

Молекулы

Определения

Молекулы образуются при объединении двух или более атомов.

Возникающее устойчивое взаимодействие называется **химической связью**.

Валентность (*valentia* — сила) — способность атома образовывать определенное число химических связей.

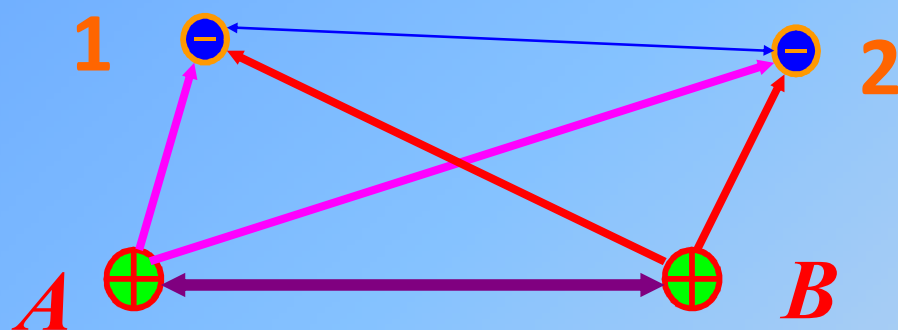
Типы связей

- **Ковалентная** (неполярная, гомеополярная) – обобществление электронов
- **Ионная** (полярная, гетерополярная) – в пределе переход электрона от одного к другому атому.

Ковалентная связь

Метод валентной связи

(метод локализованных электронных пар)



Задача Лондона-
Гайтлера

Электроны принадлежат своим атомам

$$\psi_s = N_s (\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1))$$

$$\psi_a = N_a (\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1))$$

Энергия электронов в молекуле H_2

ВФ –

$$\begin{aligned}\psi_s &= N_s (\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)) \\ \psi_a &= N_a (\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1))\end{aligned}$$

Нормировка –

$$\int |\psi_s|^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int |\psi_a|^2 d\tau = 1$$

$$N_s^2 = \frac{1}{2(1+Q^2)} \quad N_a^2 = \frac{1}{2(1-Q^2)}$$

Квадрат интеграла перекрытия

$$Q^2 = \int \psi_A^*(1)\psi_B^*(2)\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau$$

Гамильтониан –

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 -$$
$$- e^2 \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

$$W_{s,a} = \int \psi_{s,a}^* \hat{H} \psi_{s,a} d\tau$$

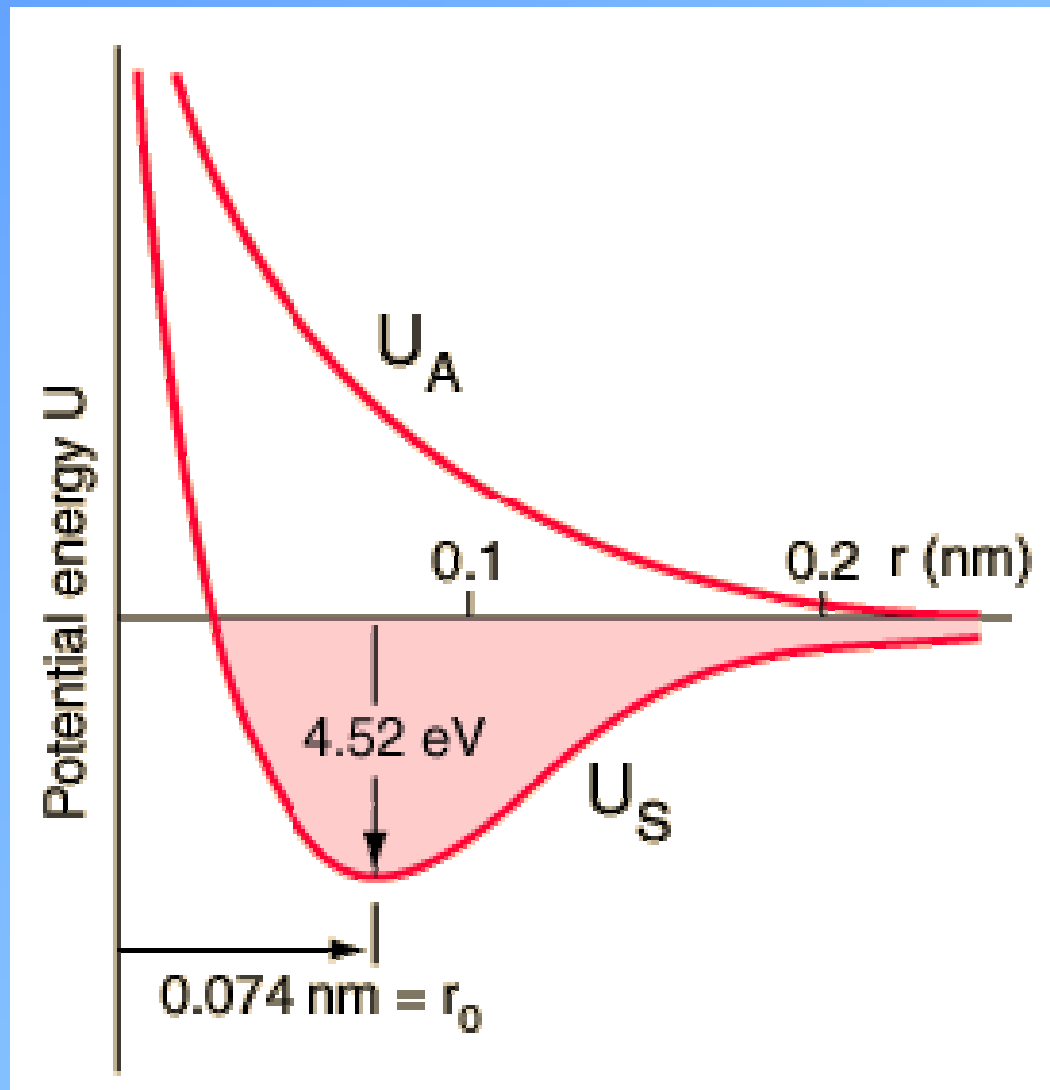
$$W_{s,a} = -2Ry + \frac{C \pm A}{1 \pm Q^2}$$

Кулоновский интеграл

$$C = e^2 \int \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) |\psi_A(1)|^2 |\psi_B(2)|^2 d\tau$$

Обменный интеграл

$$A = e^2 \int \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \psi_A(2) \psi_B(1) d\tau$$



Точно

2.65 эВ –
поправка
для одного
электрона;
 $2 \times 2.65 = 5.3$ эВ;

учет
кулоновского
взаимодействия
электронов
4,52 эВ

Для молекулы H_2

$$W_{s,a} = -2Ry + \frac{C \pm A}{1 \pm Q^2} \quad A < 0$$

$$S = 0$$

$$m_s = 0 : \psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^\uparrow(1)S^\downarrow(2) - S^\downarrow(1)S^\uparrow(2)]$$

$$S = 1$$

$$m_s = 1 : \psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^\uparrow(1)S^\uparrow(2)$$

$$m_s = 0 : \psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^\uparrow(1)S^\downarrow(2) + S^\downarrow(1)S^\uparrow(2)]$$

$$m_s = -1 : \psi(1,2) \propto [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^\downarrow(1)S^\downarrow(2)$$

Метод валентной связи

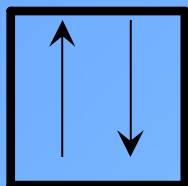
(метод локализованных электронных пар)

- **Связь** (отдельная, единичная) между атомами образуется при взаимодействии **только двух электронов** с противоположными спинами, принадлежащих различным атомам.
- **Валентность** атома - это число неспаренных электронов, которые способны создать подобную связь.

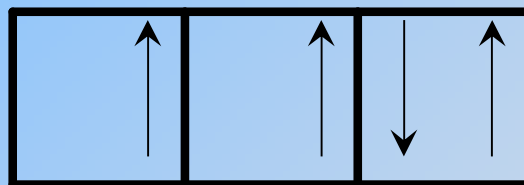
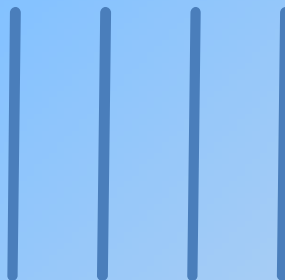
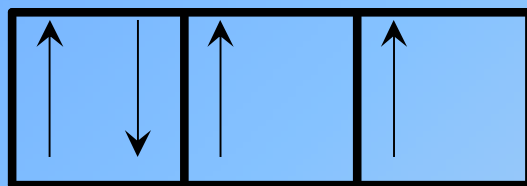
Валентность элементов главных групп Периодической системы

Группа	Элементы	Электронные состояния	Спин	Валентность
1	H	$1s$ (H_2O)	$1/2$	1
2	Li	$1s^2 2s$ (LiF)	$1/2$	1
3	Be	$1s^2 2s^2$	0	0
		$1s 2s^1 2p^{1*}$ ($BeCl_2$)	1	2
4	B	$1s^2 2s^2 2p$	$1/2$	1
		$1s^2 2s 2p^2$ (BF_3)	$3/2$	3
5	C	$1s^2 2s^2 2p^2$ (CO)	1	2
		$1s^2 2s 2p^3$ (CH_4)	2	4
6	N	$1s^2 2s^2 2p^3$ (NH_3)	$3/2$	3
7	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (H_2S)	1	2
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^{1*}$ (SO_2)	2	4
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^4 3d^{2*}$ (SO_3)	3	6
8	Cl	$3s^2 3p^5$ (HCl)	$1/2$	1
		$3s^2 3p^4 3d^{1*}$ ($HClO_2$)	$3/2$	3
		$3s^2 3p^3 3d^{2*}$ ($HClO_3$)	$5/2$	5
		$3s^1 3p^3 3d^{3*}$ ($HClO_4$)	$7/2$	7
9	He	$1s^2$	0	0

2s

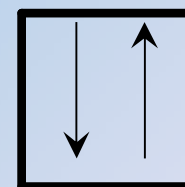


2p



2p

O₂

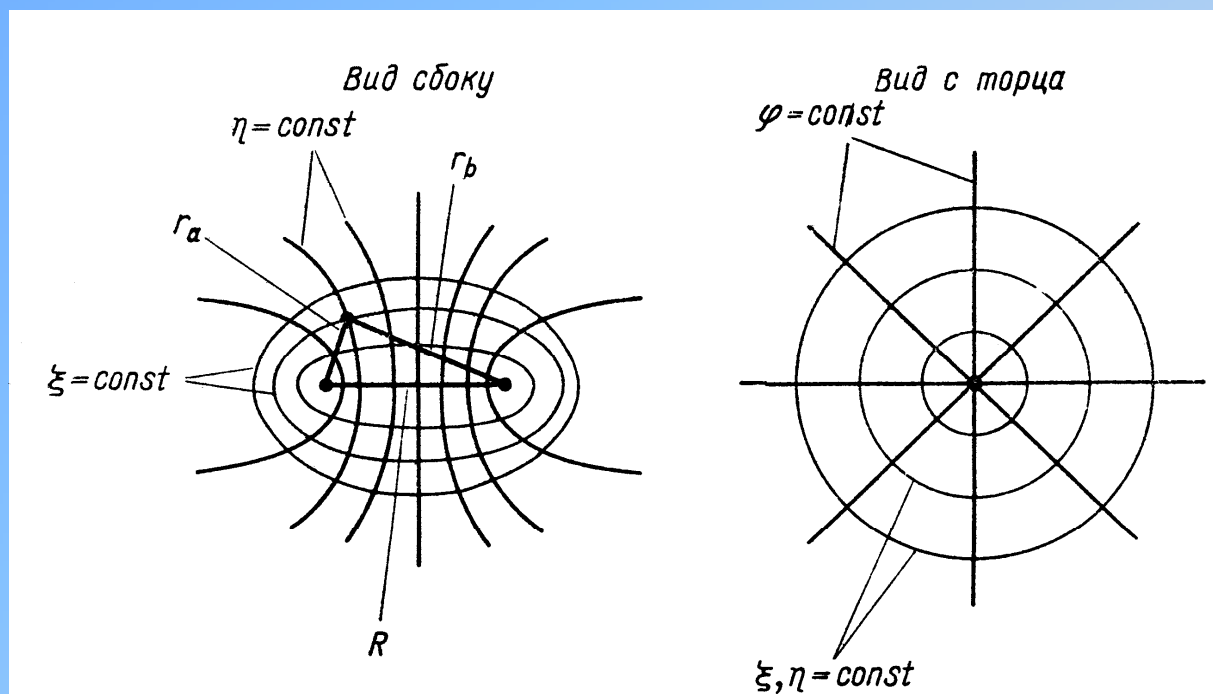


2s

Ковалентная связь

Молекулярный ион водорода H_2^+

- Аналитическое решение



$$\xi = (r_a + r_b)/R$$

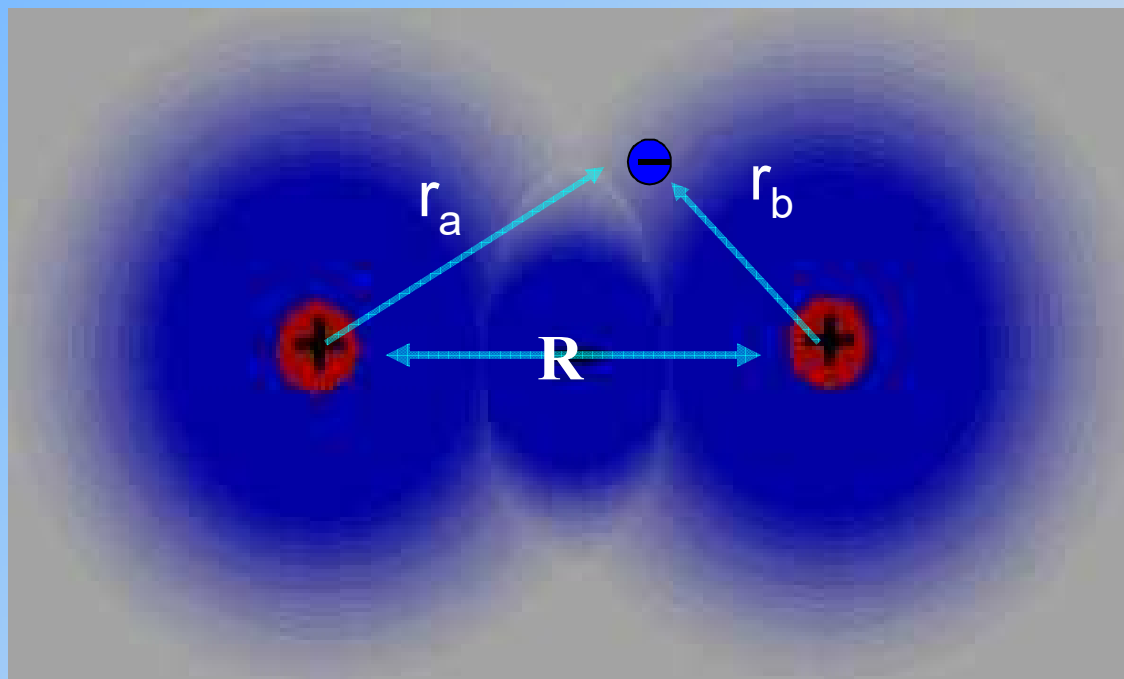
$$\eta = (r_a - r_b)/R$$

Метод молекулярных орбиталей

Орбиталь – координатная часть ВФ

Например, атомная орбиталь – n, l, m_l

Молекулярная орбиталь –
общая для нескольких атомов



Метод молекулярных орбиталей

Приближения

[1] Независимое рассмотрение пространственных и спиновых степеней свободы

[2] Адиабатическое приближение (расчет электронной ВФ при неподвижных ядрах)

[3] Приближение самосогласованного поля для молекулы – поиск одноэлектронных состояний в молекуле (МО)

Эффективное поле делокализовано, поэтому МО тоже делокализованы

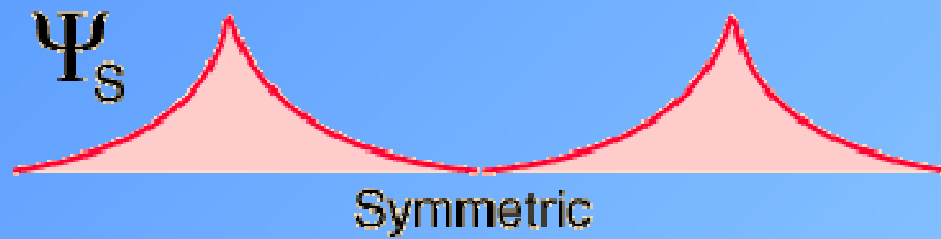
Молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей
(метод МО ЛКАО)

Симметричная ЛК

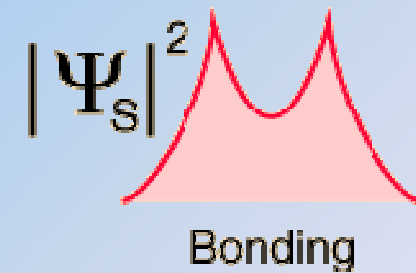
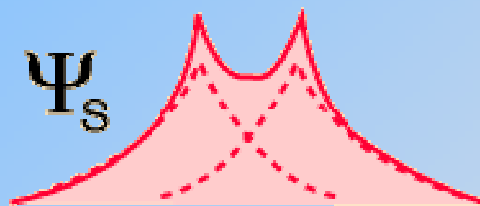
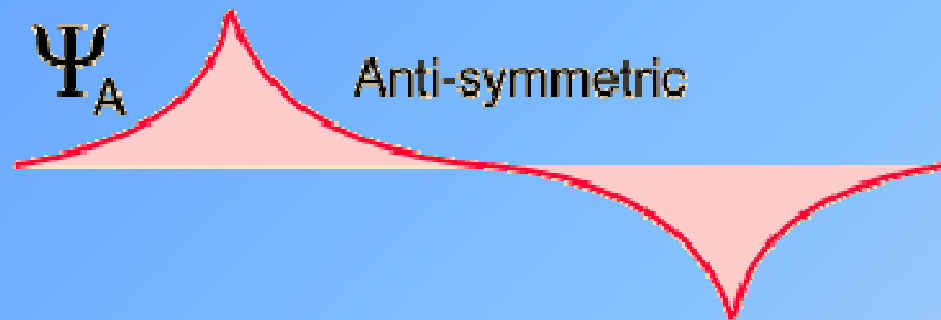
$$\psi_s = N_s (\psi_A + \psi_B)$$

Антисимметричная ЛК

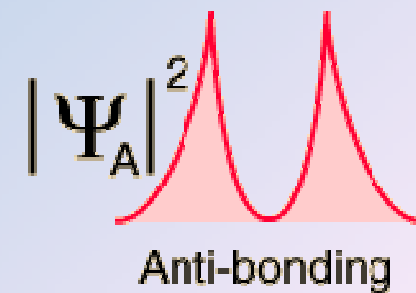
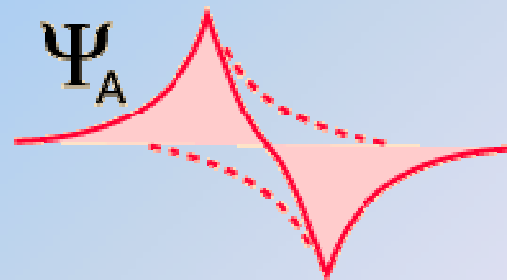
$$\psi_a = N_a (\psi_A - \psi_B)$$



