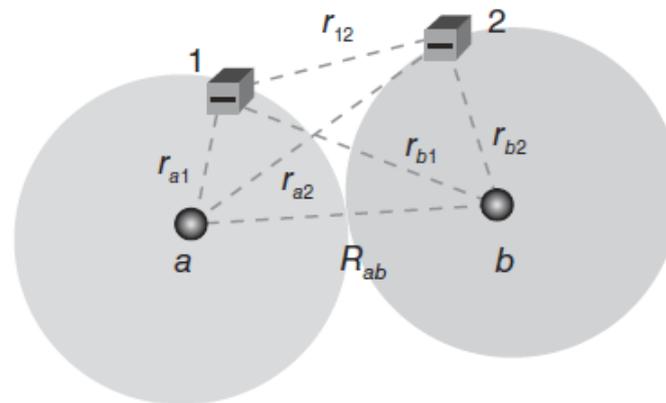
$$\hat{U}_1(R) = +\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$$

$$\langle U_1(R) \rangle = K \pm A$$

$$U_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K + A$$

$$U_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - A$$

$$E_{\text{связи}H_2} = 4.72 \text{ эВ} < 2E_{\text{связи}H_2^+} = 5.3 \text{ эВ}$$



Эта задача была решена в 1927 году В.Гайтлером и Ф.Лондоном методом теории возмущений.

Обменная энергия



Энергия взаимодействия электронов

$$\psi_{S,A}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_\alpha(r_1)\psi_\beta(r_2) \pm \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta(r_1) \}$$

$$U = \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\langle U \rangle = \int \psi^* U \psi dV_1 dV_2$$

$$\rho_\alpha(r_1) = -e |\psi_\alpha(r_1)|^2$$

$$\rho_\beta(r_2) = -e |\psi_\beta(r_2)|^2$$

Плотности заряда электронов

$$\rho_{\alpha\beta}(r_1) = -e \psi_\alpha^*(r_1) \psi_\beta(r_1)$$

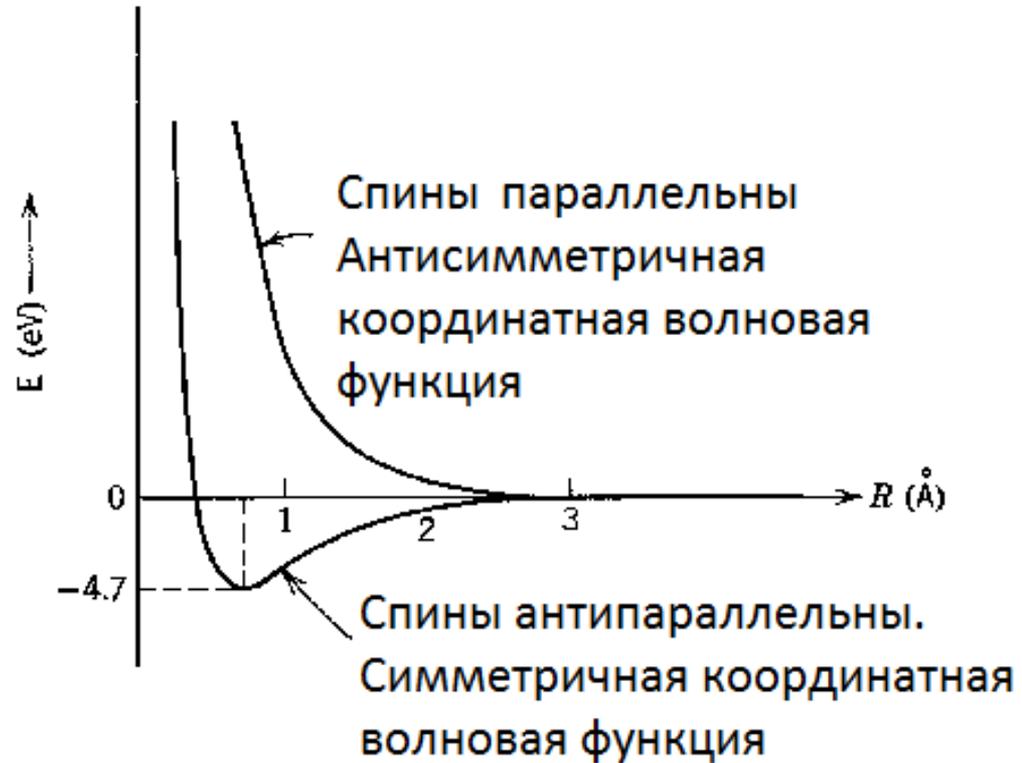
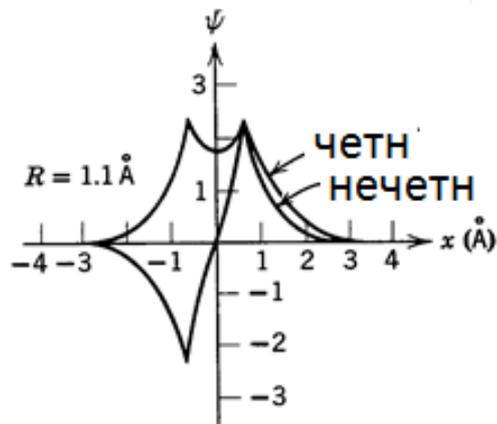
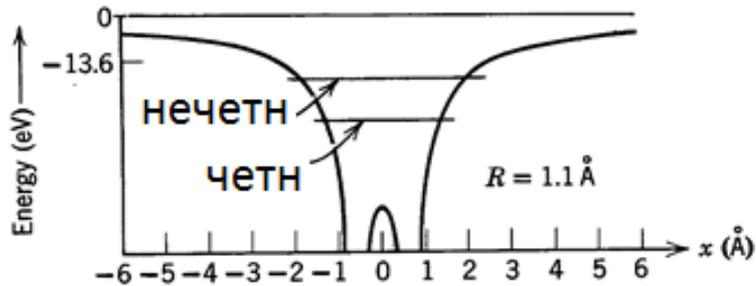
$$\rho_{\alpha\beta}(r_2) = -e \psi_\alpha(r_2) \psi_\beta^*(r_2)$$

Обменные плотности
заряда электронов

$$\langle U \rangle = \int \frac{\rho_\alpha(r_1)\rho_\beta(r_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \pm \int \frac{\rho_{\alpha\beta}(r_1)\rho_{\alpha\beta}^*(r_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 =$$

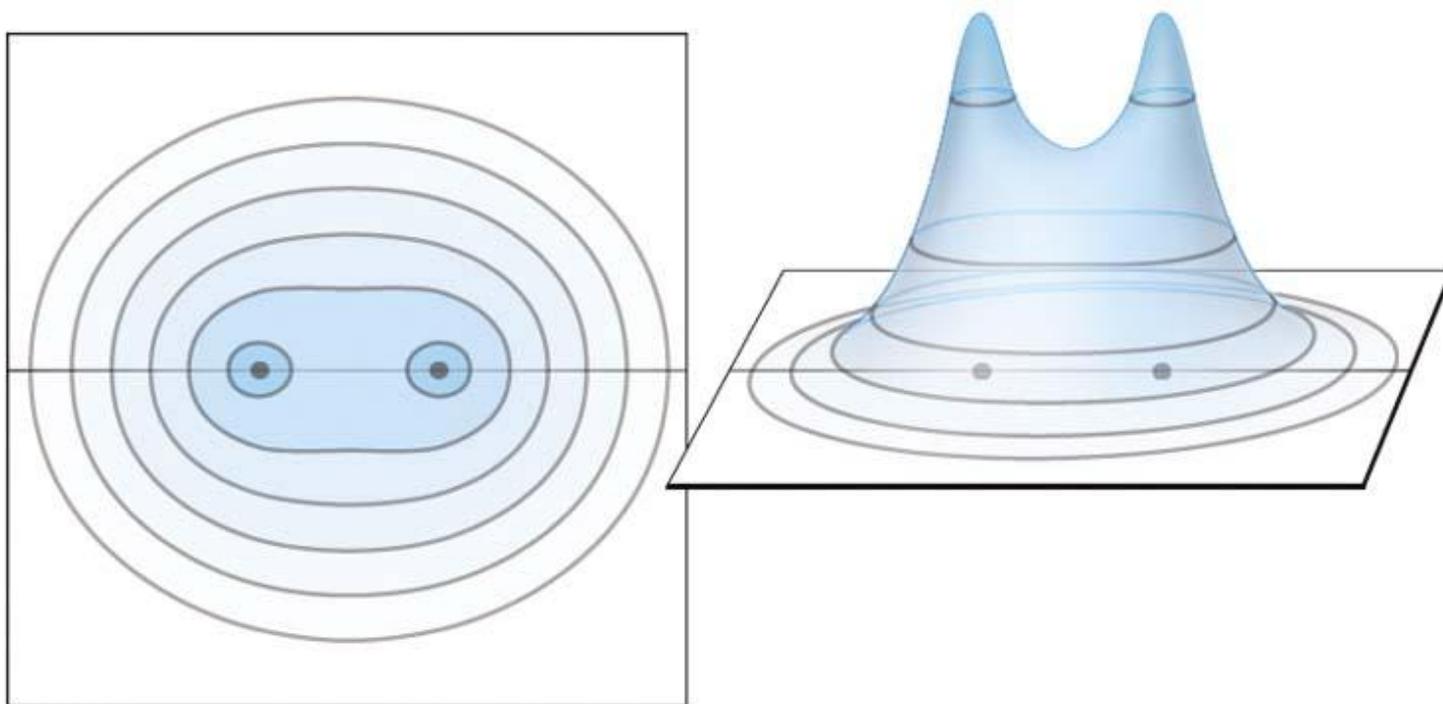
$= K \pm A$ K - кулоновская, A – обменная энергия

Образование молекулы водорода



Молекула образуется (имеется минимум энергии), для состояния с противоположными спинами.

Распределение электронной плотности H_2



Насыщение химических связей. Валентность.

Валентность химического элемента определяется числом неспаренных электронов на внешней оболочке атома и равна $2S$ - удвоенному спину атома.

Насыщение химических связей: если неспаренных электронов нет, то дальнейшее присоединение атомов уже невозможно.

Примеры:

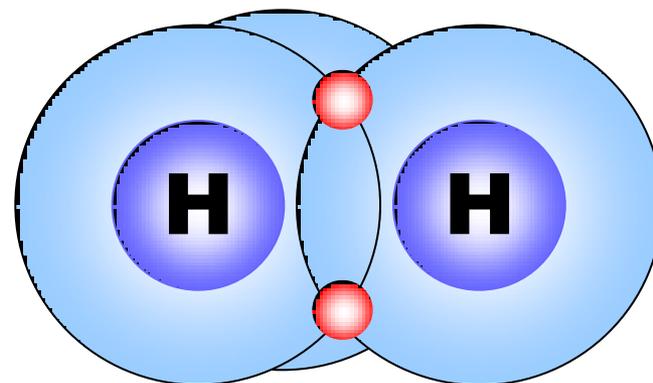
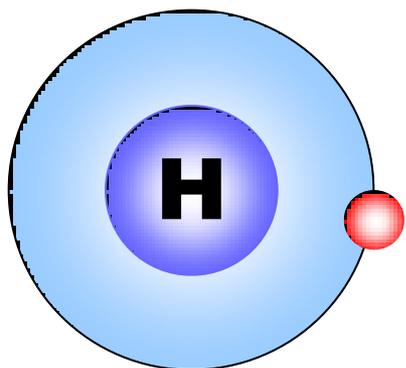
атом азота N $1s^2 2s^2 2p^3$ (валентность 3) - аммиак NH_3

атом кислорода O $1s^2 2s^2 2p^4$ (валентность 2) - вода H_2O

эксимерные молекулы: Xe в основном состоянии ($5p^6$) 1S_0 химически инертен.

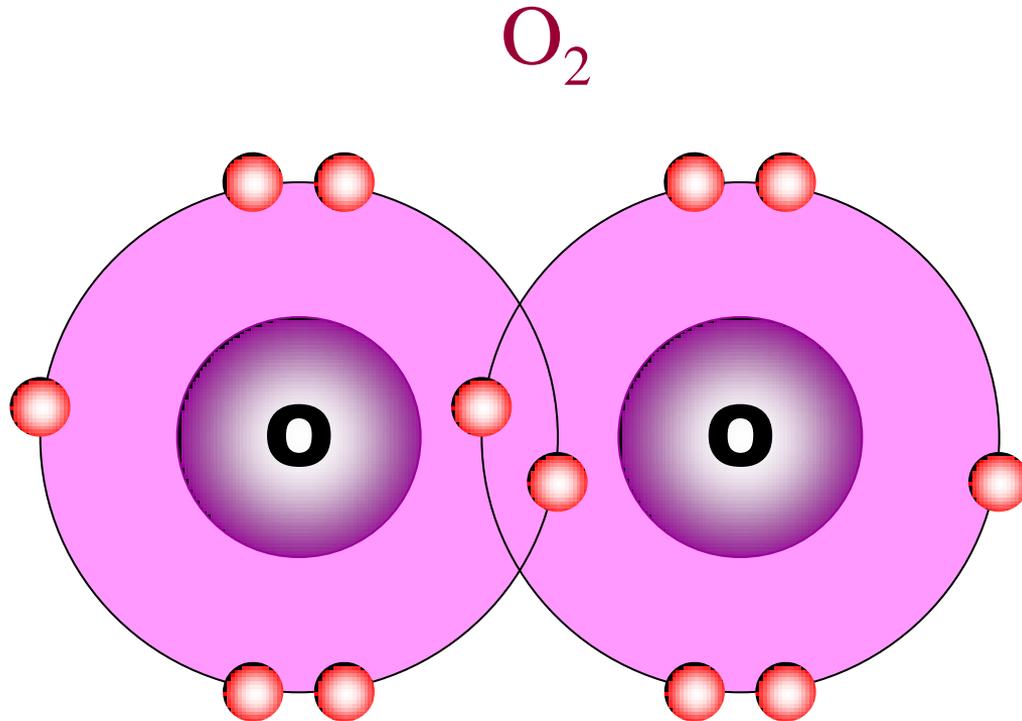
Однако, в возбужденных состояниях конфигурации $5p^5 6s$ атом Xe имеет два неспаренных электрона т.е. его валентность 1 или 2: XeF^* , XeF^*_2 .

Модель валентной связи



Два атома водорода перераспределяют свои единственные электроны за счет перекрытия волновых функций электронов.

Ковалентная связь. Молекула кислорода.