R – велико



R – мало



Для $1s$ -орбиталей

ВФ –

$$\psi_s = N_s (\psi_A + \psi_B)$$
$$\psi_a = N_a (\psi_A - \psi_B)$$

Нормировка –

$$\int |\psi_s|^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int |\psi_a|^2 d\tau = 1$$

$$N_s^2 = \frac{1}{2(1+Q)} \qquad N_a^2 = \frac{1}{2(1-Q)}$$

$$Q = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

– Интеграл перекрывтия

Интеграл перекрытия

$$Q = \left(1 + \frac{R}{a_o} + \frac{R^2}{3a_o^2} \right) \exp(-R / a_o)$$

Энергия электрона

$$W' = \int \psi^* \left(\hat{T} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi d\tau$$

$$\begin{aligned} W' &= N_{a,s}^2 \int (\psi_A \pm \psi_B) \left[\left(\hat{T} - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A \pm \left(\hat{T} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B \mp \frac{e^2}{r_A} \psi_B \right] d\tau = \\ &= N_{a,s}^2 \int (\psi_A \pm \psi_B) \left[-Ry\psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A \mp Ry\psi_B \mp \frac{e^2}{r_A} \psi_B \right] d\tau = \\ &= \frac{2}{2(1 \pm Q)} \left(-Ry \mp QRy - \int \psi_A^2 \frac{e^2}{r_B} d\tau \mp \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A \psi_B d\tau \right) \end{aligned}$$

$$W'_s = \left(-1 + \frac{C + A}{1 + Q} \right) Ry \quad W'_A = \left(-1 + \frac{C - A}{1 - Q} \right) Ry$$

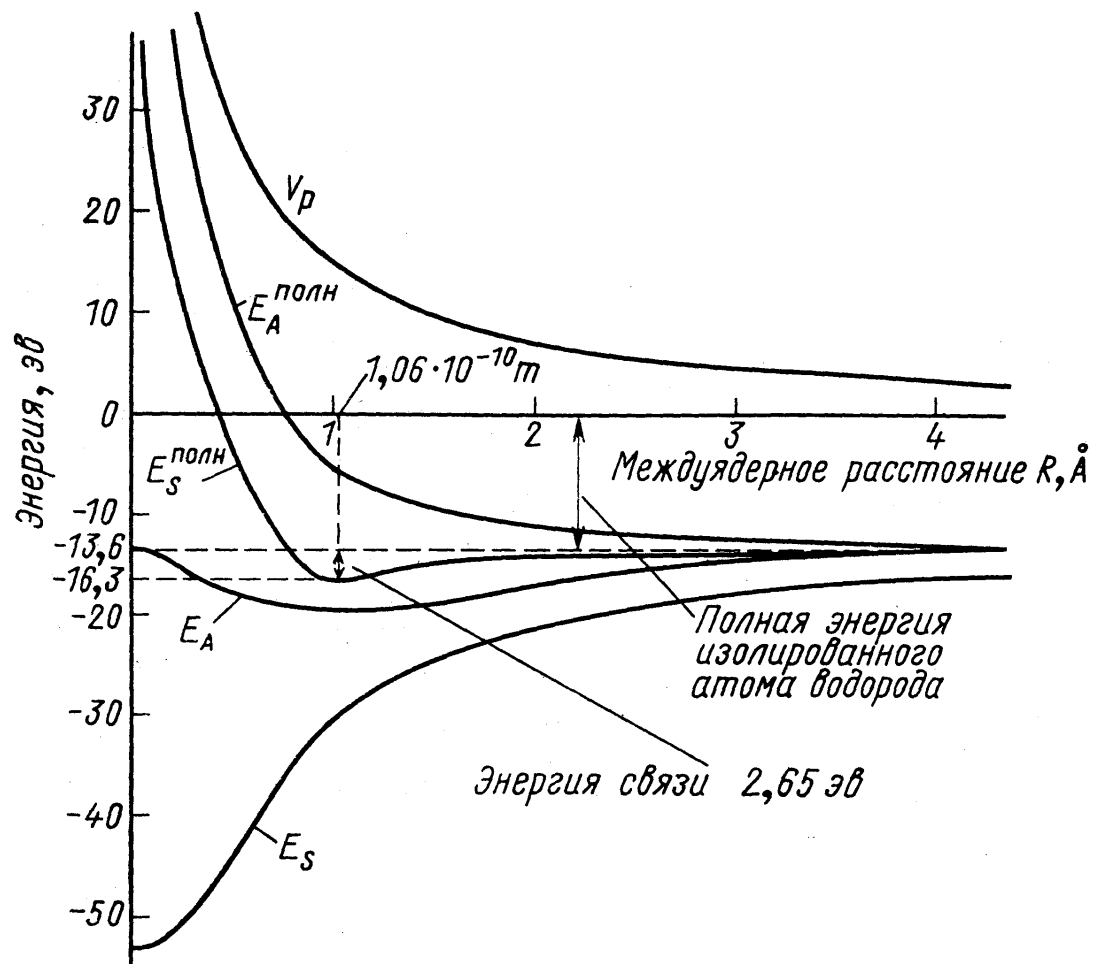
Кулоновский интеграл

$$C = -2 \int \frac{a_o}{r_B} (\psi_a)^2 d\tau = -2 \left[-\frac{a_o}{R} + \left(\frac{a_o}{R} + 1 \right) e^{-2\frac{R}{a_o}} \right]$$

Обменный интеграл

$$A = -2 \int \frac{a_0}{r_B} \psi_a \psi_b d\tau = -2 \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}$$

$$W_{s,a} = \left(-1 + \frac{2a_0}{R} + \frac{C \pm A}{1 \pm Q} \right) Ry$$



МО ЛКАО

0.13 Ry (1.8 эВ)

при

$R^* = 2.5 a_0$

Точно

0.195 Ry (2.65 эВ)

при

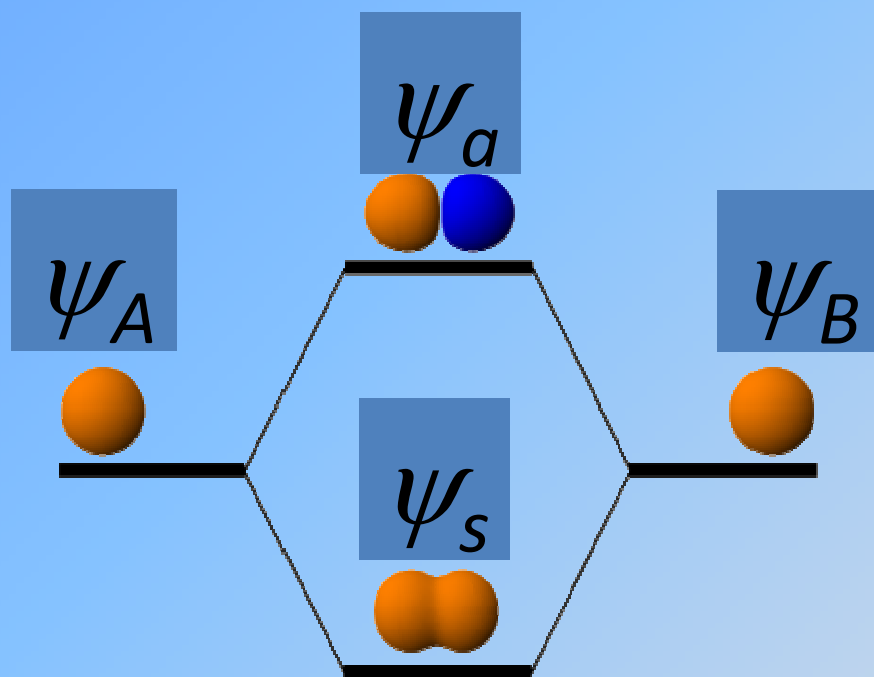
$R^* = 2 a_0$

АО и МО $1s$ -орбиталей

ВФ –

$$\psi_s = N_s (\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_a = N_a (\psi_A - \psi_B)$$



ψ_s и ψ_a – связывающая
и разрыхляющая МО

Методы валентных связей и МО

МО: два электрона на ψ_s

$$\begin{aligned}\psi_s &= N[\varphi_a(\mathbf{r}_1) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)] \cdot [\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_2)] = \\ &= N[\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) \\ &\quad + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)],\end{aligned}$$

Ионные слагаемые: $\varphi_A(1)\varphi_A(2)$ и $\varphi_B(1)\varphi_B(2)$

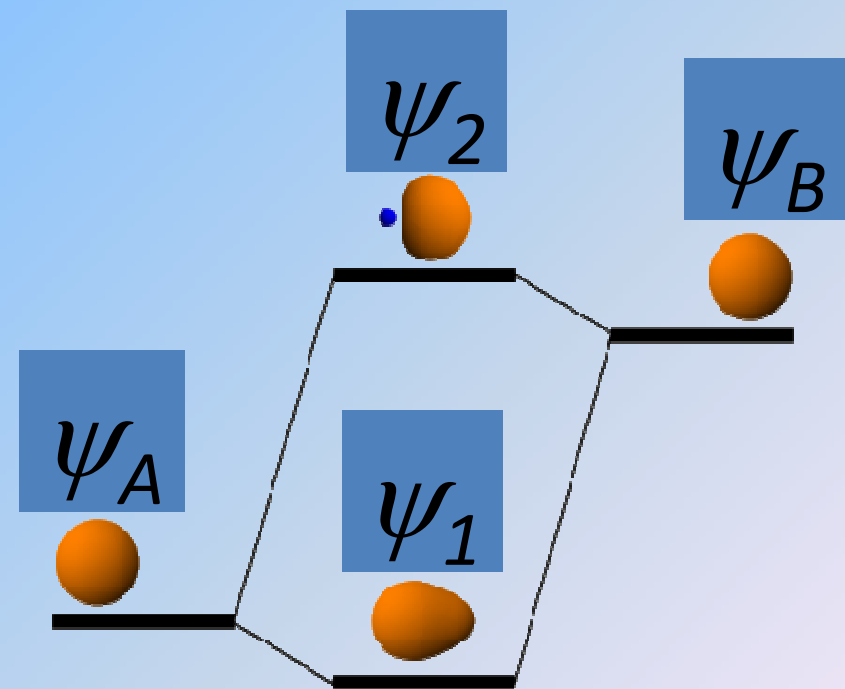
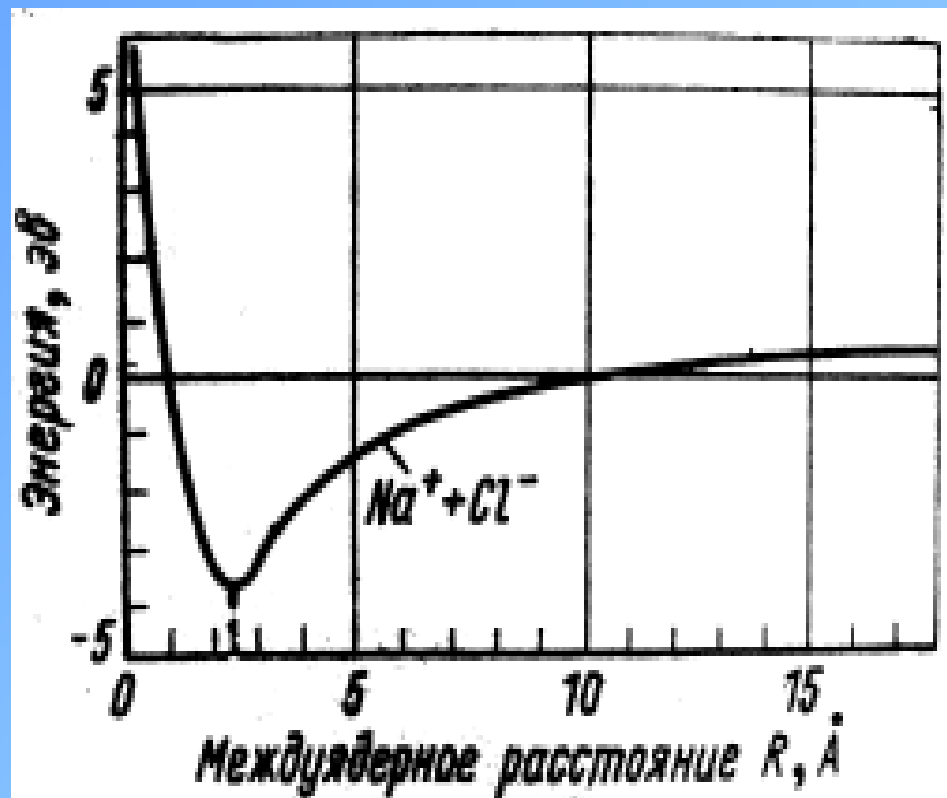
Оба электрона на одном атоме

Преувеличены в МО, недооценены в методе валентных связей

В ряде молекул такие вклады преобладают – ионная связь (NaCl)

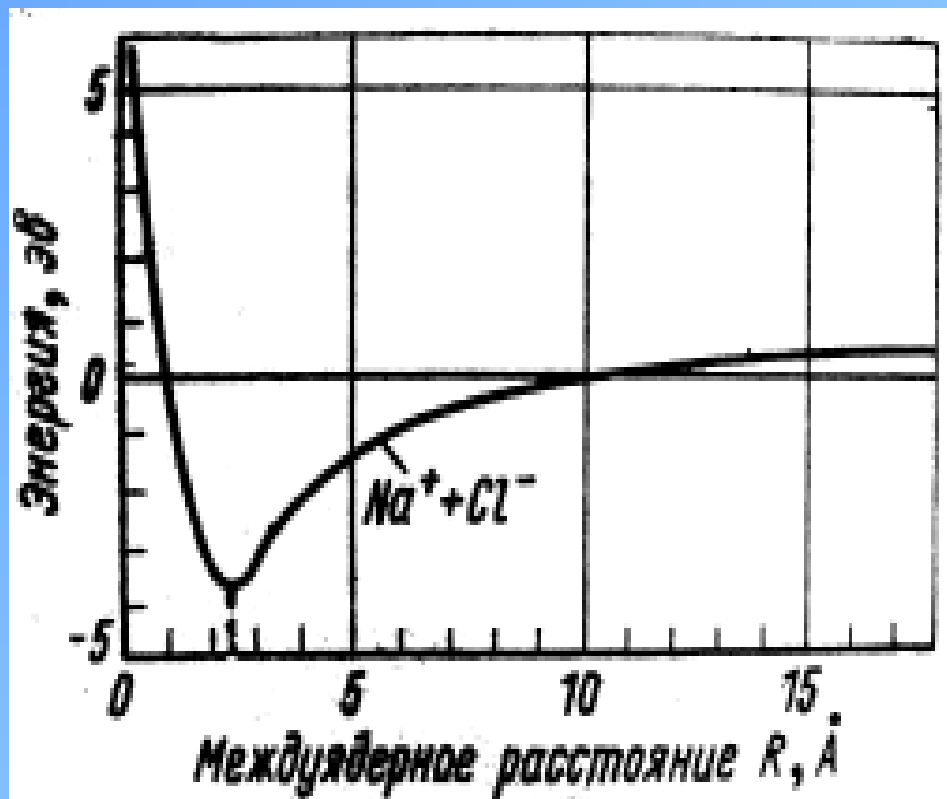
Ионная связь

Энергия связи молекулы NaCl



Ионная связь

Энергия связи молекулы NaCl



$$W = 4,2 \text{ эВ}$$

$$R = 2,4 \text{ Å}$$

На бесконечности –
 $\text{Na} + 5.1 \text{ эВ} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$
 $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3.6 \text{ эВ}$

$$\begin{aligned} &(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) |_{\infty} = \\ &(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) |_{4 \text{ Å}} + 3.6 \text{ эВ} \\ &\quad \text{– выигрыш} \end{aligned}$$

$$3.6 - 5.1 + 3.6 = 2,1 \text{ эВ}$$

Состояние отдельного электрона в двухатомной молекуле

- m_l (обозначается λ) – проекция орбитального момента электрона на ось молекулы

λ	0	1	2
Символ	σ	π	δ

- $m_s = \pm 1/2$ – проекция спина электрона на ось молекулы

Состояние отдельного электрона в двухатомной молекуле

- n – главное квантовое число электрона (оболочка)
- l – орбитальное квантовое число (подоболочка)
 - «разъединенный» атом – $R \rightarrow \infty$
Обозначаются $m_l n l$ (напр.: $\sigma 2s$)
 - «объединенный» атом – $R \rightarrow 0$
Обозначаются $n l m_l$ (напр.: $1s\sigma$)

Гомоядерные молекулы

Инверсия в центре симметрии молекулы
(для электронной волновой функции!)

g – четные состояния (напр. σ_g)

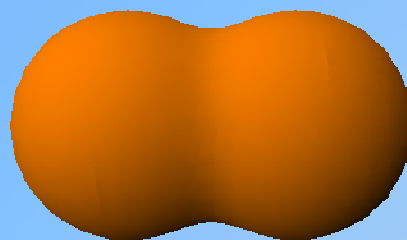
u – нечетные состояния (напр. π_u)

Четность определяется l в объединенном атоме

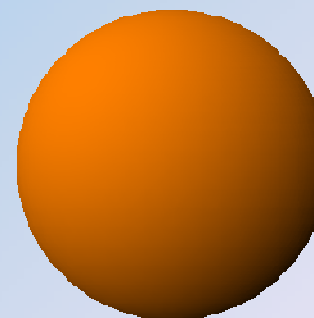
$s \sigma_g, p \sigma_u, d \sigma_g, d \pi_g, p \pi_u$

Образование $\sigma_g 1s$ связи

Молекула



Отдельные атомы

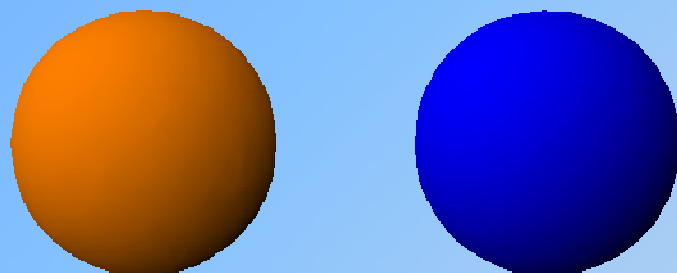
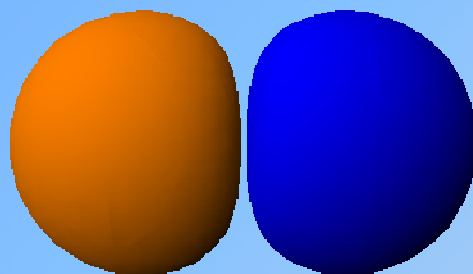


Объединенный атом

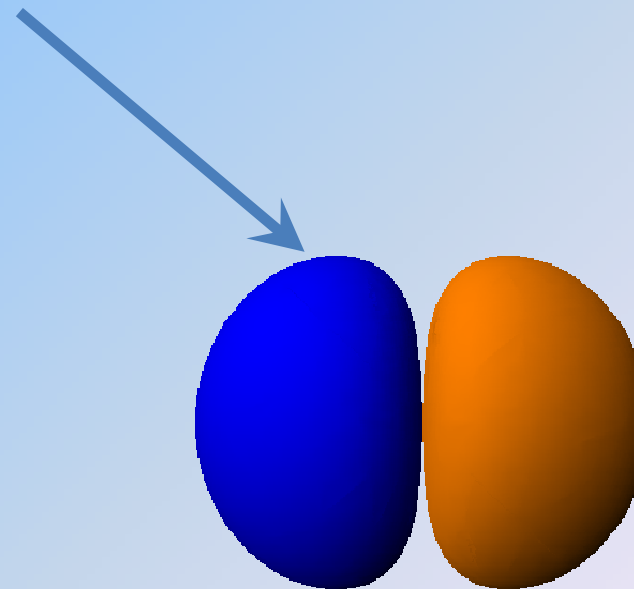
Образование $\sigma_u^* 1s$ связи

«*» обозначает
разрыхляющую
орбиталь

Молекула

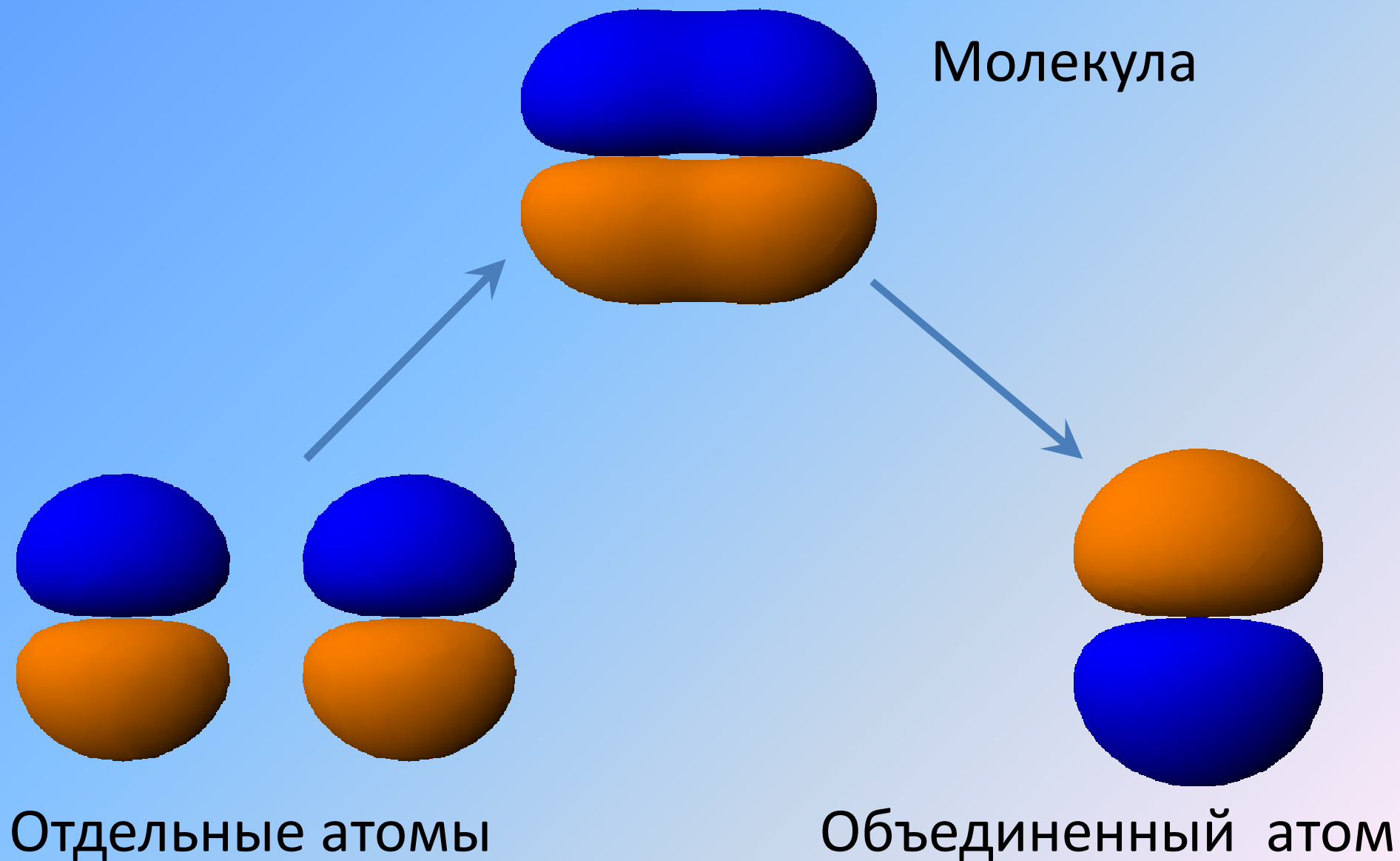


Отдельные атомы

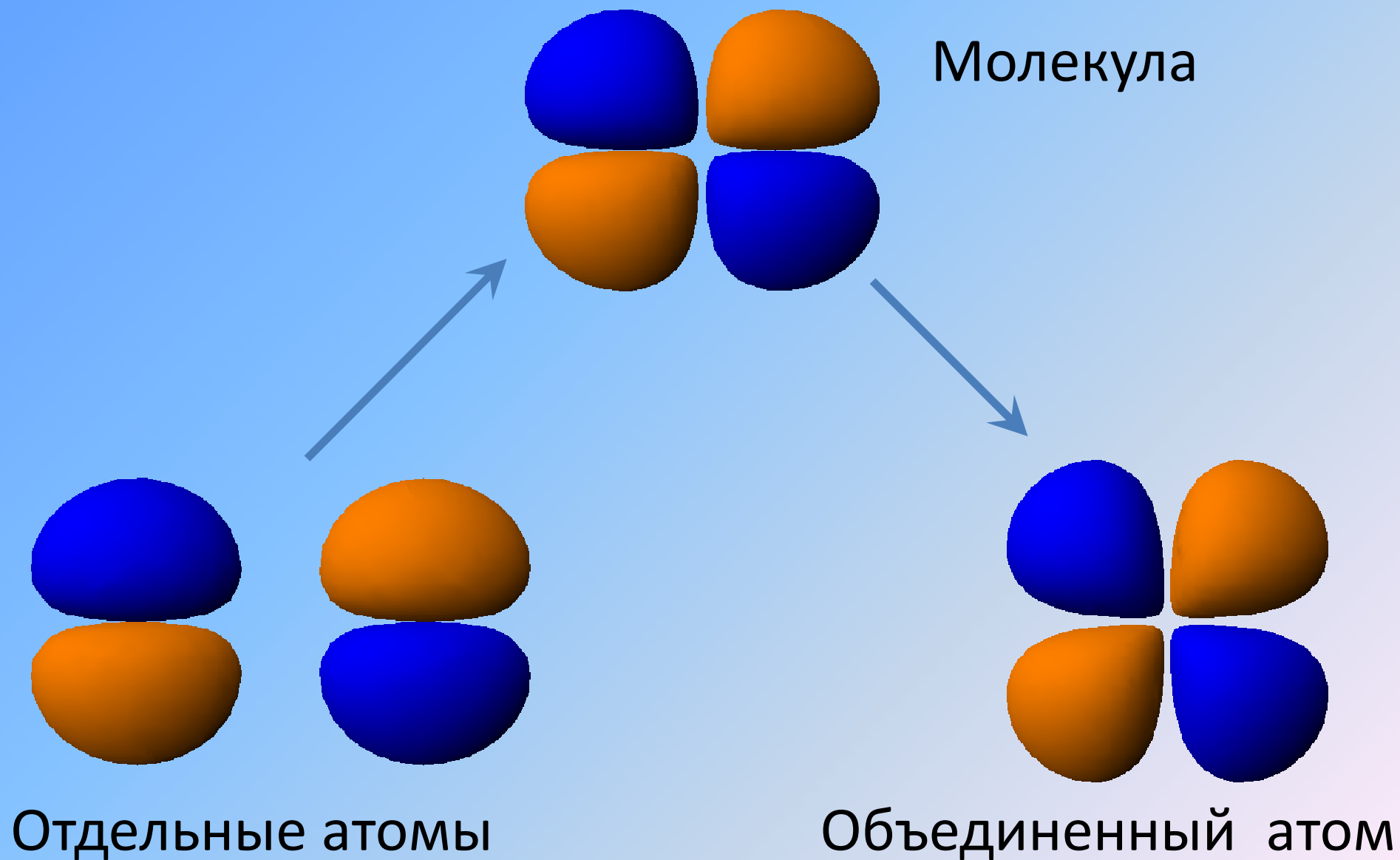


Объединенный атом

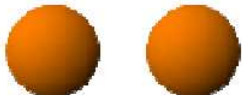
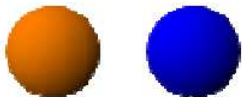
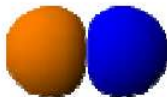
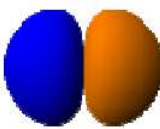
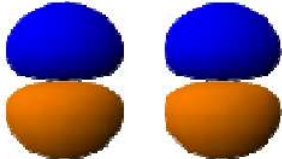
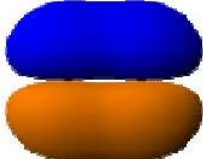
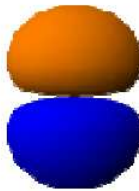
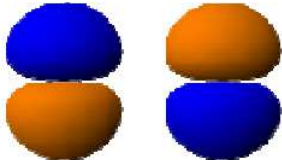
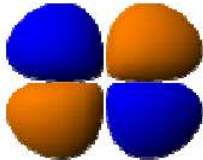
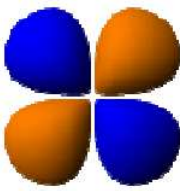
Образование $\pi_u 2p_x$ связи



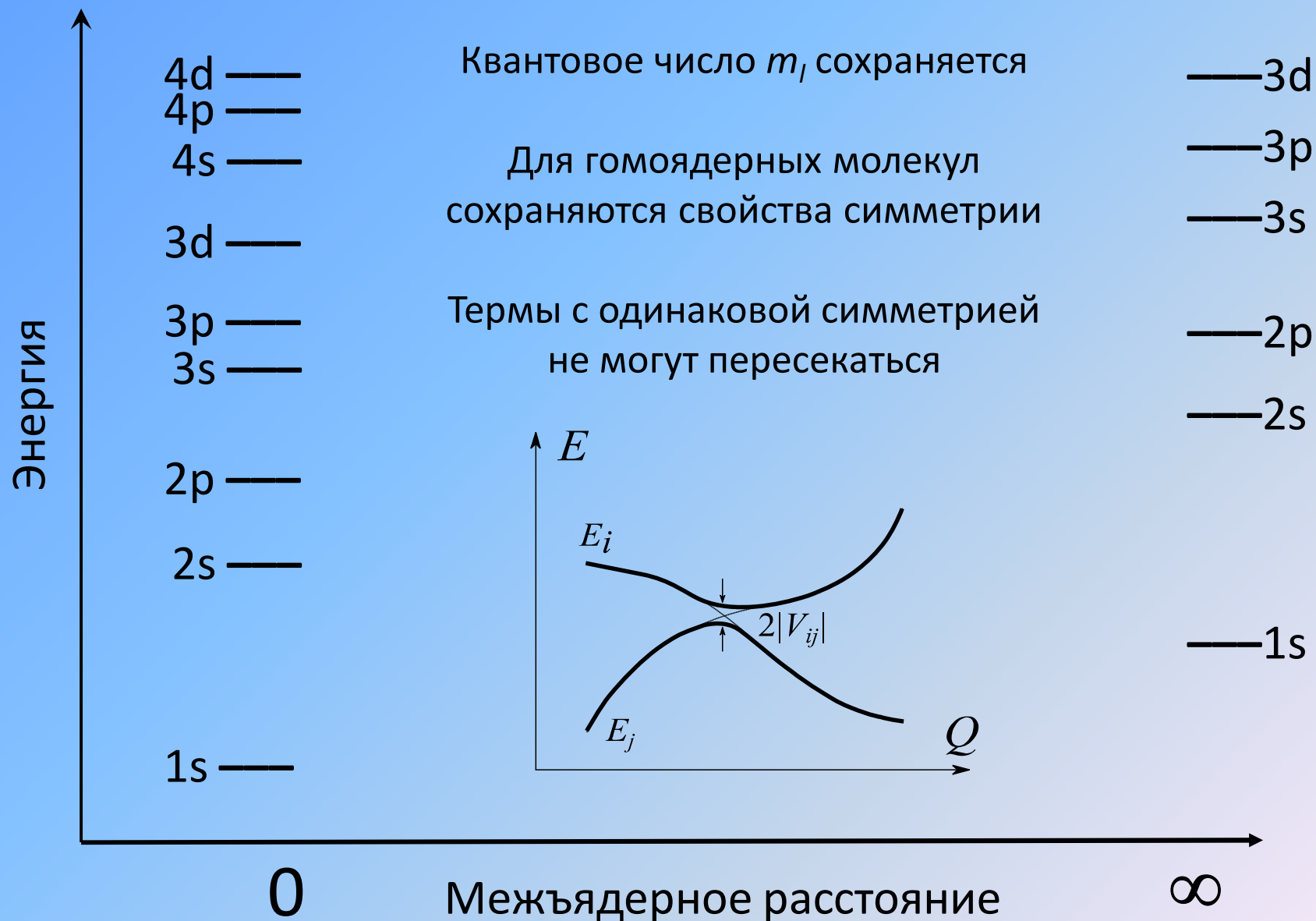
Образование $\pi_g^* 2p_x$ связи



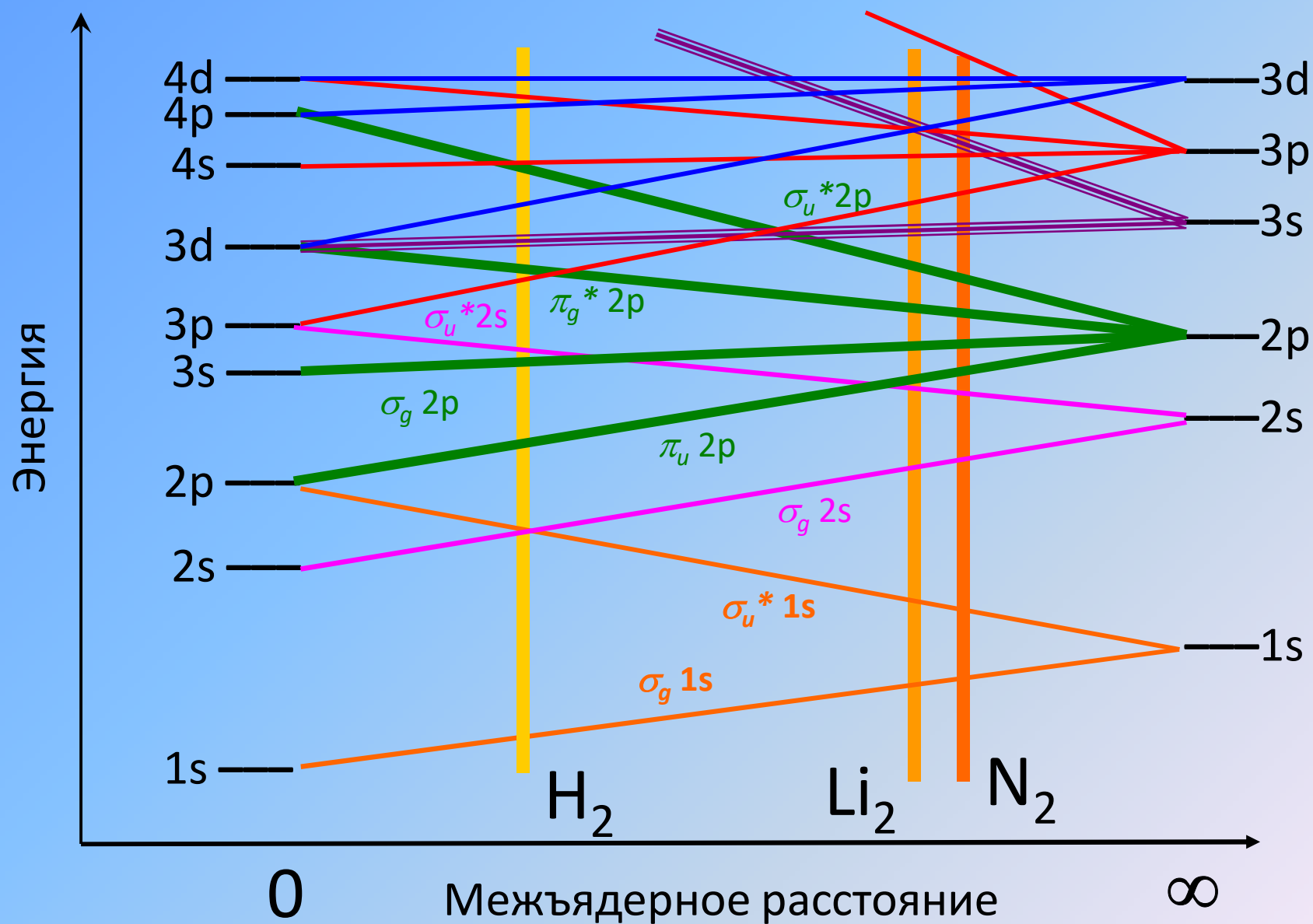
Образование σ - и π -связей

Разъединенные атомы	Молекула	Объединенный атом	Тип связи
			$\sigma_g 1s$ то же, что $1s\sigma_g$
			$\sigma_u^* 1s$ то же, что $2p\sigma_u^*$
			$\pi_u 2p$ то же, что $2p\pi_u$
			$\pi_g^* 2p$ то же, что $3d\pi_g^*$