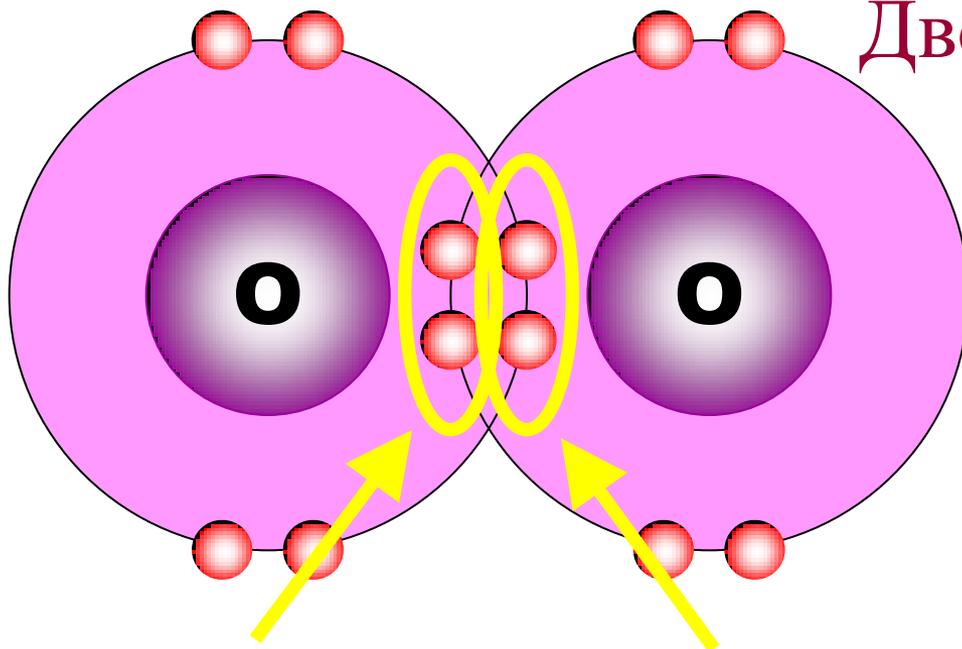
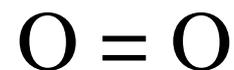
Атом кислорода имеет шесть электронов в оболочке.
Образуются две стабильные электронные пары.

Молекула
кислорода



Две связанные пары

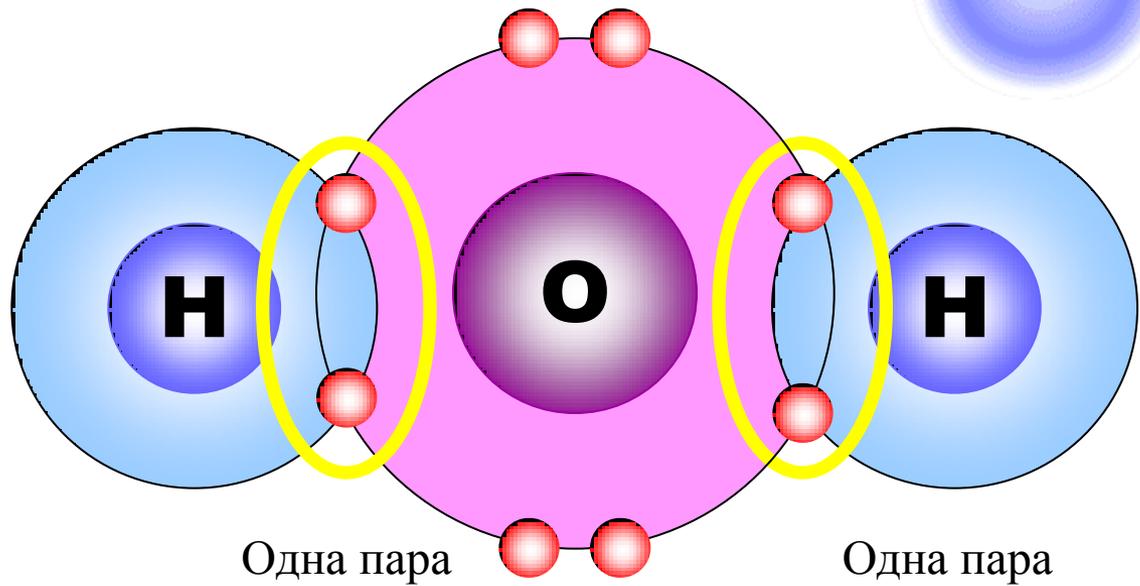
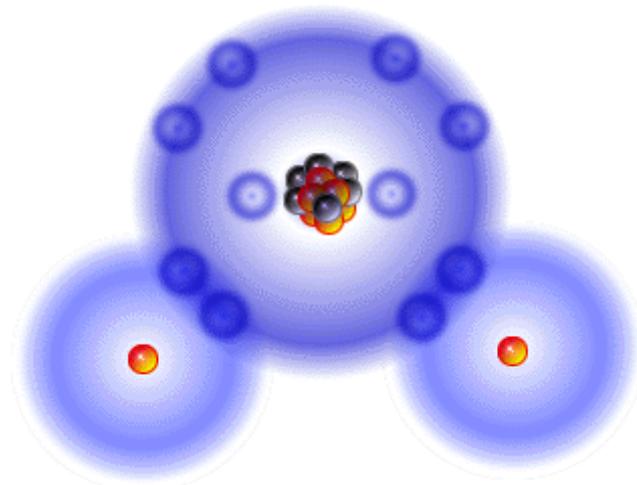
Двойная связь



Одна связанная
пара электронов

■ Одна связанная
пара электронов

Молекула воды

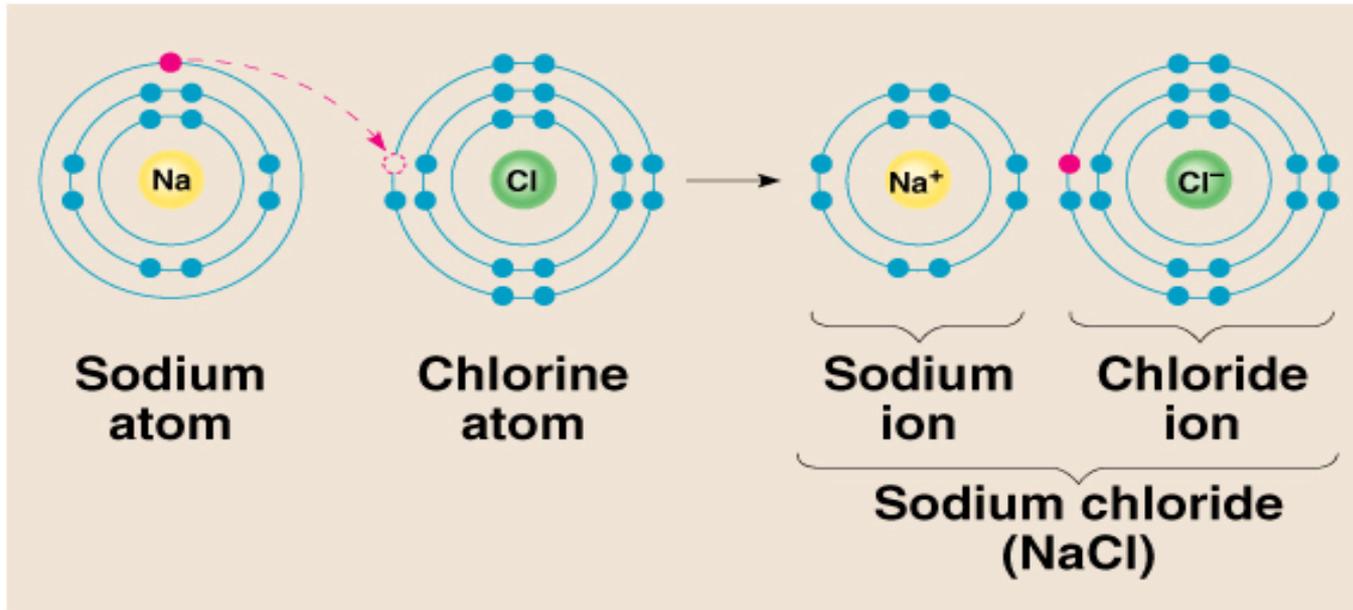


Одна пара
обобществленных
электронов

Одна пара
обобществленных
электронов

Образование молекул. Ионная связь.

Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении разноименно заряженных ионов, называется **ИОННОЙ СВЯЗЬЮ**.



1e

Na – 2, 8, 1



Cl – 2, 8, 7

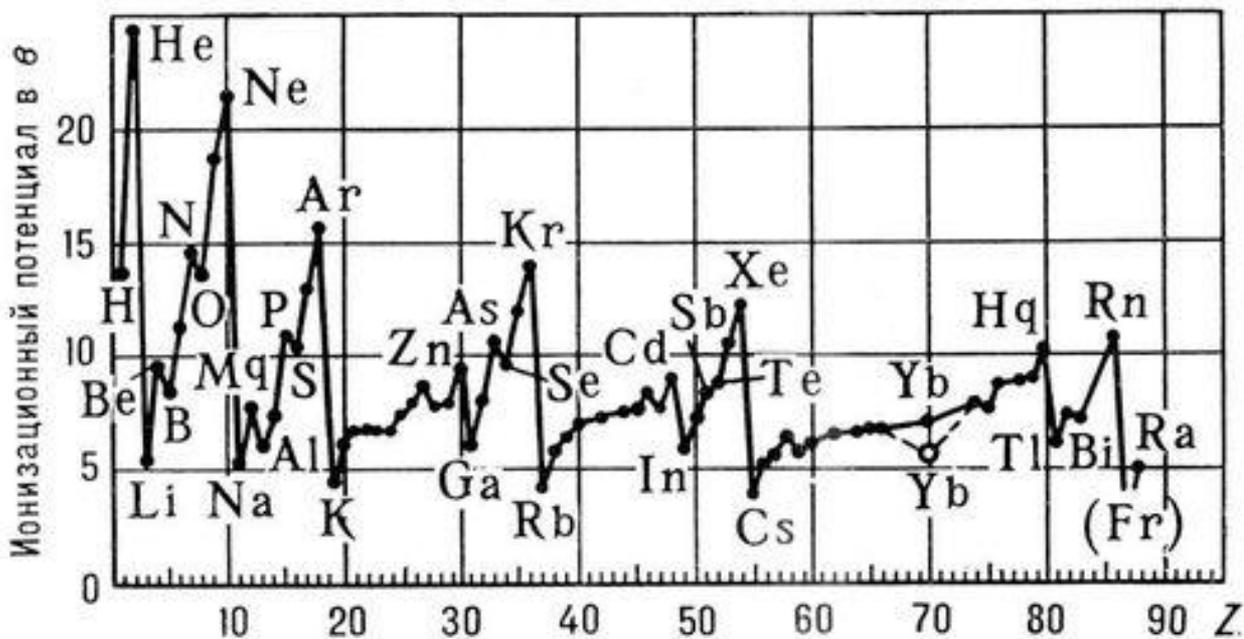
Na – 1e → Na⁺

Cl + 1e → Cl⁻

2, 8

2, 8, 8

Ионная связь



Ионизационные потенциалы атомов.

Энергия сродства к электрону для галогенов, эВ

Фтор	3.45
Хлор	3.61
Бром	3.36
Иод	3.06

Na Cl

$$IP_{Na} = 5.1 \text{ эВ}$$

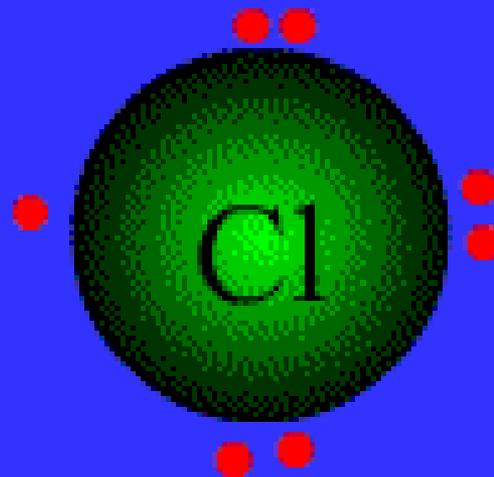


$$V(R = 4 \text{ \AA}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -3.6 \text{ эВ}$$

$$\infty \quad 4 \text{ \AA}$$



$$R_{\min} = 2.4 \text{ \AA} \quad U_{\min} = 4.2 \text{ эВ}$$



Основные типы молекулярных орбиталей двухатомных молекул

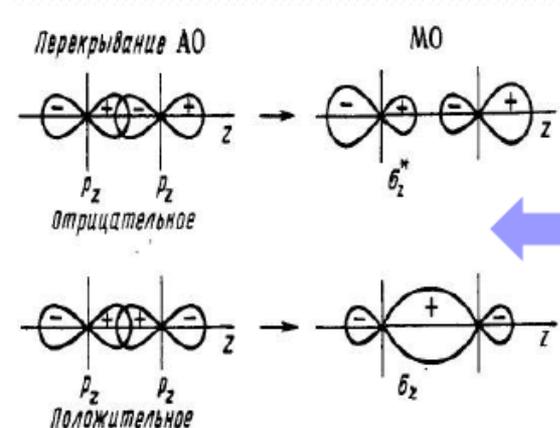
В двухатомной молекуле потенциал характеризуется аксиальной симметрией (ось Z совпадает с осью молекулы), поэтому:

$$[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0 \quad [\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0 \quad L_z = M_L \hbar, \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, \quad \Lambda \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \text{электронный терм}$$

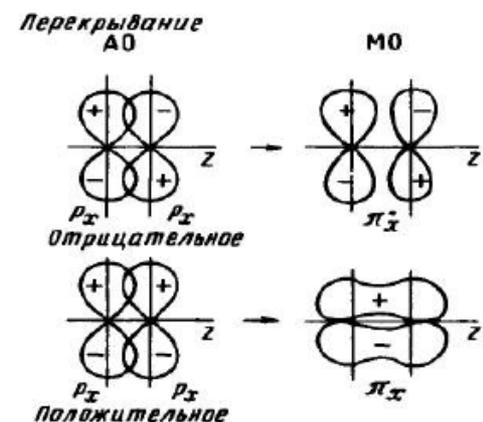
$$\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad {}^{2S+1}\Lambda \quad {}^1\Sigma, {}^3\Pi, {}^2\Delta$$

Возможные термы 2-х атомов H: $\Lambda = M_{L_1} + M_{L_2} = 0$ и $S = 0, 1 \rightarrow {}^1\Sigma$ и ${}^3\Sigma$



Схемы образования молекулярных орбиталей двухатомной гомоядерной молекулы:

- связывающей σ_z и разрыхляющей σ_z^*
- связывающей π_x (π_y) и разрыхляющей π_x^* (π_y^*)



Насыщение химических связей. Валентность.

Валентность химического элемента определяется числом неспаренных электронов на внешней оболочке атома и равна $2S$ - удвоенному спину атома.

Насыщение химических связей: если неспаренных электронов нет, то дальнейшее присоединение атомов уже невозможно.