Корреляционные диаграммы



Корреляционные диаграммы



Корреляционные диаграммы: N₂

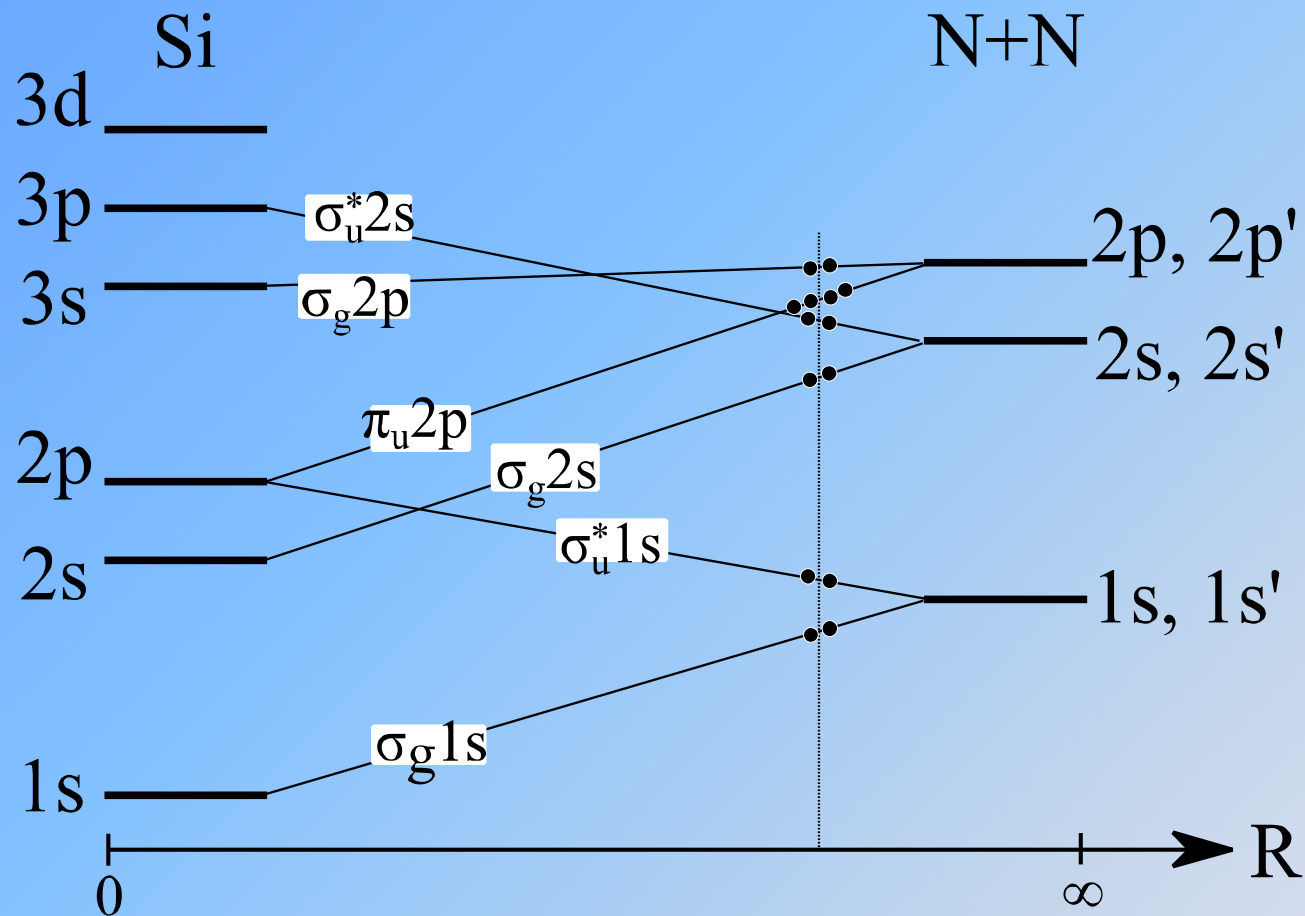


Схема заполнения МО зависит от энергий 2s и 2p АО

В атомах B, C, N: $E(\pi_u 2p) < E(\sigma_u 2s)$

Эл. конфигурация: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$

Корреляционные диаграммы: O₂

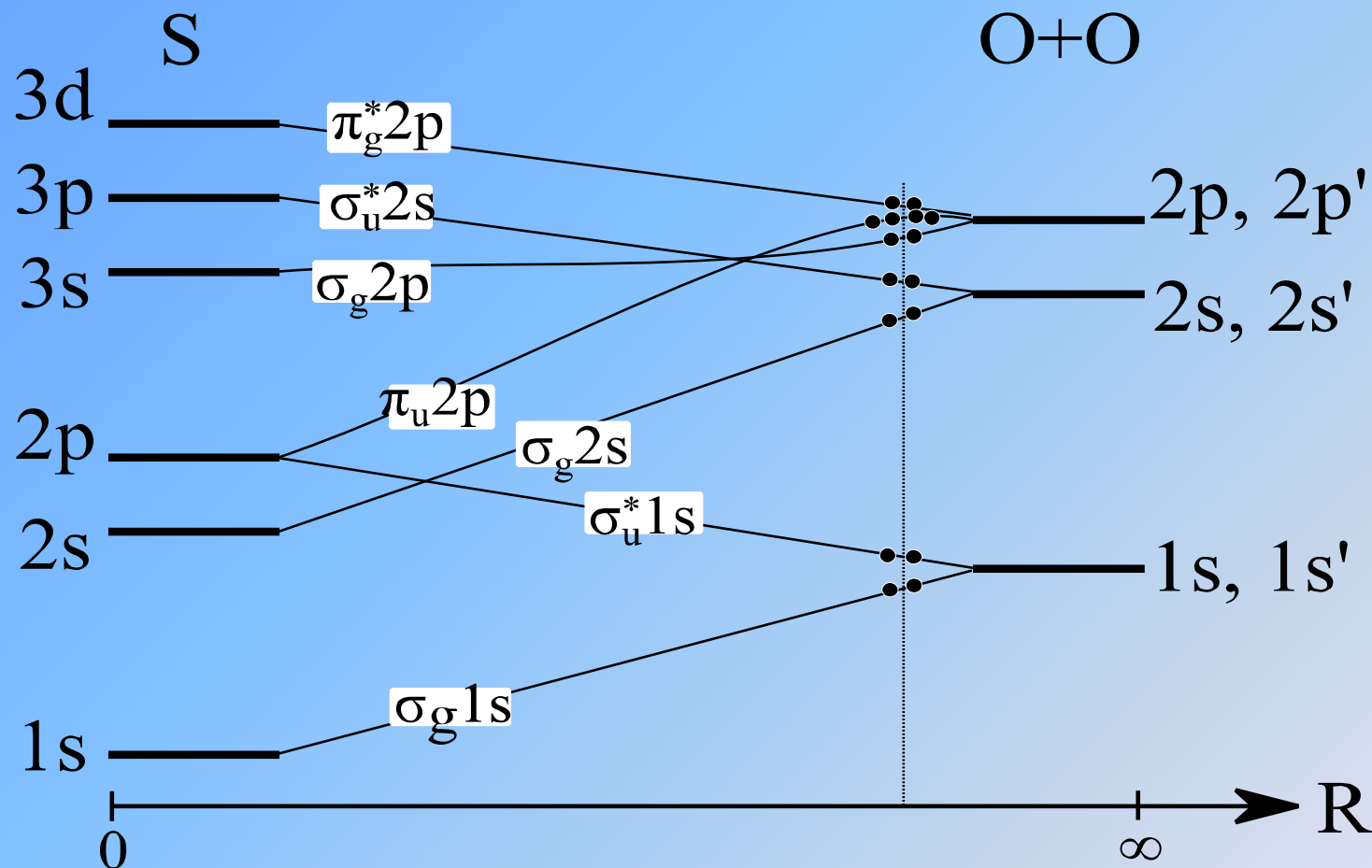


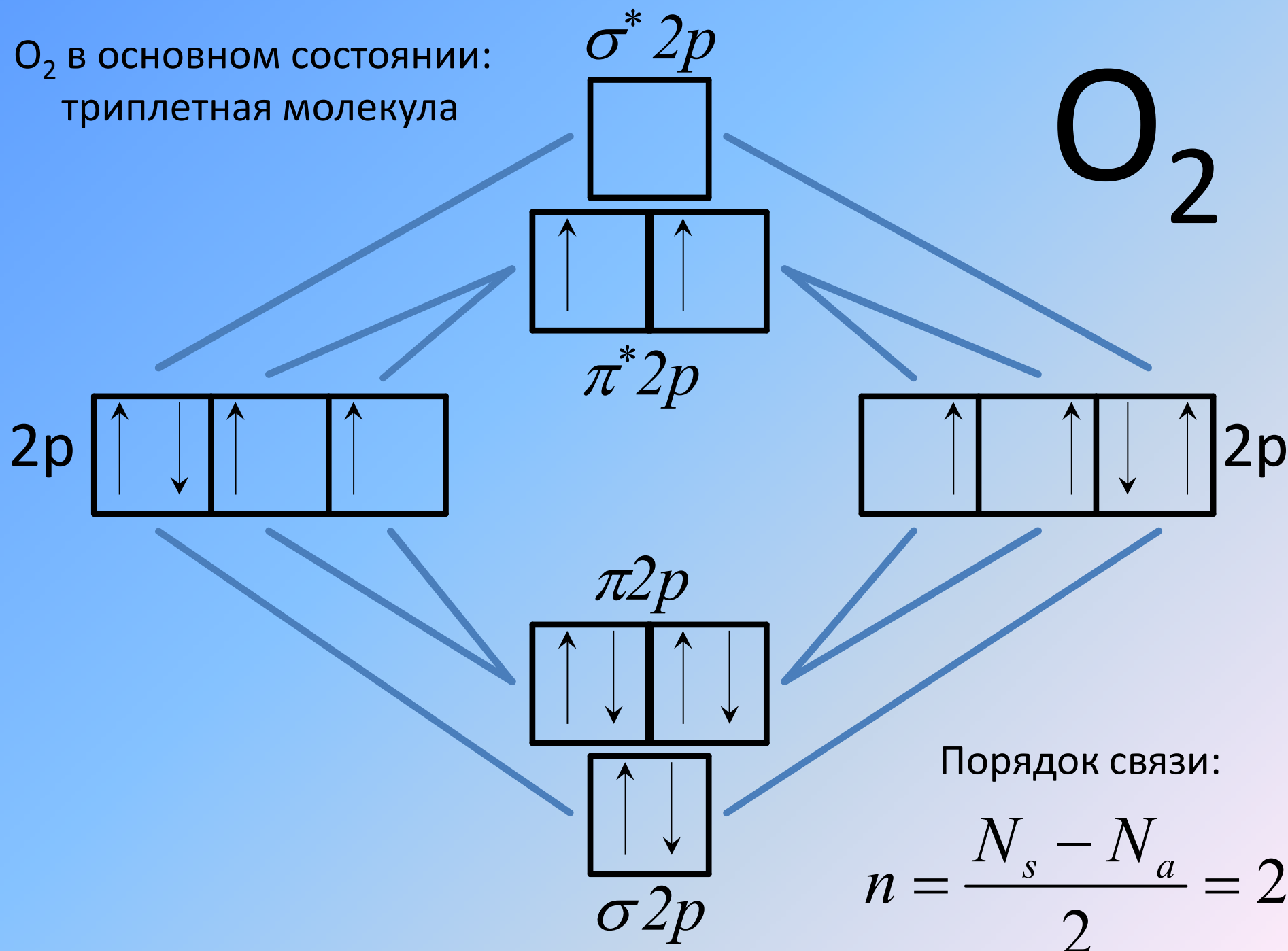
Схема заполнения МО зависит от энергий 2s и 2p АО

В атомах O, F: $E(\pi_u 2p) < E(\sigma_g 2p)$

Эл. конфигурация: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$

O₂ в основном состоянии:
триплетная молекула

O₂



Электронные термы двухатомных молекул

Состояние молекулы как целого

Мультиплетность – $2S+1 \Lambda$

Λ - абсолютная
величина проекции
орбитального момента

Λ	0	1	2
терм	Σ	Π	Δ

Симметрия состояний

- Отражение

- Все термы (кроме $\Lambda = 0$) двукратно вырождены, differing by направлением проекции момента на ось.
- Для Σ термов существуют два состояния - Σ^+ и Σ^- (волновые функции отличаются знаком).

- Инверсия

Для гомоядерных молекул –
четные (g) состояния
нечетные (u) состояния



Возбужденные состояния

Состояние обозначается буквой
перед символом терма

- Нормальное состояние – буквой X
- Возбужденные состояния с мультиплетностью равной мультиплетности основного состояния – буквами $A, B, C, \dots$;
- Возбужденные состояния другой мультиплетности – буквами a, b, c .

Связь молекулярных и атомных термов

Орбитальные моменты атомов: $L_1 > L_2$

Спиновые моменты атомов: S_1, S_2 .

$$\Lambda = M_1 + M_2$$

мол	терм	электронная конфигурация	продукты дисс.
H_2^+	$X \ ^2\Sigma_g^+$	$1s \ \sigma$	$H(^2S) + H$
H_2	$X \ ^1\Sigma_g^+$	$(1s \ \sigma)^2$	$^2S + ^2S$
	$B \ ^1\Sigma_u^+$	$(1s \ \sigma)(2p \ \sigma)$	$^2S + ^2S$
	$c \ ^3\Pi_u$	$(1s \ \sigma)(2p \ \pi)$	$^2S + ^2P$
	$a \ ^3\Sigma_g^+$	$(1s \ \sigma)(2s \ \sigma)$	$^2S + ^2S$
	$C \ ^1\Pi_u$	$(1s \ \sigma)(2p \ \pi)$	$^2S + ^2P$

Разные атомы

- 1 терм с $\Lambda = L_1 + L_2$
- 2 терма с $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$
-
- $2L_2 + 1$ термов с $\Lambda = L_1 - L_2$
-
- $2L_2 + 1$ термов с $\Lambda = 0$

Итого $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ термов
(учтено двукратное вырождение термов с $\Lambda > 0$)

$$S = S_2 + S_1 ; S_2 + S_1 - 1, \dots, |S_2 - S_1|$$

Количество Σ -термов и их знак

$$\Lambda = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} M_1 = -M_2 \\ \text{или} \\ M_1 = M_2 = 0 \end{array} \right.$$

Случай $M_1 \neq 0$ и $M_2 \neq 0$

$$\Psi^+ = \Psi_A(M)\Psi_B(-M) + \Psi_A(-M)\Psi_B(M)$$

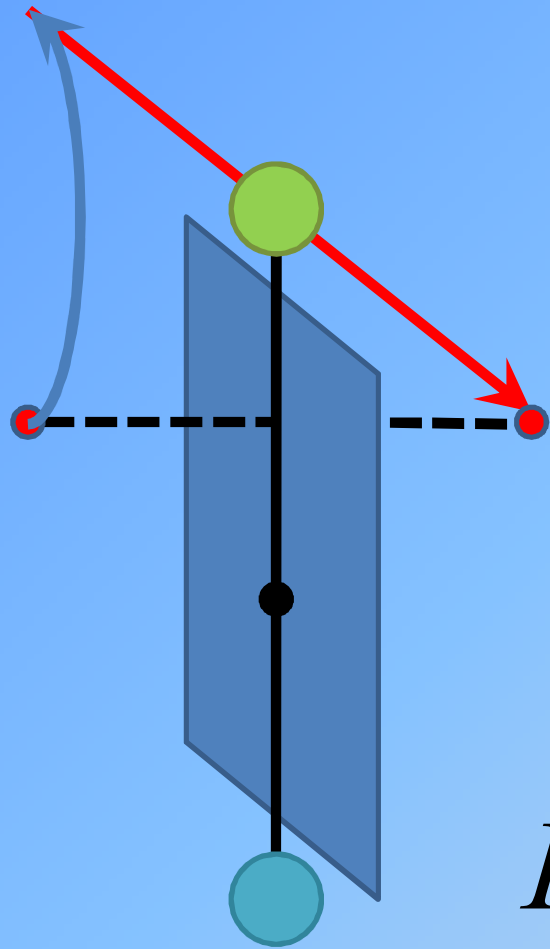
$$\Psi^- = \Psi_A(M)\Psi_B(-M) - \Psi_A(-M)\Psi_B(M)$$

При отражении $M \rightarrow -M$

$$\Psi^+ \rightarrow \Psi^+ \quad \Psi^- \rightarrow -\Psi^-$$

Итого L_2 Σ^+ термов и L_2 Σ^- термов

Случай $M_1 = M_2 = 0$



$$(-1)^{L_1+L_2} I_1 I_2 = 1 \Rightarrow \Sigma^+$$

$$(-1)^{L_1+L_2} I_1 I_2 = -1 \Rightarrow \Sigma^-$$

I_1, I_2 – четности атомов

$$I = (-1)^{l_1+l_2+\dots}$$

Одинаковые атомы

$$L_1 = L_2 \equiv L$$

Атомы в **разных состояниях** (атом+ион, атом+атом в возбужденном состоянии)

Число термов удваивается: появляются термы u и g

Одинаковые атомы

$$L_1 = L_2 \equiv L$$

Атомы в **одинаковых состояниях**

Правило:

если Λ **нечетно**,

то $N_g = N_u$

если Λ **четно** и S **четно**,

то $N_g = N_u + 1$

если Λ **четно** и S **нечетно**,

то $N_u = N_g + 1$

Для Σ термов:

если S **четно**, то

$$N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1$$

если S **нечетно**, то

$$N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$$

Пространственная ориентация волновой функции (орбитали)

В одноэлектронном приближении

$$\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell \varphi} \quad , \text{ где } m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \ell$$

Линейные комбинации – тоже решение

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m_\ell \varphi$$

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m_\ell \varphi$$

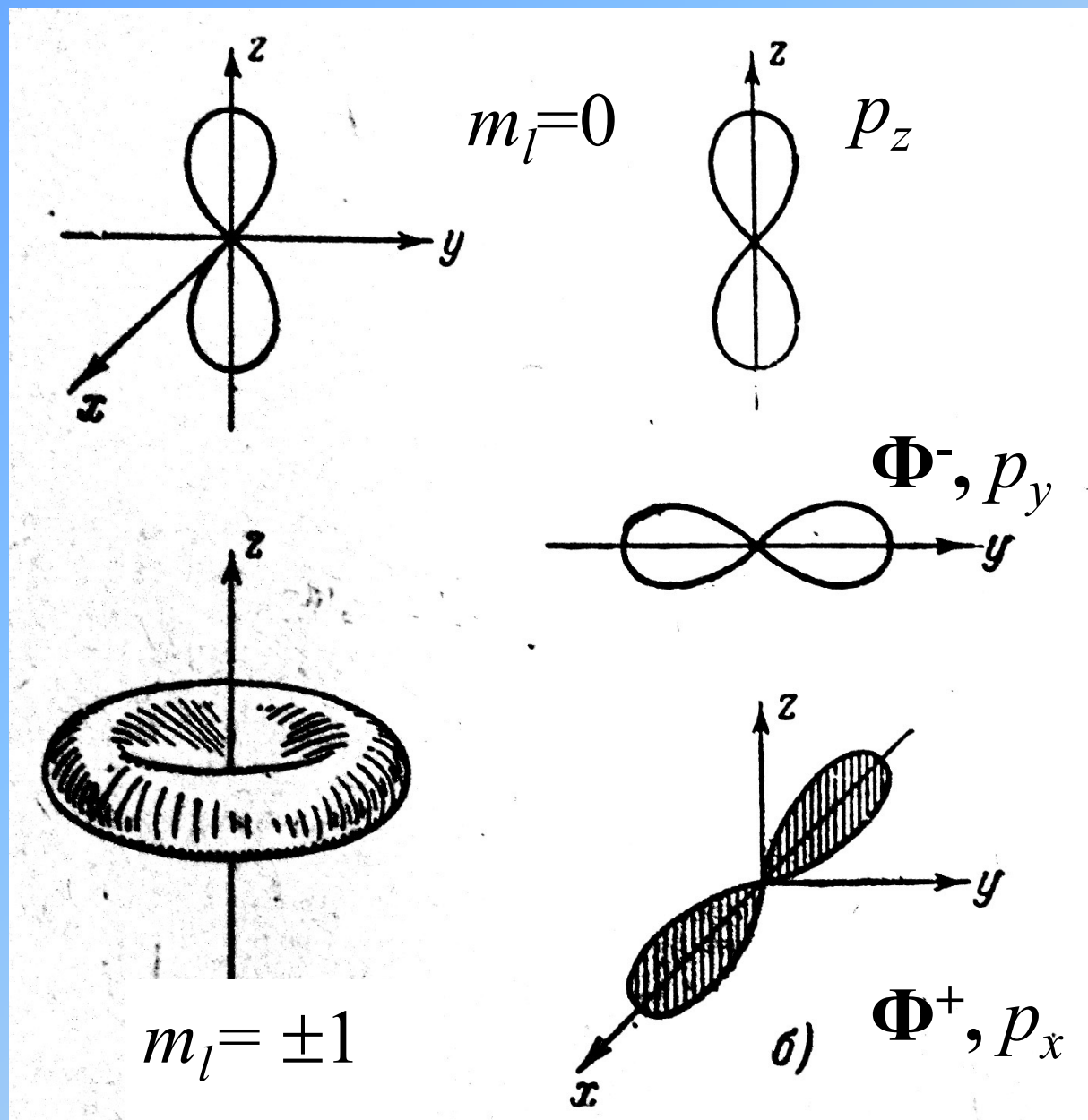
Пример $n = 2$, $l = 0, 1$

$$\Psi_{200} = R_{20} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{210} = R_{21} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad p_z$$

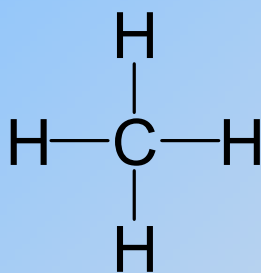
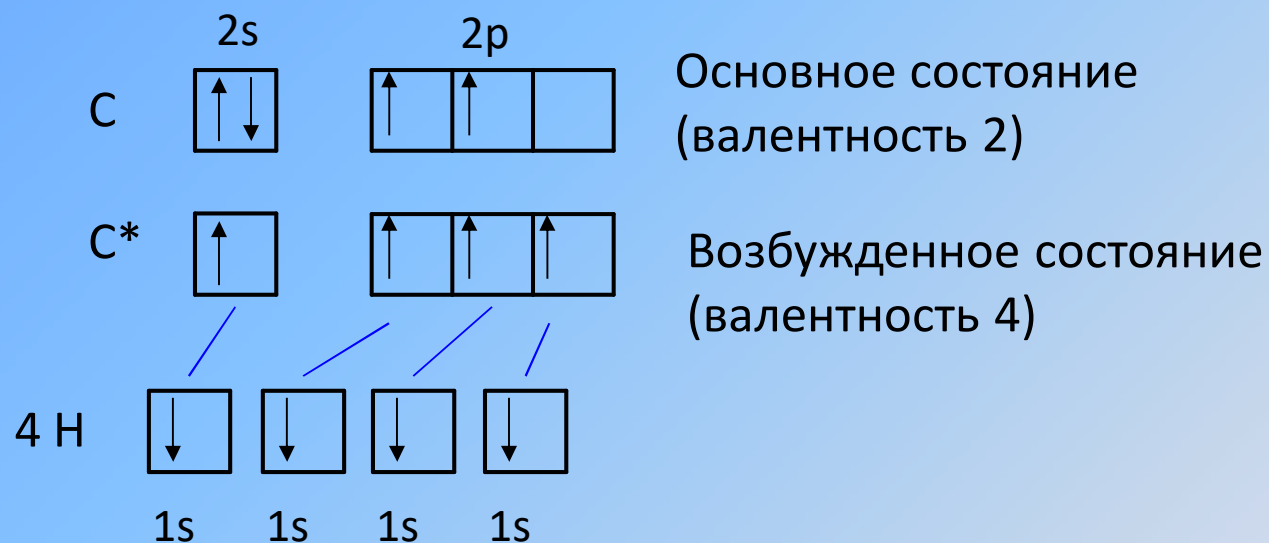
$$\Psi_{21\pm} = R_{21} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases} \quad \begin{matrix} p_x \\ p_y \end{matrix}$$

Распределение электронной плотности



Гибридизация

(на примере углерода в молекуле метана)



Представим состояние электрона в виде линейной комбинацией собственных ВФ

$$\Psi_i = a_i \Psi_s + b_i \Psi_{P_x} + d_i \Psi_{P_z} + c_i \Psi_{P_y}$$

Где $i = 1, 2, 3, 4$

Нормировка и ортогональность: $\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$

$$a_i^2 + b_i^2 + d_i^2 + c_i^2 = 1$$

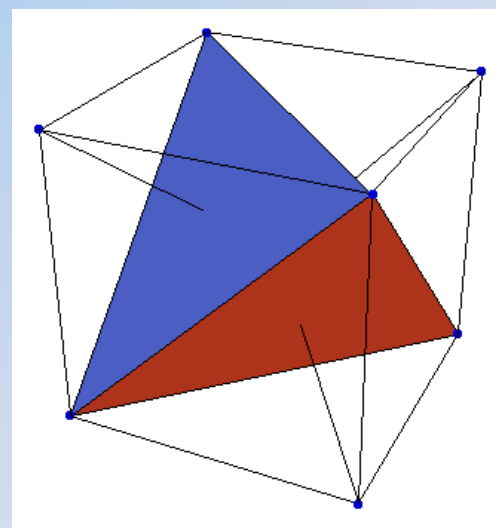
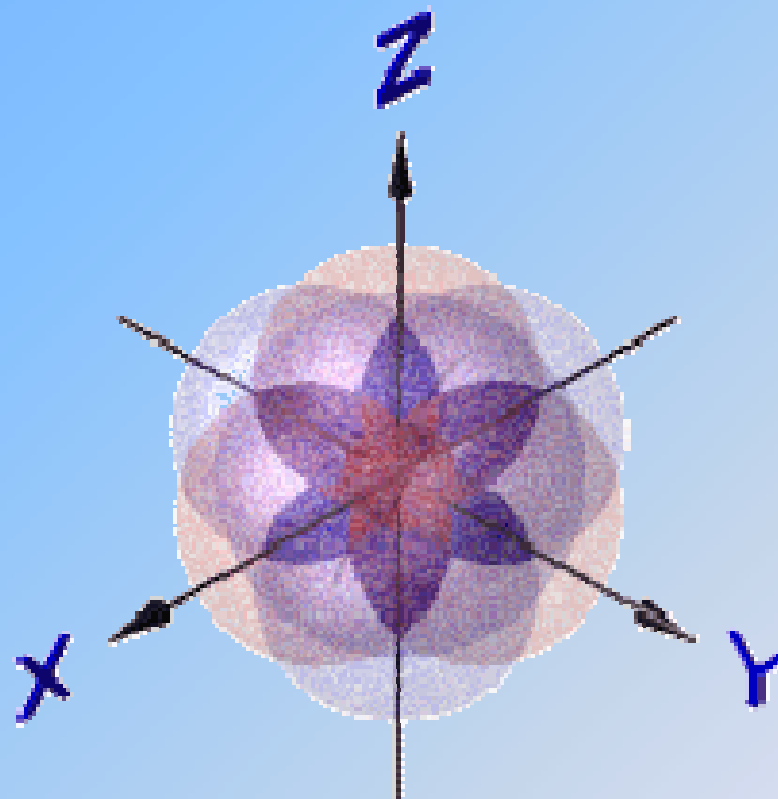
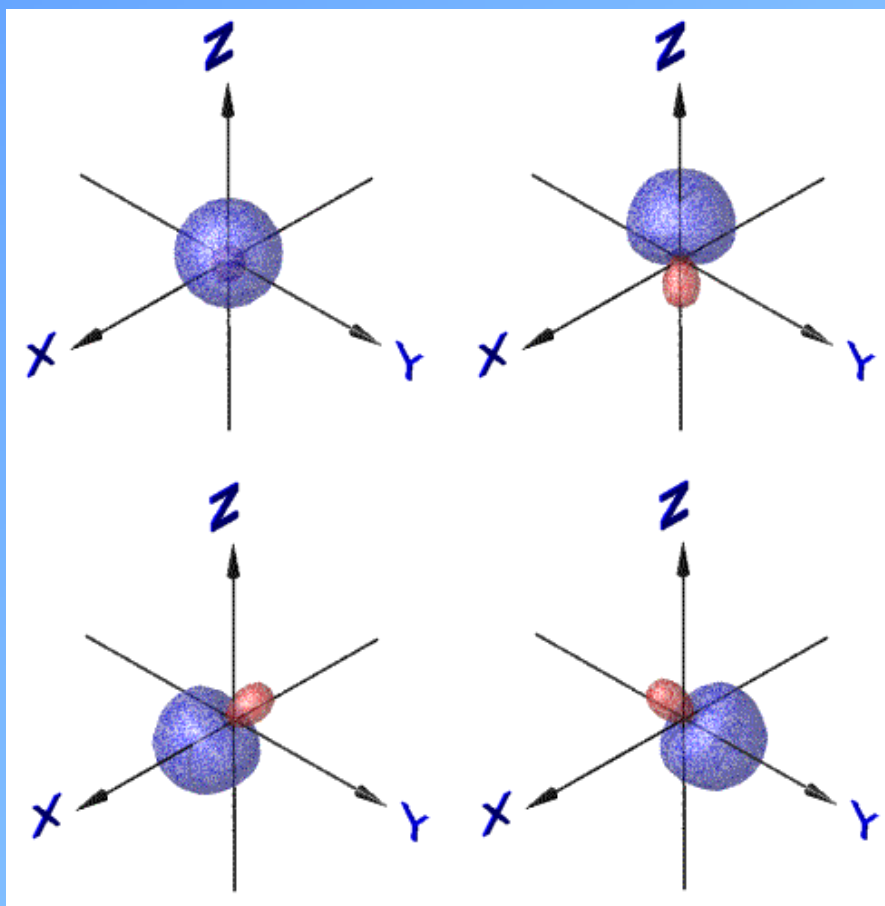
$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{4}} \phi_{p_z}$$



Рассмотрим угловые множители ВФ

$$\Psi_S = 1$$

$$\Psi_{P_x} = \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{P_y} = \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi$$

$$\Psi_{P_z} = \sqrt{3} \cos \theta$$

Пусть 1-я связь направлена по x

$$(\theta = \frac{1}{2}\pi, \varphi = 0)$$

$$\Psi_{P_y}(\pi/2, 0) = \Psi_{P_z}(\pi/2, 0) = 0$$

$$\Psi_1 = a_1 \Psi_S + b_1 \Psi_{P_x}$$

Нормировка: $a_1^2 + b_1^2 = 1$

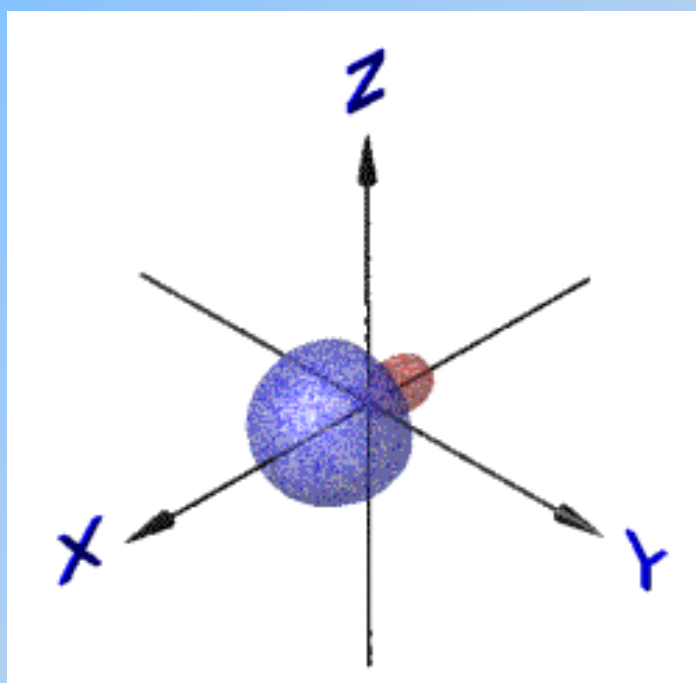
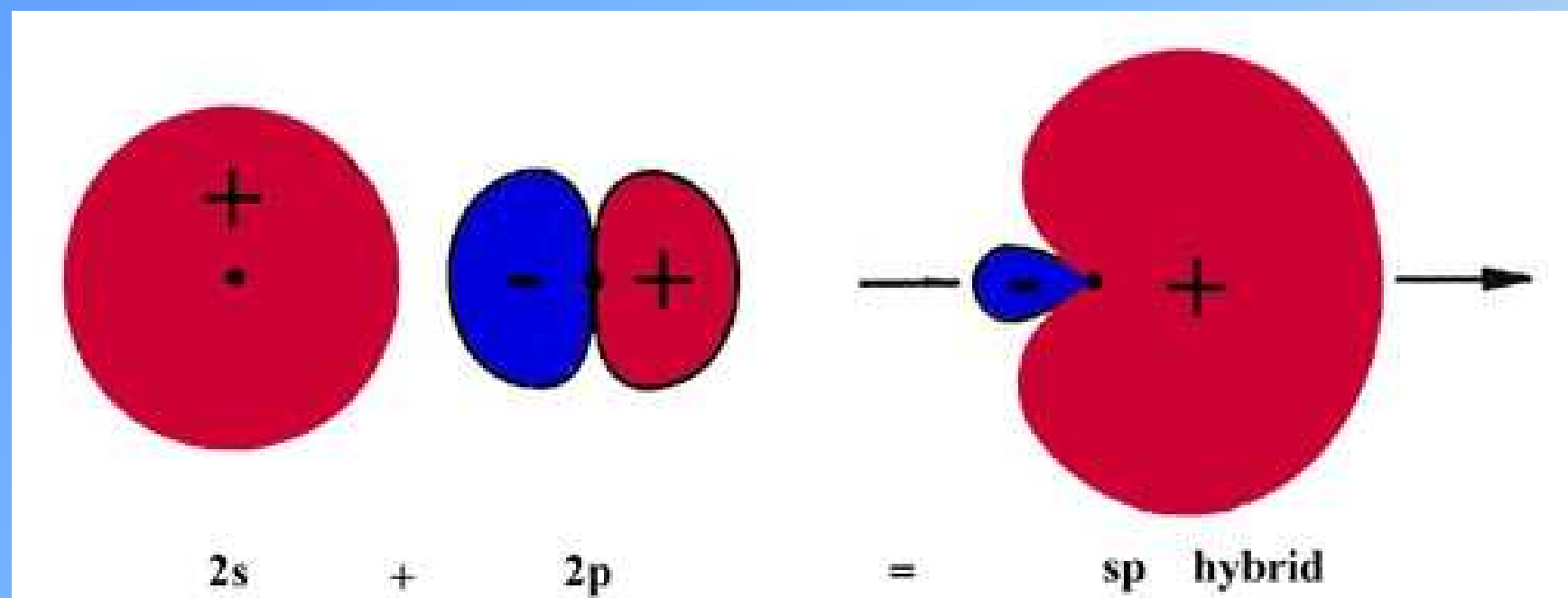
$$\Psi_1 = a_1 \Psi_S + \sqrt{1 - a_1^2} \Psi_{P_x}$$

$$\Psi_1\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = a_1 + \sqrt{3(1 - a_1^2)}$$

Условие максимальной связи

$$\frac{d\Psi_1}{da_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad a_1 = \frac{1}{2}; b_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \Psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{P_x}$$



Пусть 2-я связь лежит в пл-ти xz

$$(\theta = ?, \varphi = \pi)$$

$$\Psi_2 = a_2 \Psi_S + b_2 \Psi_{P_x} + d_2 \Psi_{P_z}$$

$$a_2 = -b_2 \sqrt{3}, \quad d_2 = \sqrt{1 - 4b_2^2}$$

$$\Psi_2(\theta, \pi) = -b_2 \sqrt{3}(1 + \sin \theta) + \sqrt{3(1 - 4b_2^2)} \cos \theta$$

Условие максимальной связи

$$\frac{d\Psi_2}{db_2} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\Psi_2}{d\theta} = 0$$

$$a_2 = \frac{1}{2}; b_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}; d_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}; \theta = 19^\circ 28'$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}\Psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\Psi_{P_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{P_z}$$

Угол между первой и второй гибридной связью

$$\Delta\theta_{12} = 90^\circ + 19^\circ 28' = 109^\circ 28'$$

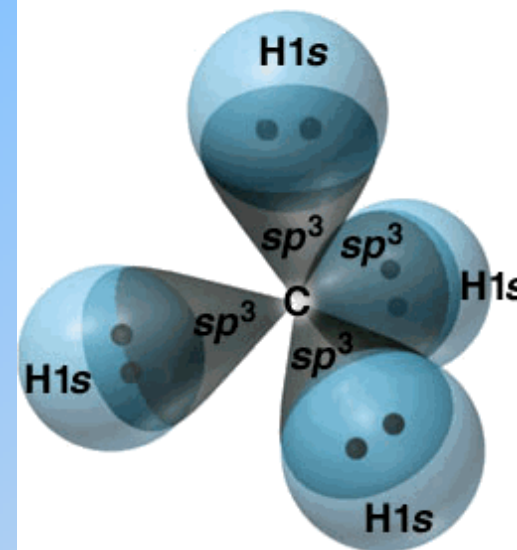
Равен тетраэдрическому углу

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\Psi_S + \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_{P_x}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}\Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}}\Psi_{P_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{P_z}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}}\Psi_{P_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{P_y} - \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_{P_z}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2}\Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}}\Psi_{P_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{P_y} - \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_{P_z}$$



Общий вид ВФ для sp^x -гибридизации

$$\Psi_i = N_i \left(\Psi_s + a_i \left(n_{ix} \Psi_{p_x} + n_{iy} \Psi_{p_y} + n_{iz} \Psi_{p_z} \right) \right)$$

$$\delta_{ij} = \int \Psi_i \Psi_j dV =$$

$$\begin{aligned} &= N_i N_j \left(1 + a_i a_j (n_{ix} n_{jx} + n_{iy} n_{jy} + n_{iz} n_{jz}) \right) = \\ &= N_i N_j \left(1 + a_i a_j \cos(\widehat{\mathbf{n}_i \mathbf{n}_j}) \right) \end{aligned}$$