Примеры:

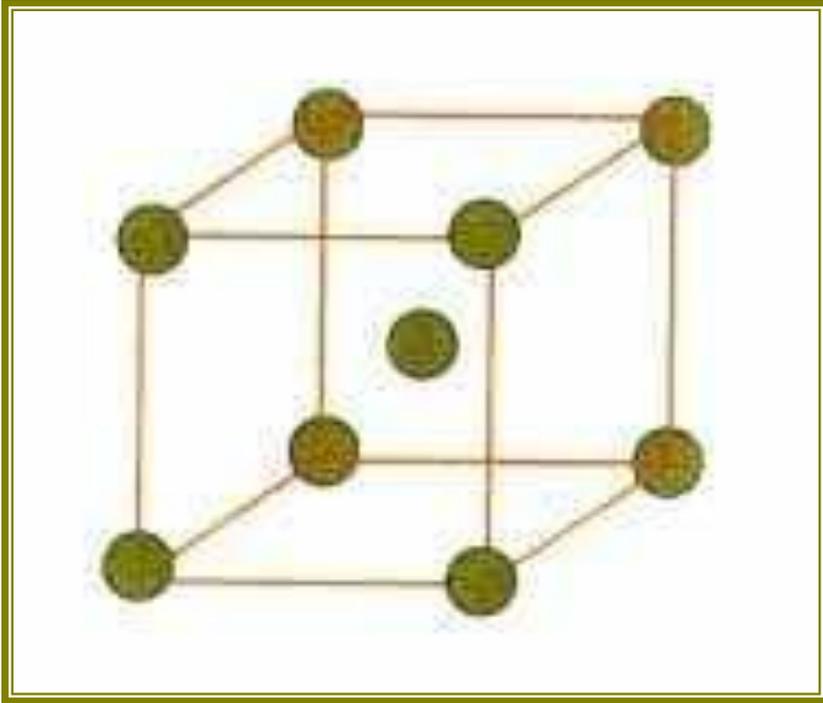
атом азота N $1s^2 2s^2 2p^3$ (валентность 3) - аммиак NH_3

атом кислорода O $1s^2 2s^2 2p^4$ (валентность 2) - вода H_2O

эксимерные молекулы: Xe в основном состоянии ($5p^6$) 1S_0 химически инертен.

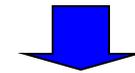
Однако, в возбужденных состояниях конфигурации $5p^5 6s$ атом Xe имеет два неспаренных электрона т.е. его валентность 1 или 2: XeF^* , XeF^*_2 .

Металлическая связь

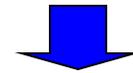


Строение
кристалла
металлического Na.

Атомы металла
превращаются в
ионы



Электроны
обобществляются –
«электронный газ»



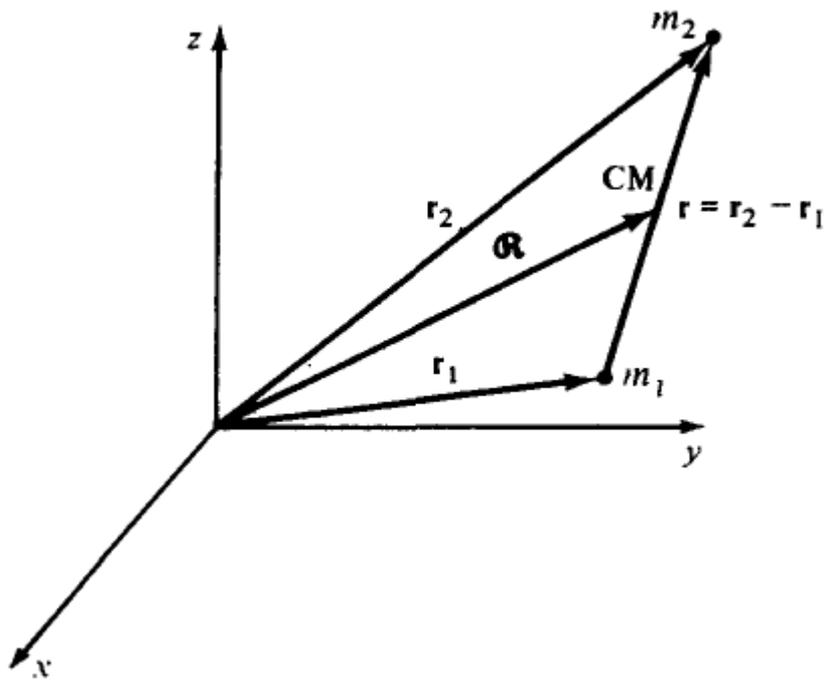
Электроны свободно
перемещаются по
кристаллу

Сравнение металлической связи с ионной и ковалентной

<i>Ковалентная связь</i>	<i>Металлическая связь</i>	<i>Ионная связь</i>
Образование связи за счет общих электронов	Образование связей одновременно между большим числом частиц	
Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связываемым атомам	Электроны, образующие связь, в равной мере принадлежат всем атомам	Взаимное притяжение между катионами и анионами
	Взаимное притяжение между катионами металлов и электронным газом	

Металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связи.

Задача движения двух тел



$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathcal{R}, \mathcal{P})$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathcal{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$$

$$\mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathcal{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$H = \frac{\mathcal{P}^2}{2M} + \left[\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \equiv H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2$$

Ядерная подсистема молекулы

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\phi^{(N)}(\vec{R})$$

$$E = E^{(vib)} + E^{(rot)}$$

$$E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v + 1/2) \quad \Omega = \sqrt{k/\mu} \text{ - частота колебаний молекулы.}$$

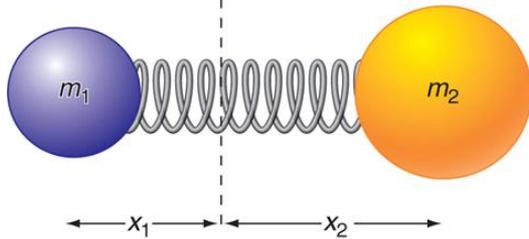
$$E^{(rot)} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J + 1) \quad I = \mu R_0^2 \quad B = \hbar^2/(2I)$$

$$R_0 \cong a_0 \text{ и } \hbar^2/(2ma_0^2) = Ry \quad E^{(rot)} \sim \frac{m}{\mu} Ry \quad E^{(vib)} \cong \hbar\Omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 k}{\mu}}$$

$$E^{(e)} \sim Ry \quad E^{(e)} : E^{(vib)} : E^{(rot)} = 1 : \sqrt{\frac{m}{\mu}} : \frac{m}{\mu} \quad m/\mu \sim 10^{-4} \rightarrow \begin{matrix} \hbar\Omega \sim 0.1 \text{ эВ} \\ B \sim 10^{-3} \text{ эВ} \end{matrix}$$

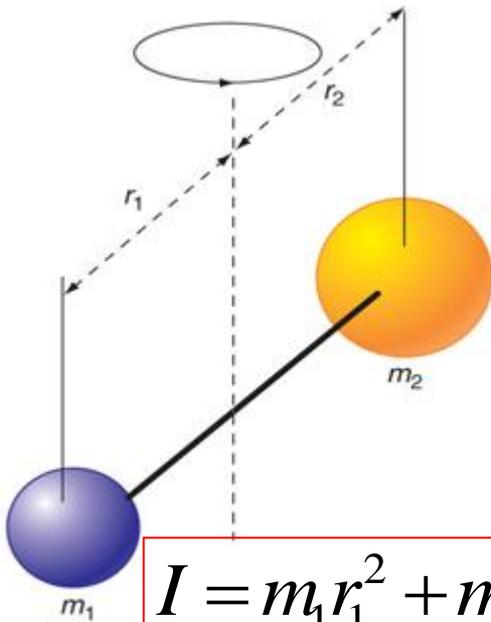
Двухатомные молекулы

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

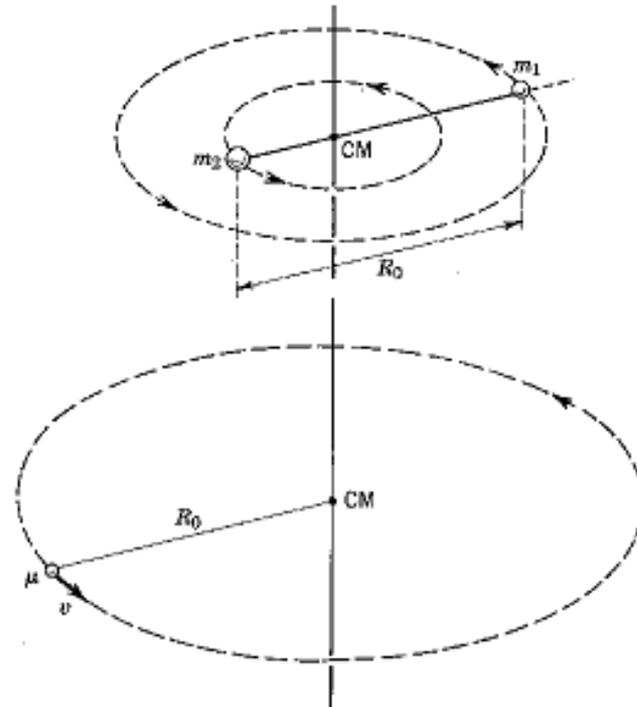


$$H = \frac{p^2}{2M} + \left[\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \equiv H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}}$$