Общий вид ВФ для sp^x -гибридизации

Ортогональность: $1 + a_i a_j \cos \theta_{ij} = 0$

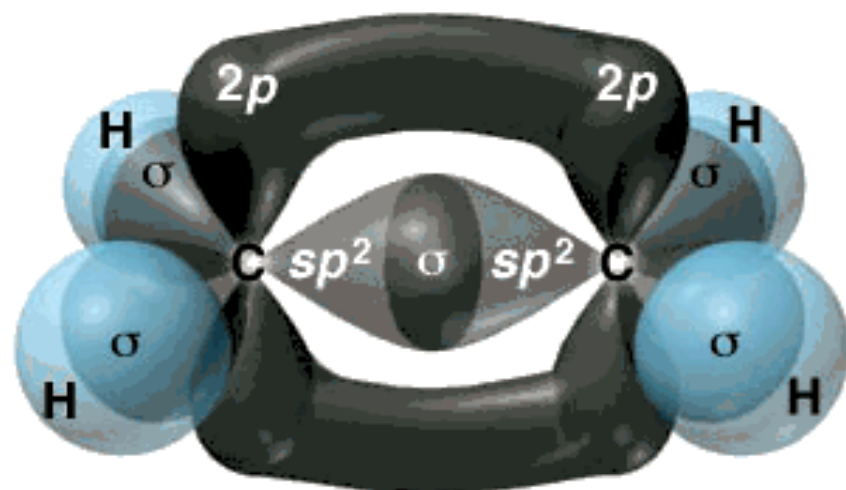
Степень гибридизации: $sp^x = sp^{a_i^2}$

$$a_i = a_j, \quad \theta_{ij} = 120^\circ \Rightarrow a_i = \sqrt{2}, \quad sp^2$$

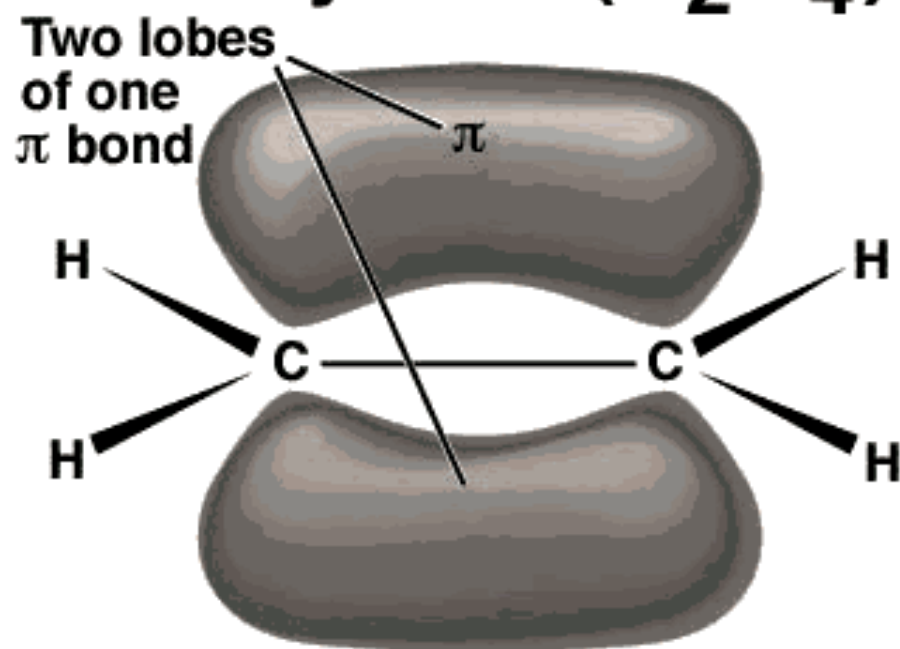
$$a_i = a_j, \quad \theta_{ij} = 180^\circ \Rightarrow a_i = 1, \quad sp$$

Возможны более сложные варианты гибридизации (s,p,d)

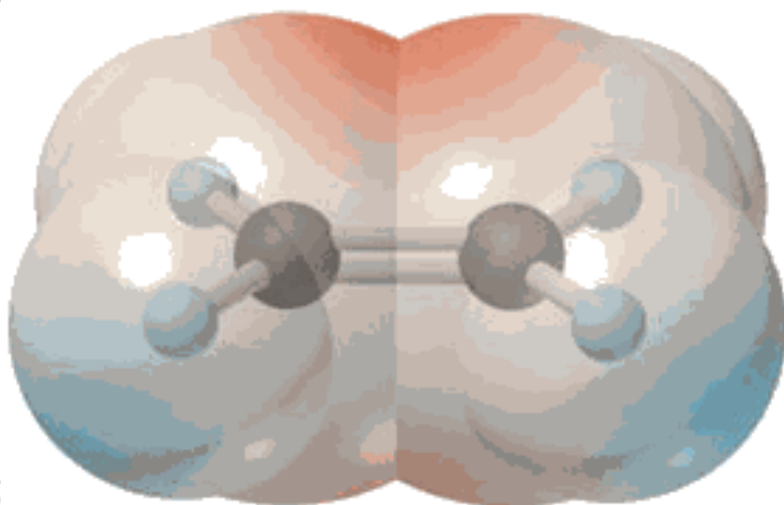
The σ and π Bonds of Ethylene (C_2H_4)



A



B

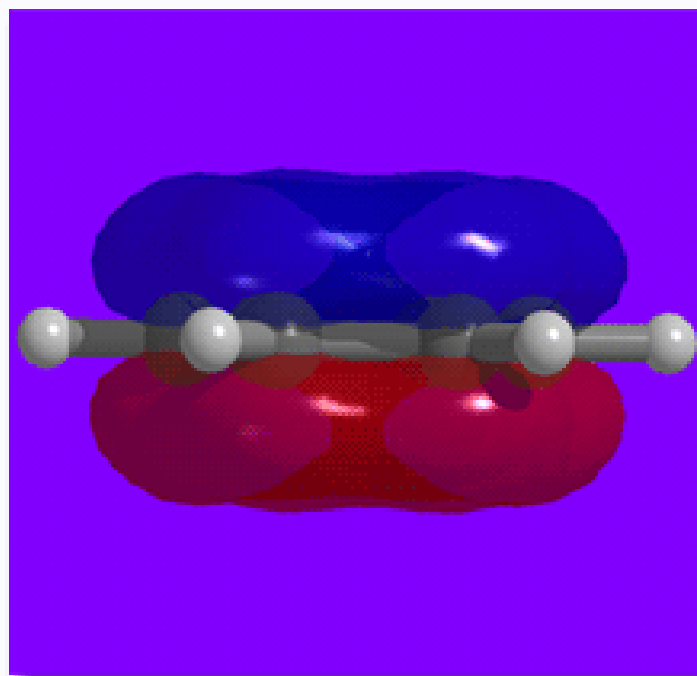
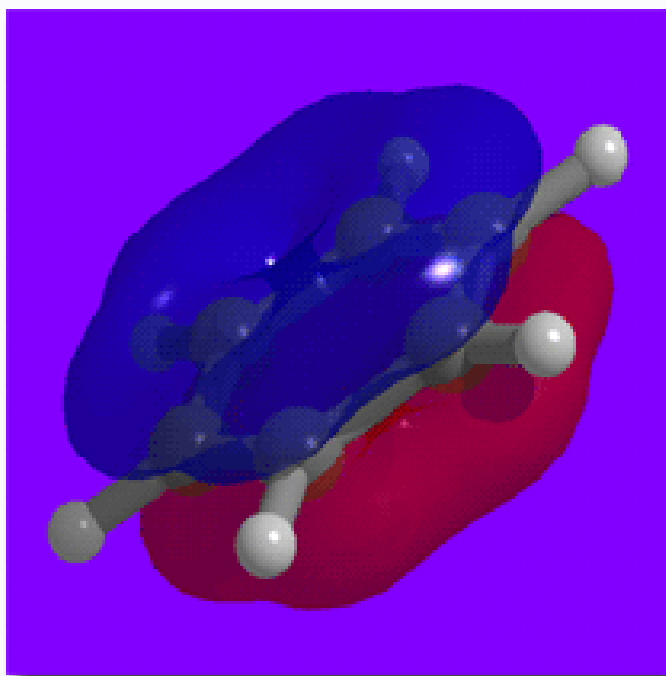
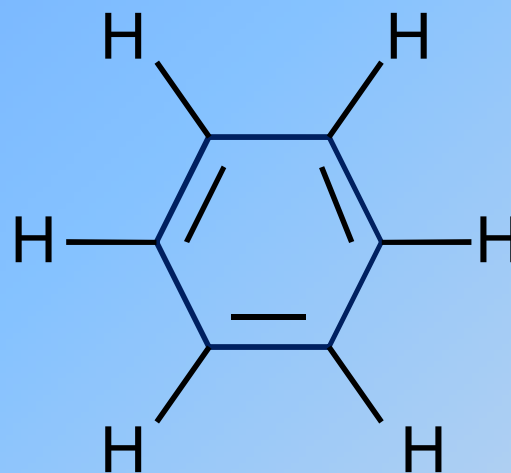


C



D

Бензол C_6H_6

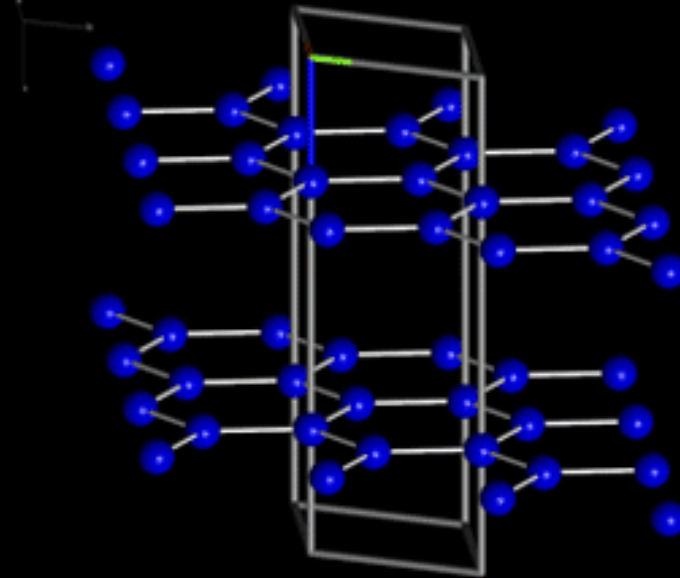


Алмаз и графит

GRAPHITE



GRAPHITE
C
hex



DIAMOND



Колебательная и вращательная энергии двухатомных молекул

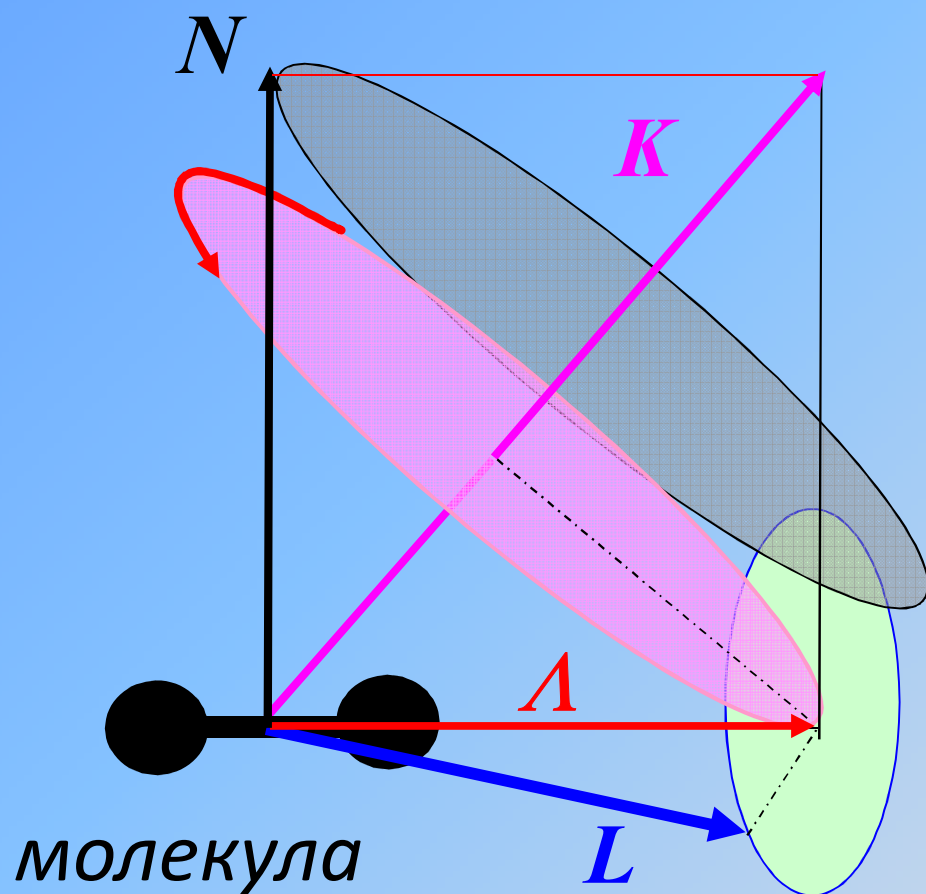
Приближение Борна-Оппенгеймера

- $M_{\text{яд}} \gg m_e \rightarrow$ можно сначала определить энергию системы электронов, $U_e(R)$ (*терм*), при неподвижных ядрах
- Найти *вращательную* и *колебательную* энергии движения ядер в найденном поле $U_e(R)$
 - Движение двух ядер, сводится к задаче движения одной частицы с приведенной массой M в центрально-симметричном поле $U_e(R)$.
 - Затем, задача сводиться к задаче одномерного движения частицы в эффективном поле $U_k(R)$, равном

$$U_k(R) = U_e(R) + \text{центробежная энергия}$$

Центробежный потенциал и эффективное поле

Моменты двухатомной молекулы, $S=0$



L - орбитальный момент
электронов

Λ – проекция орбитального
момента электронов

N – момент вращения
ядер

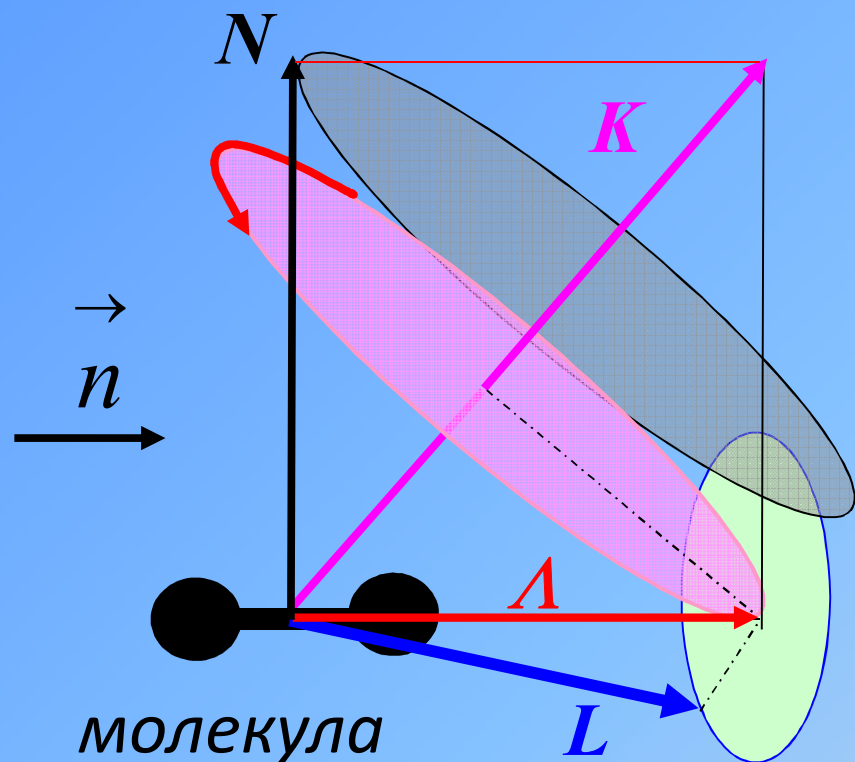
K – полный момент
молекулы

Оператор центробежной энергии ядер

$$\frac{\hbar^2}{2MR^2} \hat{N}^2 = \frac{\hbar^2}{2MR^2} \left(\hat{\vec{K}} - \hat{\vec{L}} \right)^2 = B(R) \left(\hat{\vec{K}} - \hat{\vec{L}} \right)^2$$

Эффективная потенциальная энергия

$$U_k(R) = U(R) + B(R) \overrightarrow{K}^2 + B(R) \left(\overrightarrow{L}^2 - 2 \overrightarrow{L} \overrightarrow{K} \right)$$



$$\overrightarrow{K}^2 = K(K+1)$$

$$\overrightarrow{L} = \vec{n} \Lambda \quad \overrightarrow{K} \vec{n} = \Lambda$$

$$\overrightarrow{L} \overrightarrow{K} = \left(\Lambda \vec{n} \right) \overrightarrow{K} = \Lambda^2$$

$$U_k(R) = U(R) + B(R)K(K+1) + B(R) \left(\overrightarrow{L}^2 - 2\Lambda^2 \right)$$

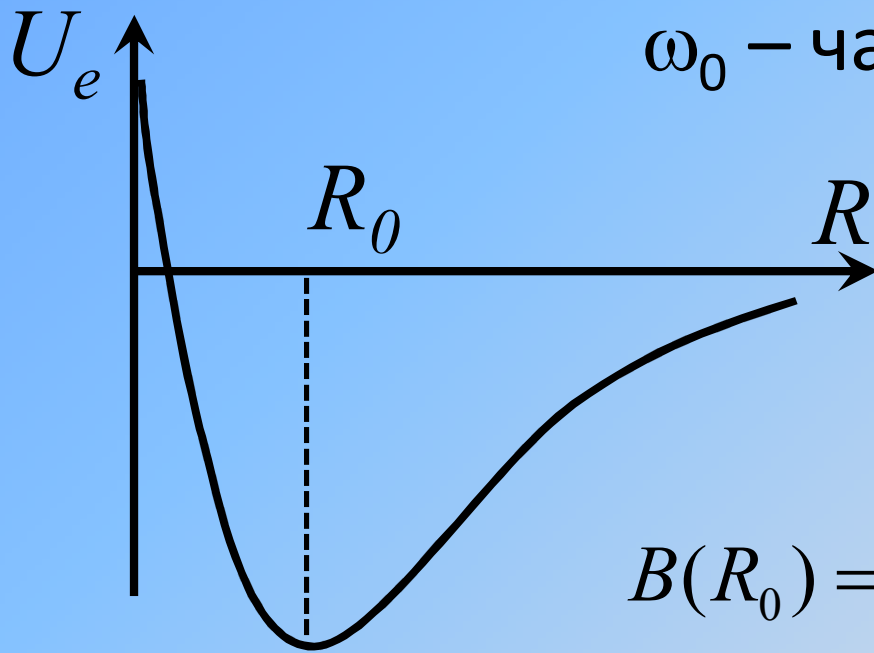
$$U_k(R) = U(R) + B(R)K(K+1)$$

Собственные значения энергии

Разложим $U(R)$ в ряд по степеням ΔR

$$U_k(R) = U_e(R_0) + \frac{M\omega_0^2}{2} \Delta R^2 + B(R_0)K(K+1)$$

ω_0 – частота колебаний молекулы



$I = MR_0^2$ – момент инерции

$B(R_0) = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} = \frac{\hbar^2}{2I}$ – ротационная постоянная