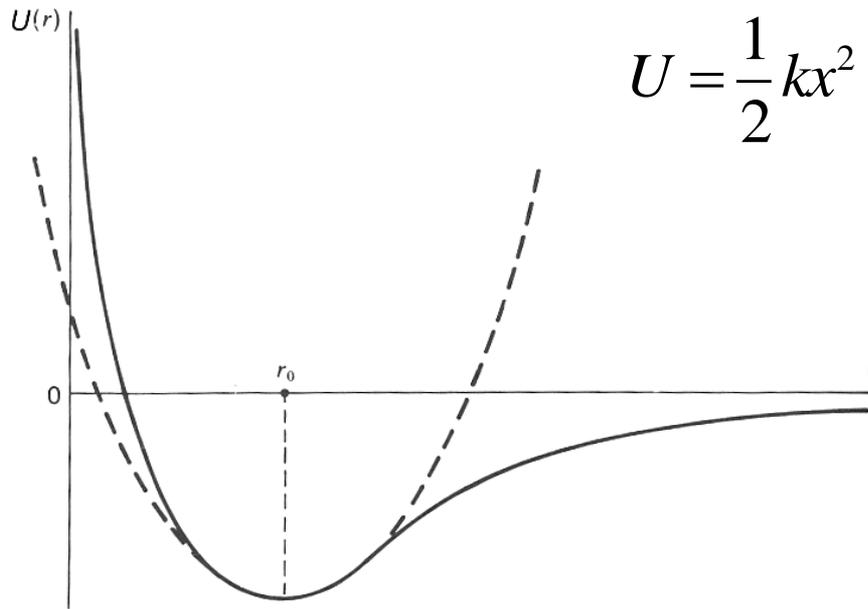
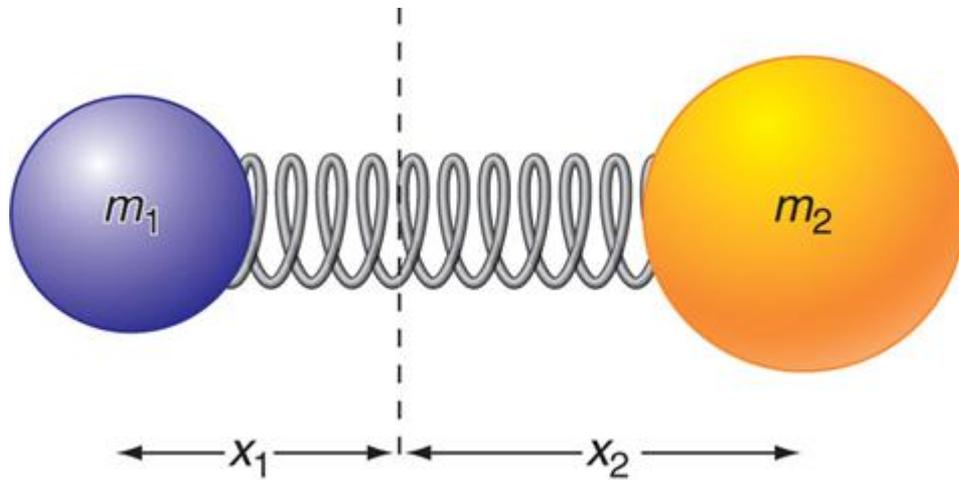
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2$$



$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$$



Колебательный спектр молекулы



$$E_n = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

V – колебательное квантовое число

Правило отбора

$$\Delta V = \pm 1$$

$$V^{(eff)}(R) = D[1 - \exp(-\alpha(R - R_0))]^2$$

Потенциал Морзе

Потенциал Морзе

Гармоническое приближение

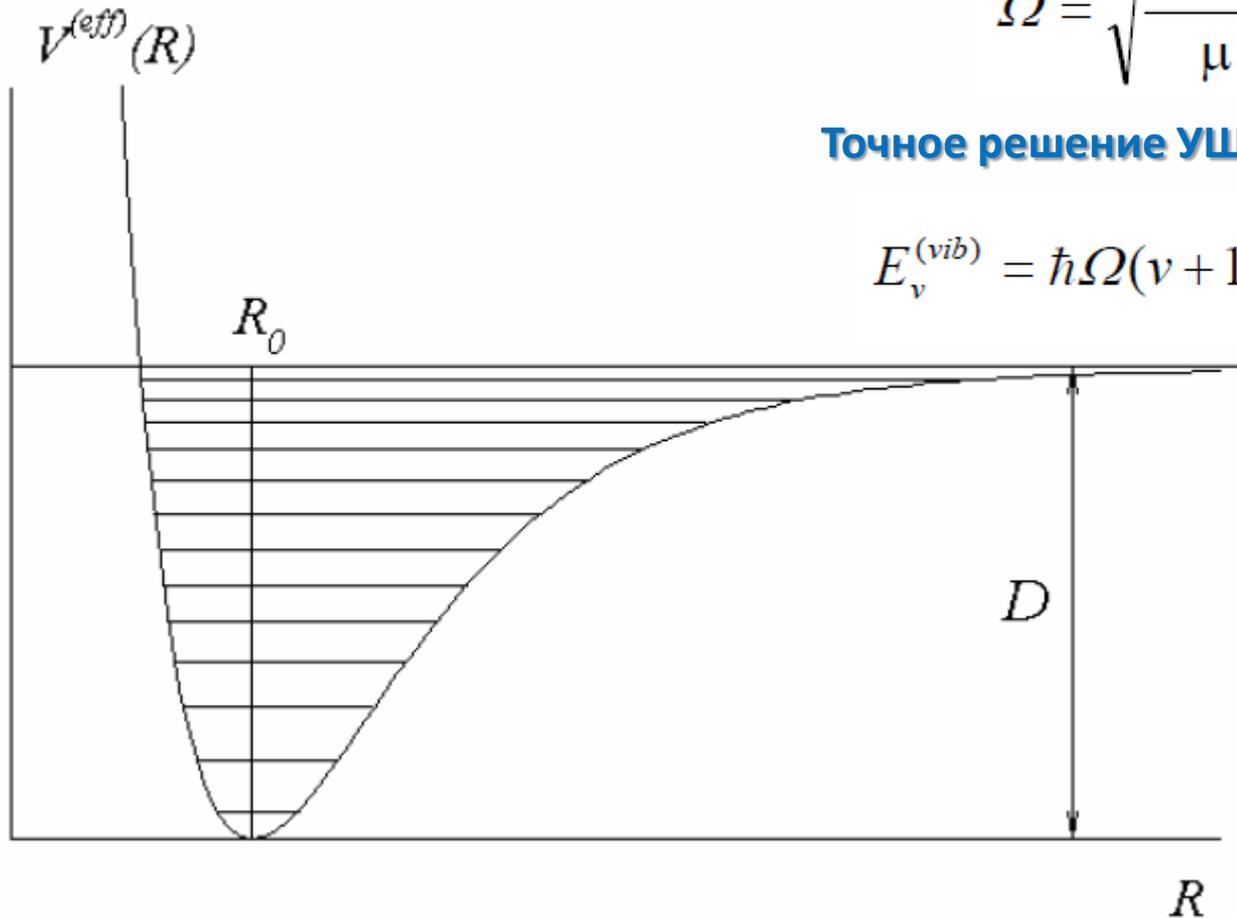
$$V^{(eff)}(R) = D[1 - \exp(-\alpha(R - R_0))]^2$$

$$V^{(eff)}(R) = D\alpha^2(R - R_0)^2$$

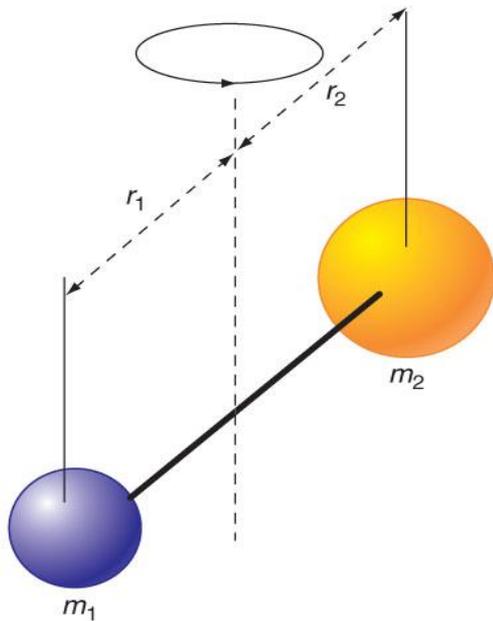
$$\Omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}}$$

Точное решение УШ с потенциалом Морзе:

$$E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v + 1/2) - \frac{(\hbar\Omega)^2}{4D}(v + 1/2)^2$$



Вращательный спектр молекулы



Момент инерции: $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$

$$\hat{E}_{rot} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$J = 0, 1, 2, \dots$ Вращательное квантовое число

$$E_4 = \frac{10\hbar^2}{I} \quad J=4$$

$$E_3 = \frac{6\hbar^2}{I} \quad J=3$$

$$E_2 = \frac{3\hbar^2}{I} \quad J=2$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{I} \quad J=1$$

$$E_J = 0 \quad J=0$$

Вращательная энергия

Правило отбора $\Delta J = \pm 1 \Rightarrow \Delta E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) = \hbar\omega_1 (J+1)$

Колебательно - вращательный спектр HCl

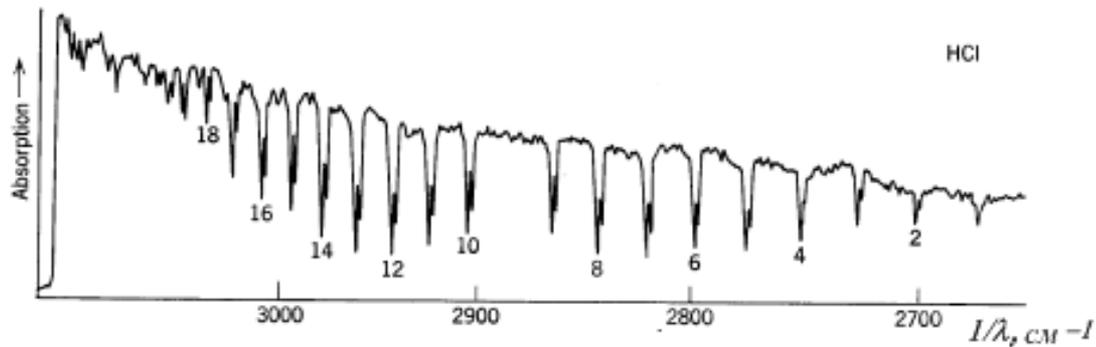
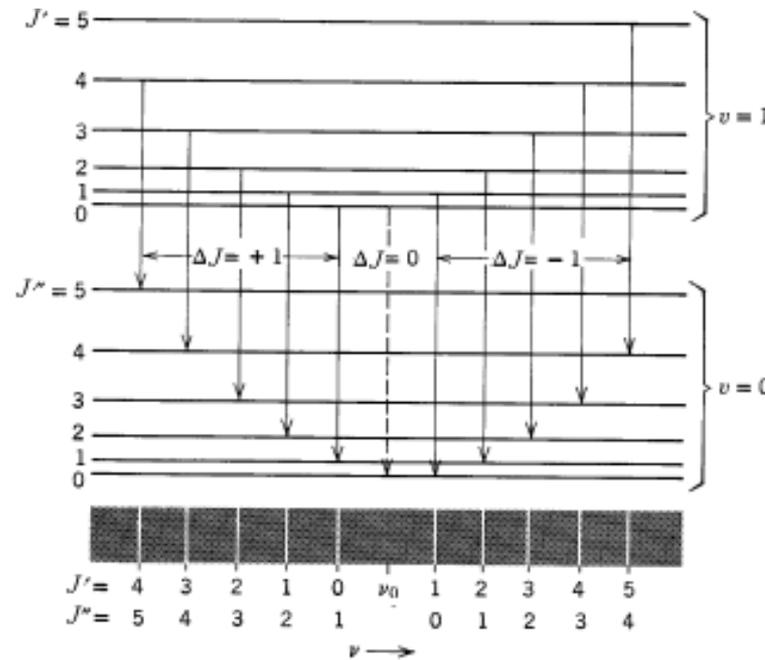
Правила отбора

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta J = 0$$

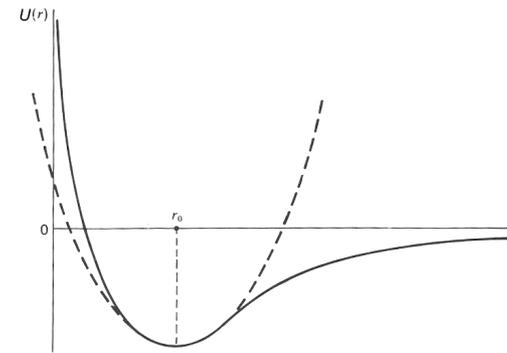
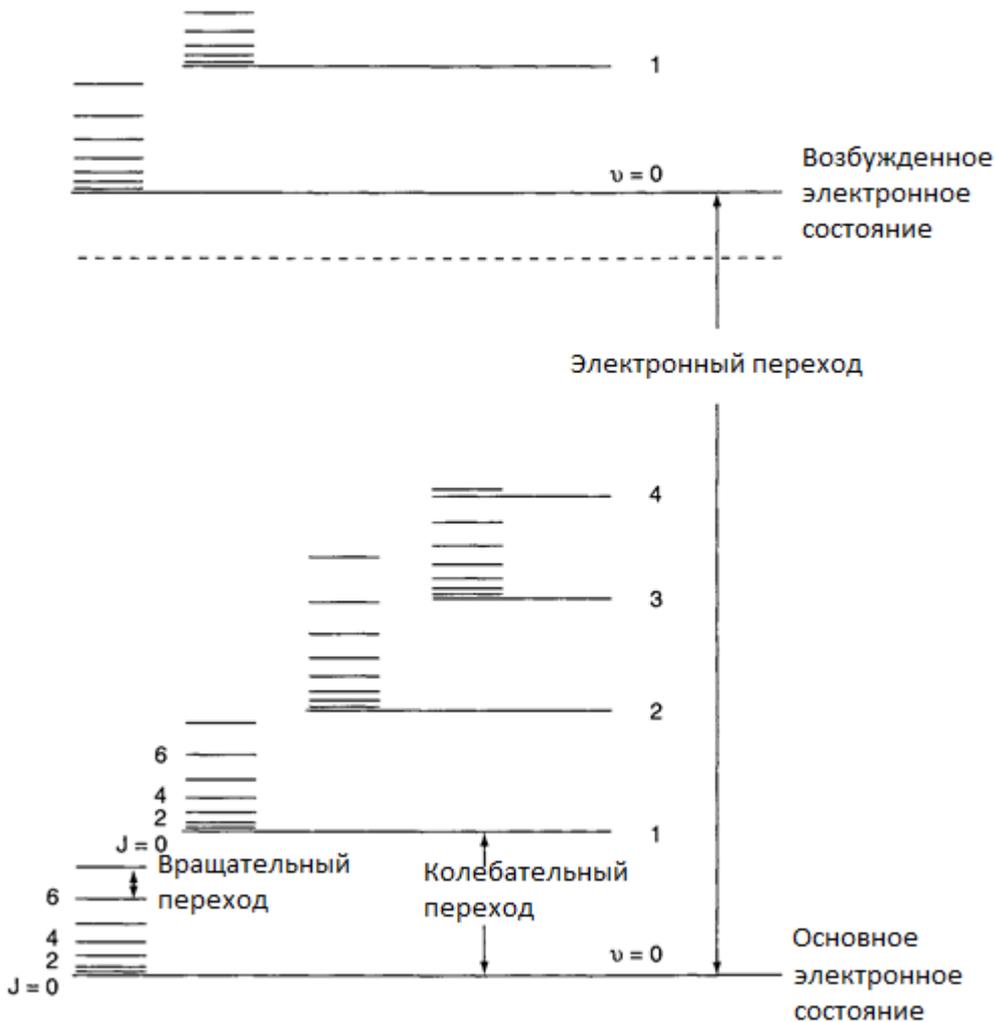
запрещен