Решение УШ:

$$W = U_e + B_e K(K + 1) + \hbar \omega_0 (\nu + \frac{1}{2})$$

где $\nu = 0, 1, 2, \dots$

$$W = W_e + W_K + W_u$$

энергия
связи

энергия
ротатора

колебательная
энергия

Оценка для энергий

$$W_e \sim \frac{\hbar^2}{mR_0^2} \quad W_u|_{\Delta R \sim R_0} \sim W_e \Rightarrow W_u \sim \sqrt{\frac{m}{M}} W_e$$

$$W_K \sim \frac{\hbar^2}{MR_0^2} \sim \frac{m}{M} W_e$$

$$W_e : W_u : W_k \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$$

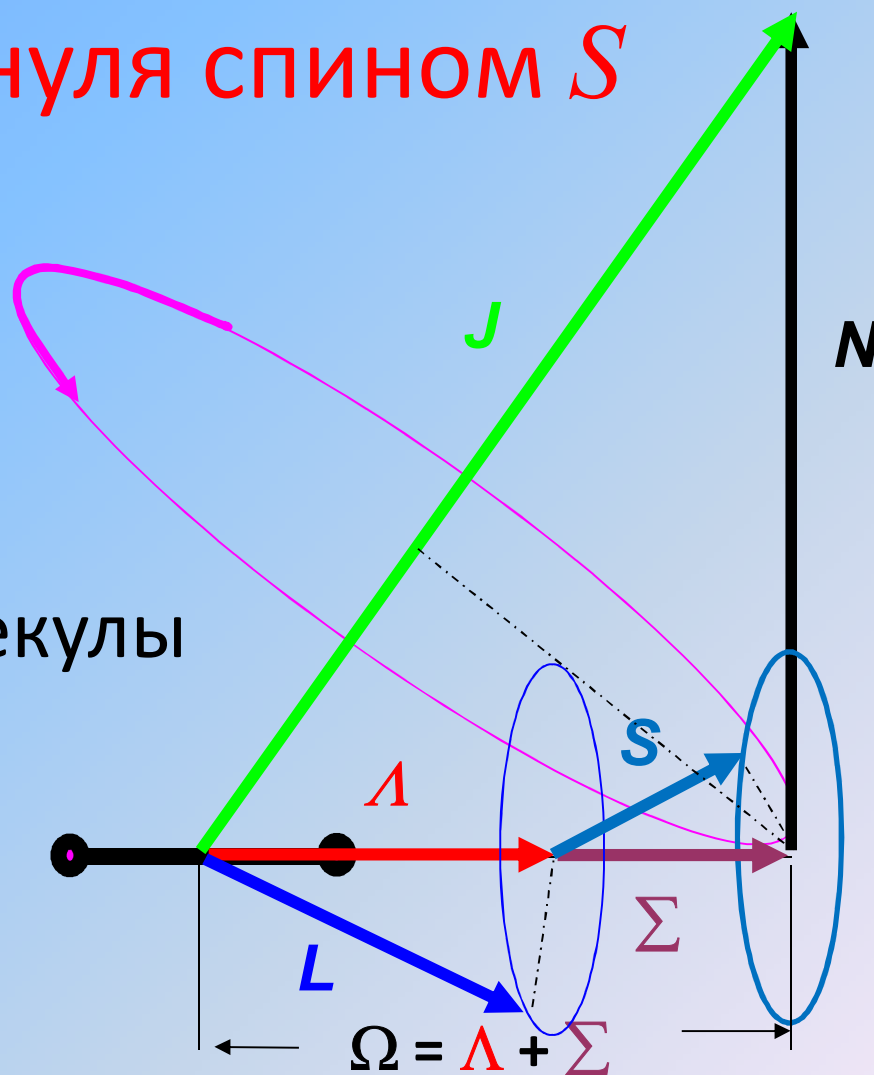
Молекулярные термы с отличным от нуля спином S

Энергия спин-орбитального взаимодействия велика по сравнению с разностью между двумя вращательными уровнями

J – полный момент молекулы

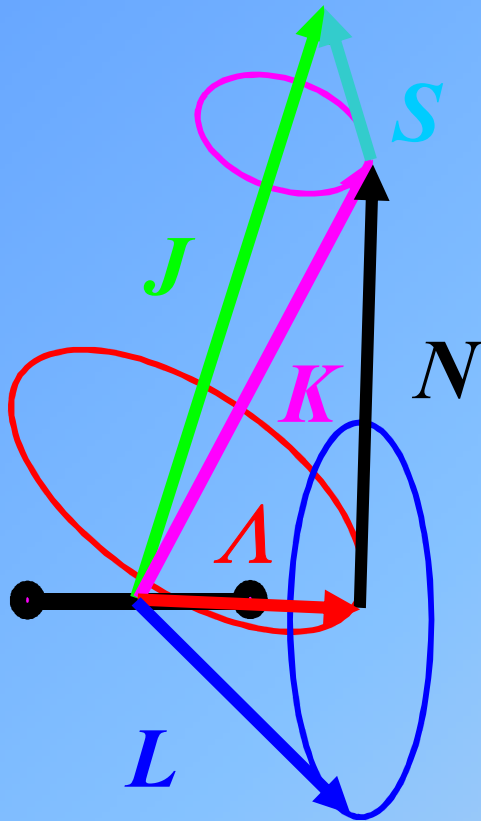
Ω – его проекция

K – не сохраняется



$$W = U_e + A_e \Omega + \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_e [J(J+1) - 2\Omega^2]$$

Молекулярные термы с отличным от нуля спином S



Энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с разностью между двумя вращательными уровнями (взаимодействие спин-ось)

J – полный момент молекулы

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$$

$$W = U_e + B_e K(K + 1) + \hbar \omega_0 (\nu + \frac{1}{2}) + A_e \Lambda \frac{(J + S(J + S + 1))}{2K(K + 1)}$$

Порядок величин колебательной и вращательной энергии. Молекула CO.

$$M = 1.14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

$$R_0 = 0.113 \text{ нм}$$

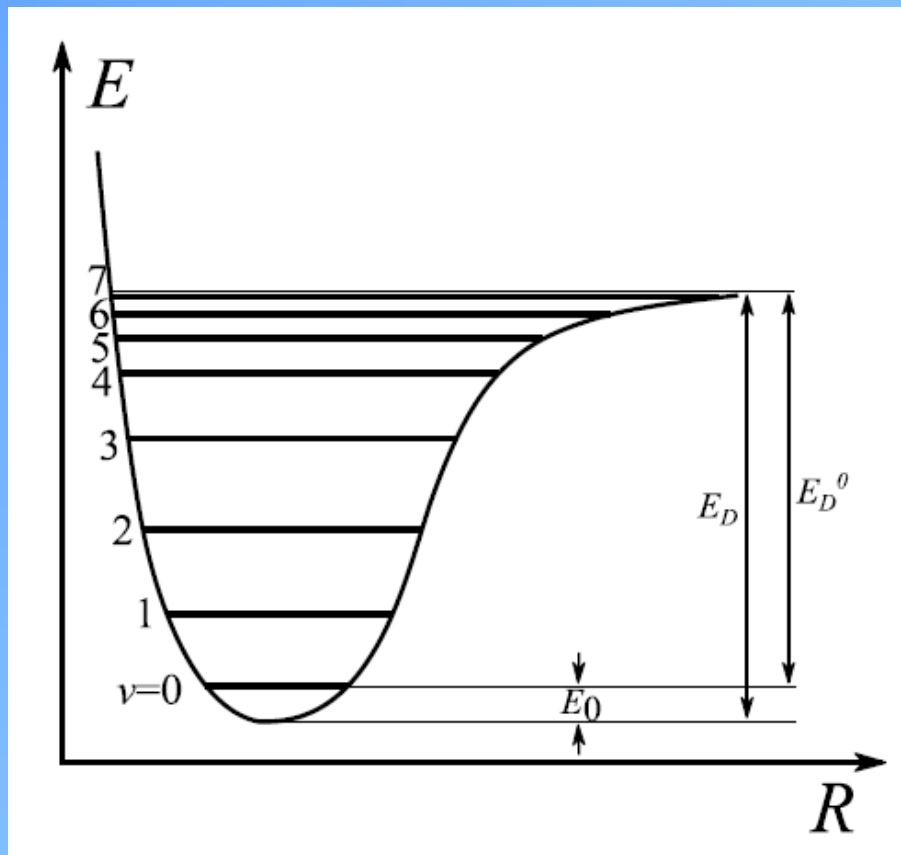
$$I = 1.46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

Минимальная энергия вращение ($J = 1$) – $\frac{\hbar}{I} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$

Колебательная энергия – $W_v \approx \hbar \omega_0 \approx 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$

$$\omega_{\text{вр}} = \left(\frac{2W_k}{I} \right) \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \quad \omega_0 \approx 1.3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$$

Учет ангармонизма



Реальная яма:

- порог диссоциации
- конечное число уровней
- нужно учитывать 3 и 4 степень разложения по ΔR

Приближенная формула:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \left(1 - \chi \left(v + \frac{1}{2} \right) \right)$$

уровни сгущаются

E_D - порог диссоциации, реальная энергия диссоциации ($E_D - E_0$)

Многоатомные молекулы.

- Здесь – основные положения
- Теория групп (симметрии молекул при преобразованиях координат)
 - классификация **термов** многоатомных молекул
 - определение степени **вырождения** состояний
 - **расщепление** состояний под влиянием возмущений
 - установление **правил отбора**
 - классификация **собственных колебаний**
 - и т.д.
- Приближение Борна–Оппенгеймера

Основные положения

n электронов и N ядер с зарядами $+Z_\alpha e$

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{эл}} + \hat{T}_{\text{яд}} + \hat{U}$$

$$\hat{T}_{\text{эл}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right) \quad \xi_i, \eta_i, \zeta_i$$

$$\hat{T}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \right) \quad x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$$

$$\hat{U} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha < \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \hat{W}$$

Переход в систему центра масс

$$\xi_i, \eta_i, \zeta_i, x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha \rightarrow \xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i, x'_\alpha, y'_\alpha, z'_\alpha$$

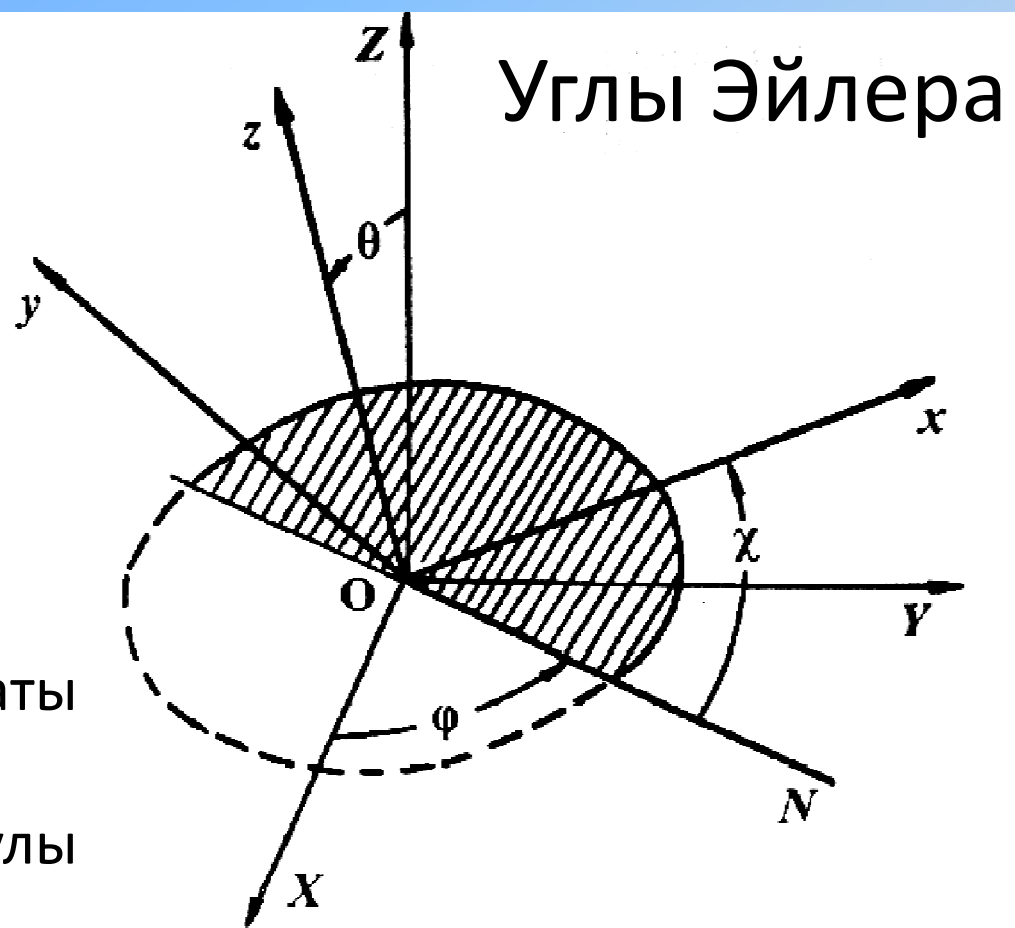
- Появился оператор и ВФ **полного импульса системы частиц**
- Число независимых координат **уменьшилось на 3**

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha x'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha y'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha z'_\alpha = 0$$

$$\hat{H} = \hat{T}'_{эл} + \hat{T}'_{яд} + \hat{U}$$

Переход к подвижной системе координат

$$\xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i, x'_\alpha, y'_\alpha, z'_\alpha \rightarrow x_i, y_i, z_i, x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$$



Новые координаты
связаны с осями
инерции молекулы

Итого $3N$ координат

- Для нелинейной молекулы
 - 3 координаты центра масс
 - 3 угла ориентации молекулы (определяют оси подвижной системы)
 - $3N - 6$ координат ядер в подвижной системе
- Для линейной молекулы
 - 3 координаты центра масс
 - 2 угла ориентации молекулы (определяют оси подвижной системы)
 - $3N - 5$ координат ядер в подвижной системе

Двухатомная молекула (разделение точное)

$$\hat{T}_{\text{яд}} = \hat{T}_{\text{кол}} + \hat{T}_{\text{вр}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

ρ – межъядерное расстояние

Многоатомная молекула (разделение приближенное)

$$\hat{T}_{яд} = \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр}$$

$\hat{T}_{кол}$ зависит от $3N - 6$ (или $3N - 5$) координат ядер

$$\hat{T}_{вр} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu}(\rho) \hat{M}_{p\lambda} \hat{M}_{p\mu}$$

$$\hat{T}_{вр} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z} \right)$$

В системе
главных осей

Гамильтониан в подвижной системе координат

$$\hat{H} = \hat{T}_э(x) + \hat{U}(x, \rho) + \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр}(\rho, \theta)$$

$$\Psi(x, \rho, \theta) = \Psi_э(x, \rho) \Psi_{кол}(\rho) \Psi_{вр}(\theta)$$

- x – $3n$ координат электронов;
- ρ – $3N - 6$ ($3N - 5$) относительных координат ядер;
- θ – 3 угловые координаты (2 - для линейной молекулы).

Энергия электронов

$$\hat{H}_{\text{эл}} = \hat{T}_{\text{эл}}(x) + \hat{U}(x, \rho)$$

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2)\dots\Psi_m(n)$$

$a, b\dots m$ - набор квантовых чисел электрона в атоме
 $1, 2, \dots n$ - номера электронов

Детерминант Слейтера

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \dots & \Psi_m(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_a(n) & \dots & \Psi_m(n) \end{vmatrix}$$

Так как проекция спина m_s имеет два значения $\pm\frac{1}{2}$,
можно построить 2^n подобных определителей

Пример: $n = 4$

- Полное число начальных антисимметричных функций $2^n = 16$
- Считаем, что в образовании **устойчивых** химических связей участвуют два электрона с противоположными спинами
- Максимальное число связей по два электрона равно **2**

Возможные конфигурации, образующие связи

$a — b$

$a \quad b$

$a \quad b$

$\begin{array}{cc} | & | \end{array}$

$\times$

$c — d$

$c \quad d$

$c \quad d$

A

B

C

Способы размещения проекции спина $m_s = \pm 1/2$

	a	b	c	d	Конфигур
Ψ_1	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$	A C
Ψ_2	$+1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-1/2$	B C
Ψ_3	$+1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$+1/2$	A B
Ψ_4	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$-1/2$	A B
Ψ_5	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	A C
Ψ_6	$-1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	B C

Устойчивая связь



Орбитальная функция симметрична



Полная функция антисимметрична



Спиновая функция антисимметрична

Структуры Румера

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_1 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_5)$$

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4 + \Psi_6)$$

$$\Psi_C = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_5 - \Psi_6)$$

Энергия электронов

$$\int \Psi^* \hat{H}_{эл} \Psi d\tau = W_{эл}$$

$$\int \Psi_{\vartheta}^*(x, \rho) \hat{H} \Psi_{\vartheta}(x, \rho) d\tau_x \cong W_{\vartheta}(\rho) + \hat{T}_{кол} + \hat{T}_{вр}$$

Энергия колебаний

$$W_{\text{эл}}(s) = W_{\text{эл}}(\rho_o) + \Delta W(\Delta\rho)$$

$$q = \Delta\rho = \rho - \rho_o$$

Для малых смещений

$$\hat{H}_{\hat{e}\hat{t}\ddot{e}} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} (m_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k + k_{ik} q_i q_k)$$

Переход к нормальным координатам

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2 \right)$$

Здесь $Q_{\alpha i} = \sqrt{m_{\alpha}} q_{\alpha i}$

$$\dot{Q} \rightarrow \hat{P}_{\alpha i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha i}}$$

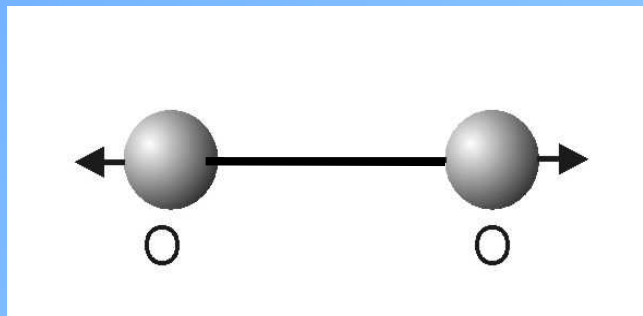
Гамильтониан распадается на сумму
3N независимых слагаемых

$$\hat{H}_{\text{кол}} = \sum_{\alpha, i} \frac{1}{2} \left(\hat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_{\alpha}^2 \hat{Q}_{\alpha i}^2 \right)$$