для $J = 0$



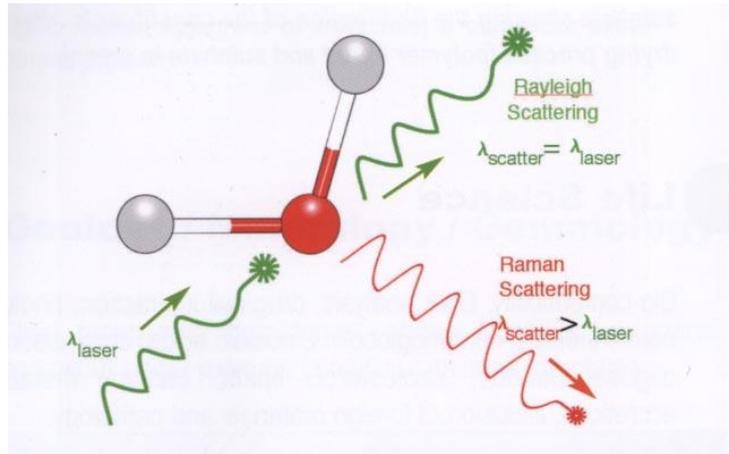
Двойные линии поглощения отвечают разным массам изотопов Cl^{35} и Cl^{37}

Структура энергетических уровней молекулы

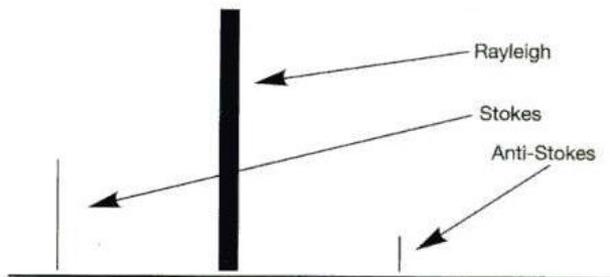
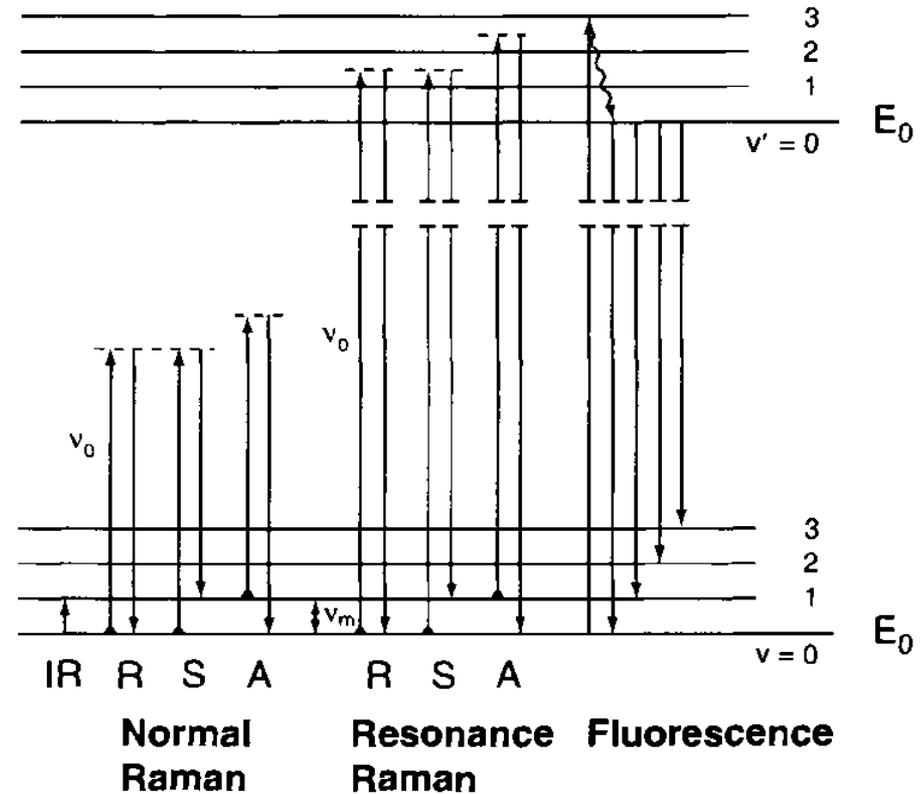


$$\omega_e : \omega_v : \omega_r \approx 1 : \left(\sqrt{\frac{m}{M}} \right) : \frac{m}{M}$$

Комбинационное рассеяние света, ИК поглощение и люминесценция

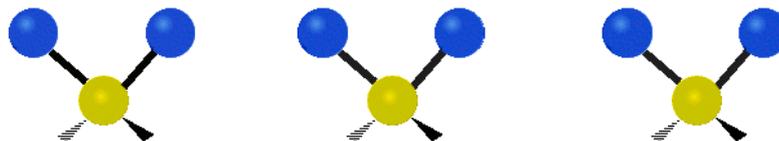


$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j$$

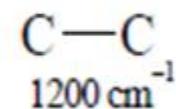
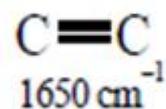
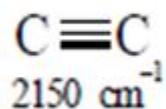


Характеристические частоты

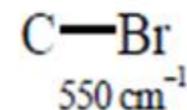
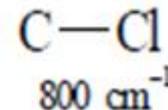
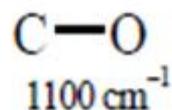
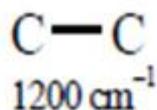
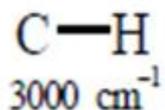
$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$



O-H	3600 cm ⁻¹	C-C	1200 cm ⁻¹
N-H	3400 cm ⁻¹	aromatic C-C	1450-1600 cm ⁻¹
C-H	3000 cm ⁻¹	C=C	1650 cm ⁻¹
C-O/C-N/C-C	1100-1200 cm ⁻¹	C≡C	2200 cm ⁻¹



← увеличение *k*



увеличение μ



Примеры спектров КР (H₂O)