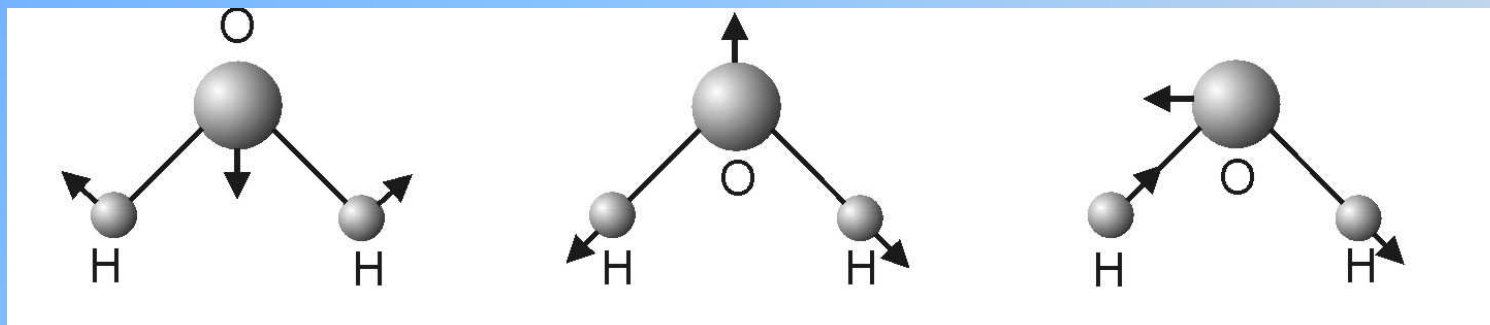


$$W(\nu) = \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sum_i (\nu_{\alpha i} + 1/2)$$

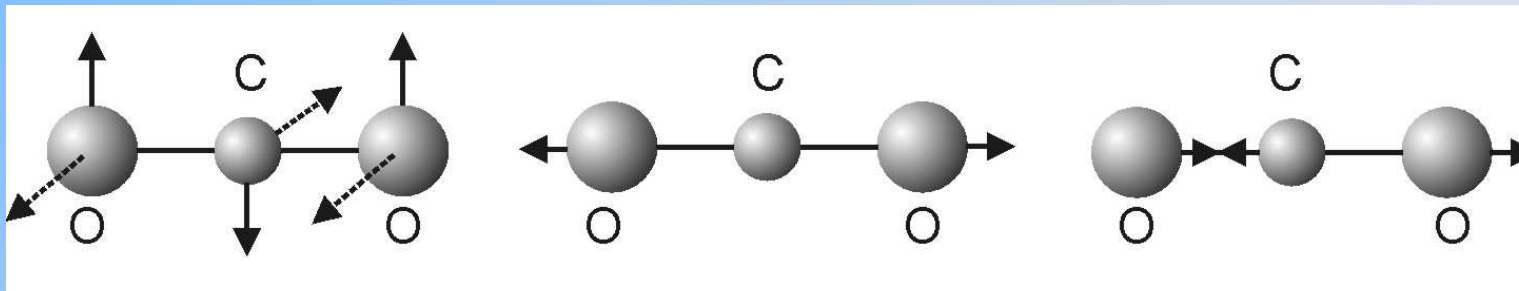
Двухатомная молекула – $2 \cdot 3 - 5 = 1$ степень свободы



Трёхатомная молекула – $3 \cdot 3 - 6 = 3$ степени свободы



Линейная молекула – $3 \cdot 3 - 5 = 4$ степени свободы



Молекулярные группы

Группа	Частота
ОН	$1,1 \cdot 10^{14}$ Гц
NH ₄	$1,0 \cdot 10^{14}$ Гц
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$	$3,3 \cdot 10^{13}$ Гц
$= \text{C} = \text{C} =$	$5,0 \cdot 10^{13}$ Гц
$- \text{C} \equiv \text{C} -$	$6,7 \cdot 10^{13}$ Гц

Вращательная энергия

$$\hat{T}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z} \right)$$

Шаровой волчок $I_x = I_y = I_z \equiv I$

$$\hat{H}_{\text{ш}} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{J}^2$$

$$W_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad - \text{вырождена } 2J+1 \text{ раз}$$

Симметричный волчок $I_x = I_y \neq I_z$

$$\hat{H}_{\text{вп}} = \frac{\hbar^2}{2I_x} \hat{J}^2 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) \hat{J}_z^2$$

$$W_{\text{вп}} = \frac{\hbar^2}{2I_x} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) M_z^2$$

– двукратное вырождение

Асимметричный волчок $I_x \neq I_y \neq I_z$

$$J = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} W_1 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \\ W_2 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z} \right) \\ W_3 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right) \end{array} \right.$$

Асимметричный волчок $I_x \neq I_y \neq I_z$

$$J = 2 \left\{ \begin{array}{l} W_{1,2,3} = \frac{2\hbar^2}{I_{x,y,z}} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{y,z,x}} + \frac{1}{I_{z,x,y}} \right) \\ W_{4,5} = \hbar^2 \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right) \pm \\ \pm \hbar^2 \sqrt{\left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_z} \right)^2 - 3 \left(\frac{1}{I_x I_z} + \frac{1}{I_x I_z} + \frac{1}{I_y I_z} \right)} \end{array} \right.$$

Электронные спектры

Двухатомные молекулы

Правила отбора

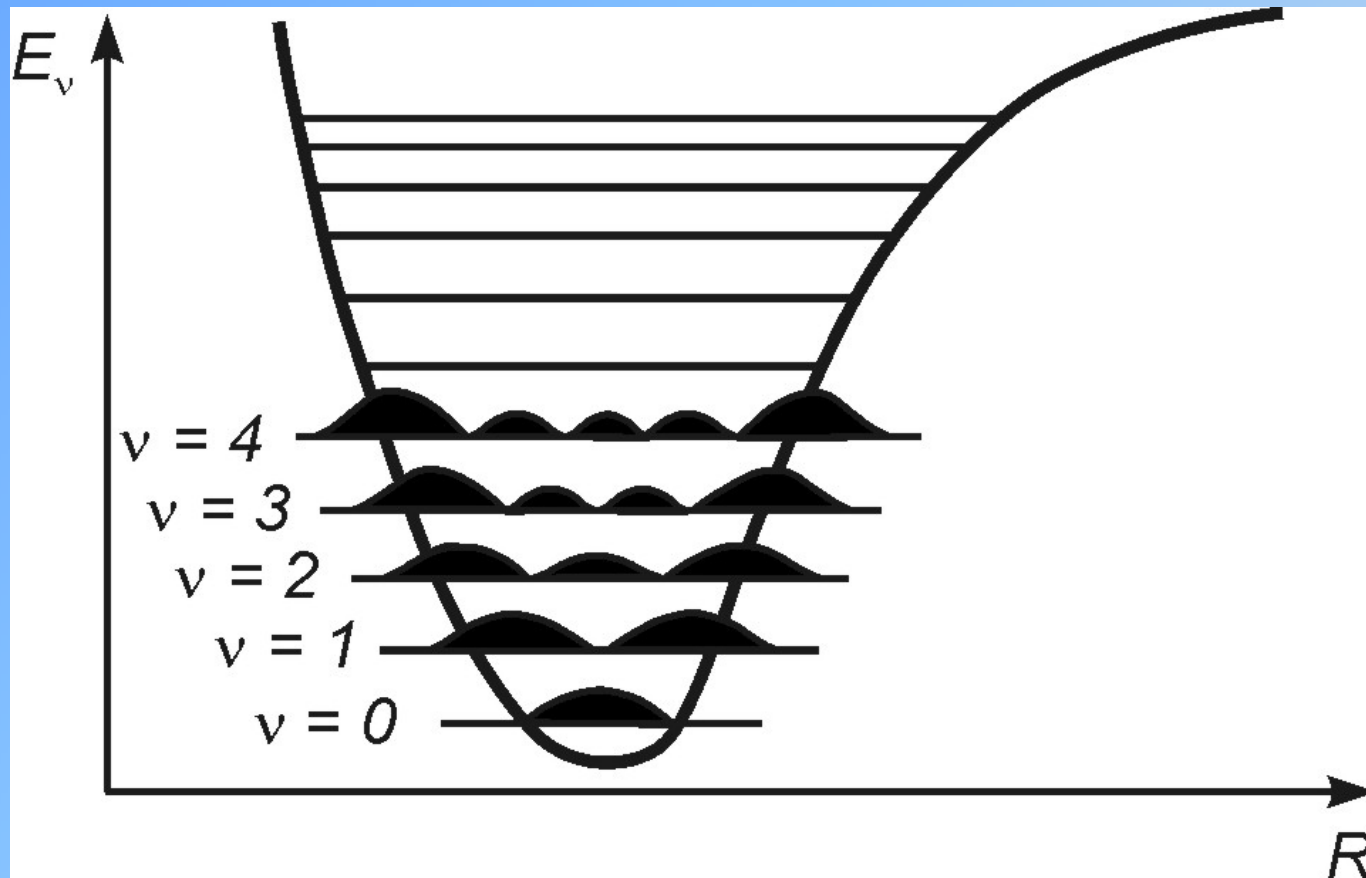
$$\Delta S = 0 \qquad \Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+ \qquad \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$$

Для гомоядерных

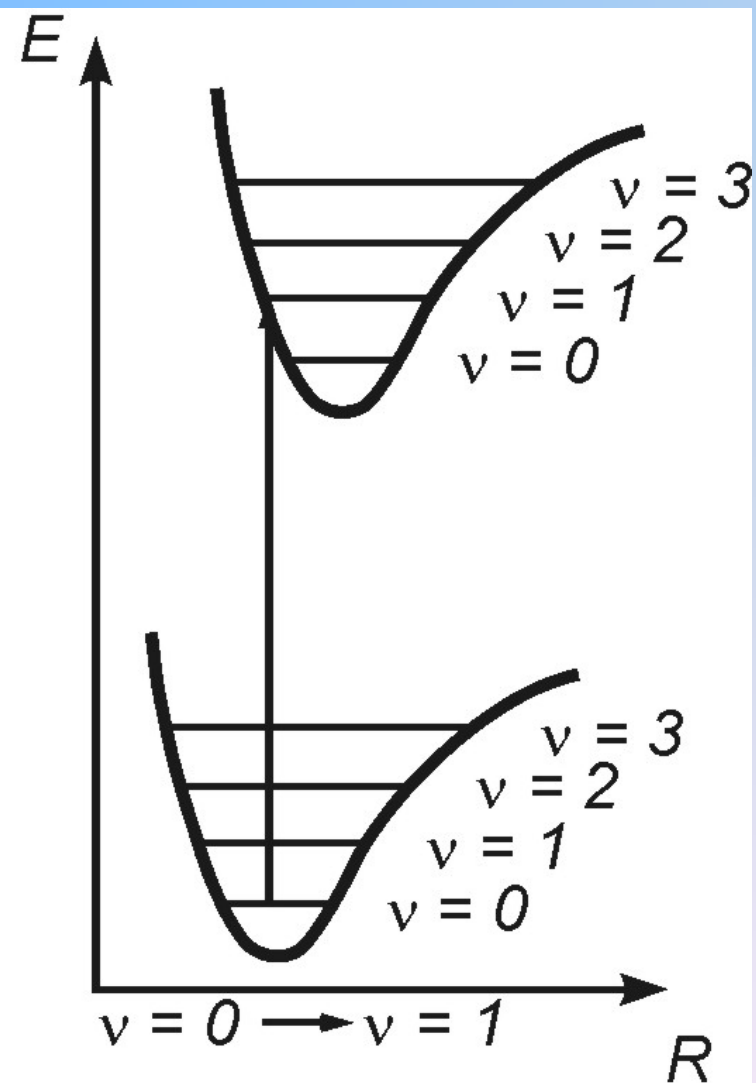
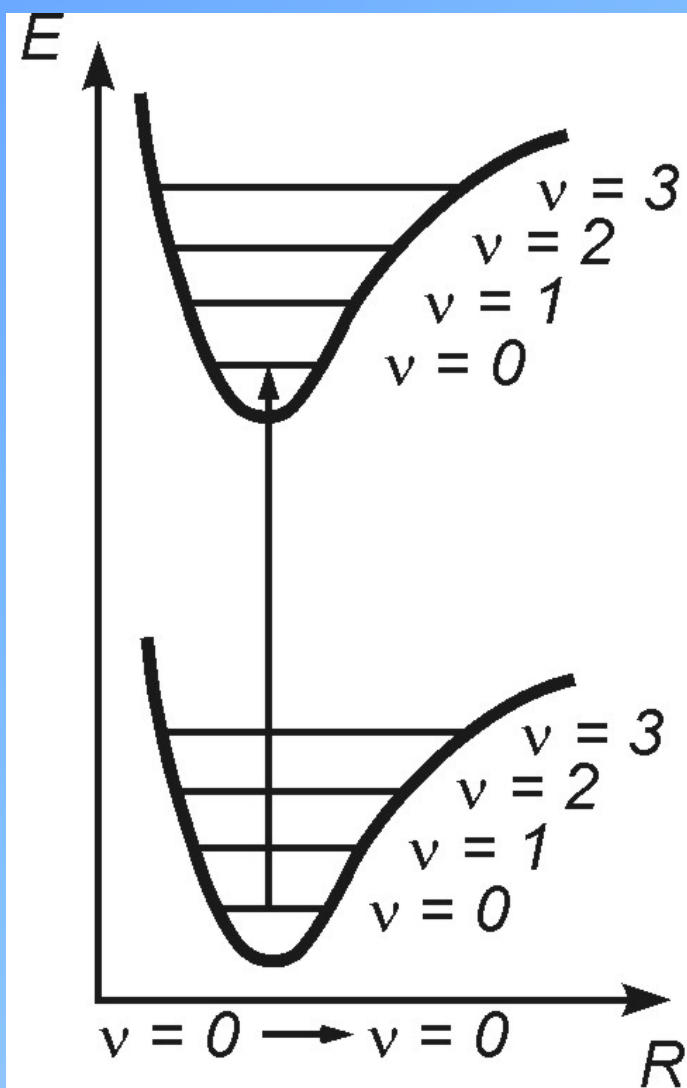
$$g \rightarrow u \qquad u \rightarrow g$$

Принцип Франка - Кондона

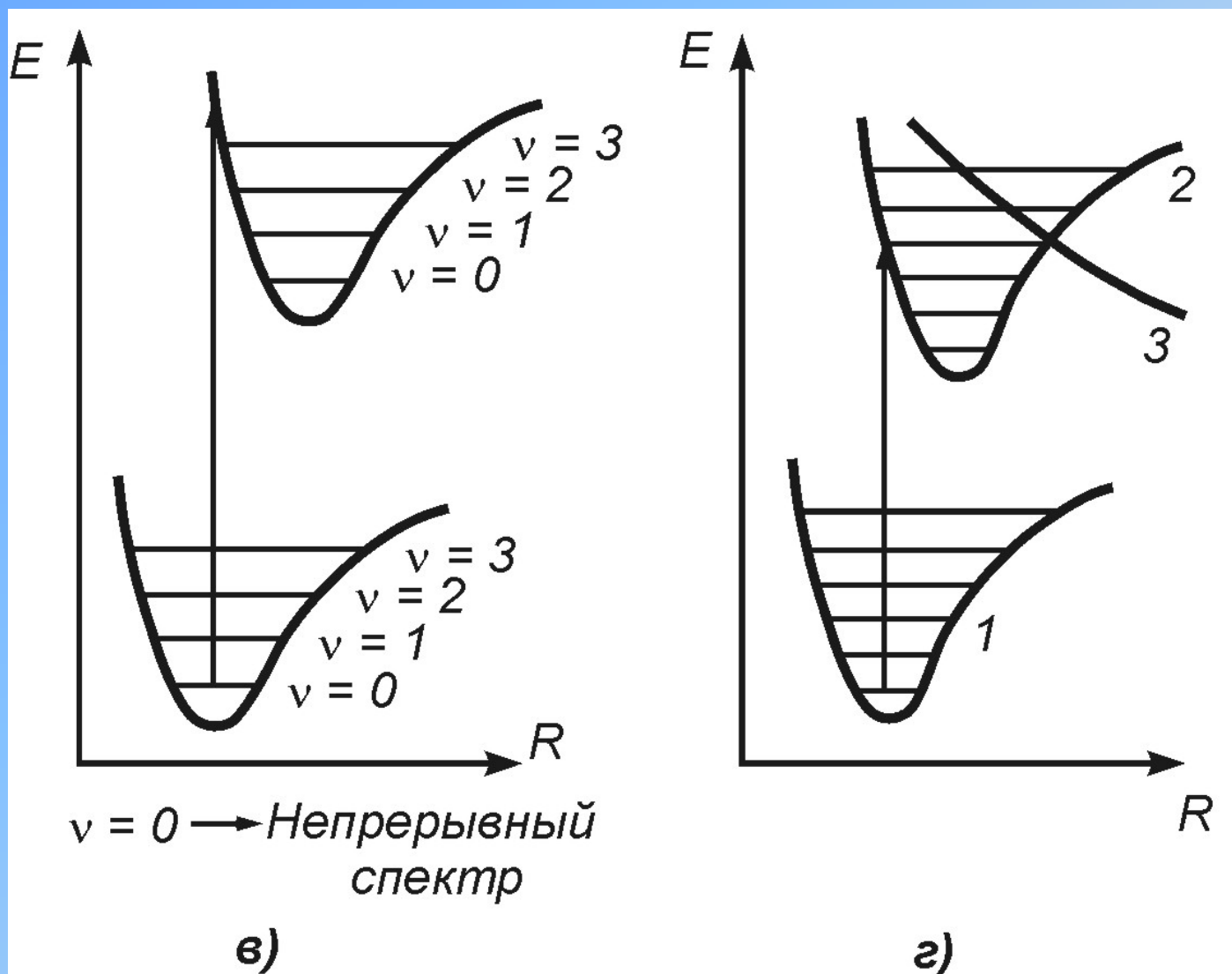


Электронно-колебательная энергия. Колебательные уровни. Плотность вероятности для различных колебательных состояний

Схемы реализации отбора переходов по принципу Франка-Кондона



Схемы реализации отбора переходов по принципу Франка-Кондона и преддиссоциации



Колебательные и вращательные спектры

Переходы между колебательными состояниями

Для молекул с **дипольным** электрическим моментом

В гармоническом приближении правило отбора

$$\Delta \nu = \pm 1$$

Переходы между вращательными уровнями

Для молекул с **дипольным** электрическим моментом

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M_J = 0$$

$$W_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$\omega = W_{\text{вр}, J+1} - W_{\text{вр}, J} = \frac{\hbar}{I} (J+1)$$

$$\Delta\omega = \omega_{J+1, J} - \omega_{J, J-1} = \frac{\hbar}{I}$$

Колебательно-вращательные спектры

Переход из состояния $\nu = 1$ в $\nu = 0$

P - ветвь, $\Delta J = -1$

R - ветвь, $\Delta J = 1$

$$\omega_P = \frac{W_{1,J-1} - W_{0,J}}{\hbar} = \omega_o - \frac{J\hbar}{I}; \quad (J = 1, 2, 3 \dots)$$

$$\omega_R = \frac{W_{1,J+1} - W_{0,J}}{\hbar} = \omega_o + \frac{(J+1)\hbar}{I}; \quad (J = 0, 1, 2 \dots)$$

$\Delta J = 0$ - Q - ветвь (бывает запрещена)

Нижние колебательные уровни основного электронного состояния CO_2

