

Государственный университет «Дубна»
Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра Ядерной физики

Специальный семинар по физике ядра и ядерным реакциям

В.В.Самарин

Молекулы

Вопрос 15.

2019

Вопрос 15. Молекулы.

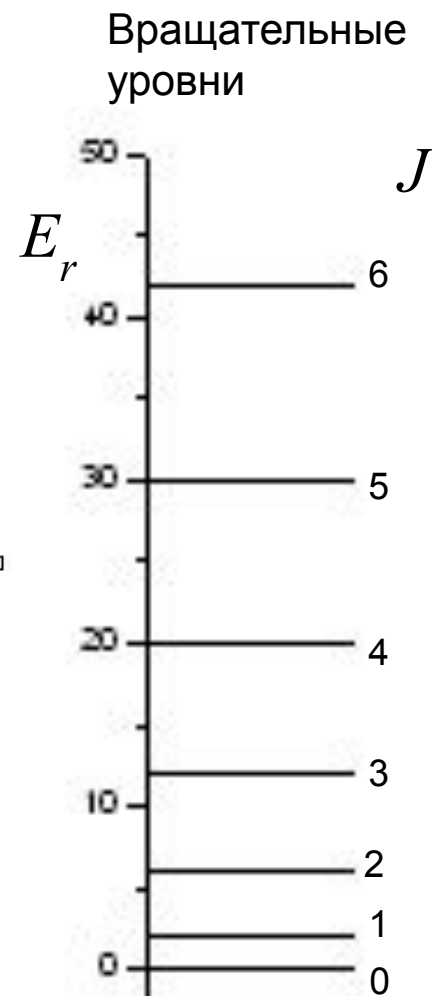
- Основы физики молекул.
- Молекулярные спектры излучения и поглощения.
- Адиабатическое приближение.
- Термы двухатомной молекулы.
- Типы химической связи.

Основы физики молекул. Вращение ядер (атомных остовов).

Качественное представление о движении ядер (атомных остовов) дает рис. 13.2. Вращение ядер вокруг оси OB , перпендикулярной оси молекулы OA показано на рис. 13.2а, а сочетание вращения и колебаний – на рис. 13.2б.



Рис. 13.2. Качественная картина вращения (а) и сочетания вращения и колебаний (б) атомных ядер в двухатомной молекуле. Случаю (а) соответствует модель ротатора.



При вращении бесструктурной двухатомной молекулы с неизменным межъядерным расстоянием R_0 (ротатора, см. рис. 13.2а) вращательная энергия E_r выражается через квадрат момента импульса $N^2 = \hbar^2 J(J+1)$, см. рис. 13.3а

формулы 19

$$E_r = \frac{N^2}{2I} = BJ(J+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (13.3)$$

где J – вращательное квантовое число, принимающее значения $J = 0, 1, 2, \dots$,

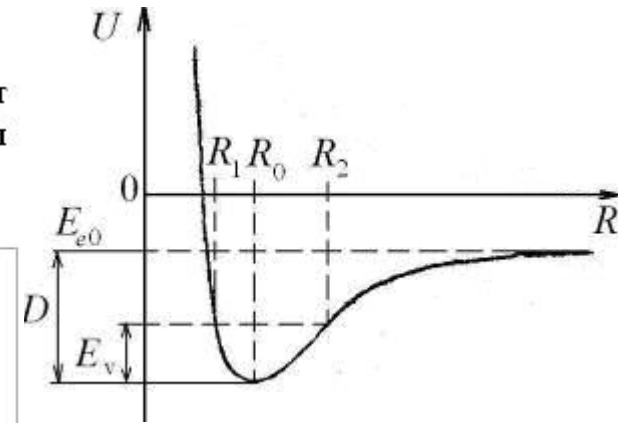
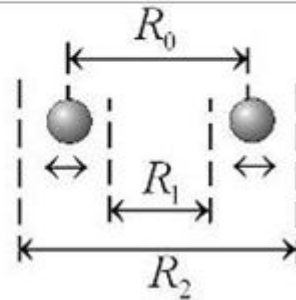
$I = \mu R_0^2$ – момент инерции двухатомной молекулы с массами атомов M_1, M_2 и приведенной массой

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (13.4)$$

Основы физики молекул. Колебания ядер (атомных остовов).

Качественное представление о движении ядер (атомных остовов) дает рис. 11.3. При колебании ядер с энергией E_v расстояние R между ними меняется в пределах от R_1 до R_2 , где $E_v = U(R_1) = U(R_2)$ (рис. 11.3).

Рис. 11.3. Качественная картина колебаний атомных ядер в двухатомной молекуле



Колебательные уровни

Колебательная энергия квантового осциллятора принимает дискретный ряд значений. Для низлежащих уровней применима формула уровней линейного осциллятора

$$E_v = \hbar\omega_v(v+1/2), \quad v=0,1,2,\dots, \quad (11.9)$$

где v – *колебательное квантовое число*. Колебательные уровни E_v и E'_v для двух электронных энергий $U_1(R)$ и $U_3(R)$ показаны на рис. 11.2. Минимальная колебательная энергия (называемая также энергией нулевых колебаний) равна

$$E_0 = \hbar\omega_v/2, \quad (11.10)$$

поэтому точное выражение для энергии диссоциации

формулы 19

$$D = E_{e0} - U(R_0) - \hbar\omega_v/2. \quad (11.11)$$

Более точная формула для энергий колебательных уровней имеет вид

$$E_v = \hbar\omega_v \left[(v+1/2) - \gamma(v+1/2)^2 \right], \quad v=0,1,2,\dots, \quad (11.12)$$

поэтому интервалы между уровнями постепенно уменьшаются

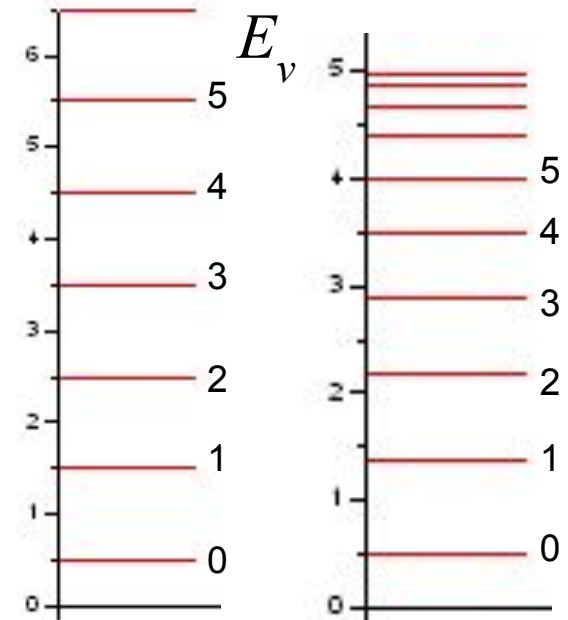
$$\Delta E_{v+1,v} = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_v [1 - 2\gamma(v+1)], \quad (11.13)$$

до нуля при максимальном значении колебательного квантового числа

$$v_{\max} \approx 1/(2\gamma) \gg 1, \quad (11.14)$$

Параметр $\gamma \ll 1$ называется *коэффициентом ангармоничности*

Линейный гармонический осциллятор Ангармонический осциллятор



Основы физики молекул. Виды энергии и спектры.

Энергия молекулы E может быть приближенно представлена суммой трех энергий: электронной E_e , колебательной E_v (индекс v от англ. vibration – колебание) и вращательной E_r (индекс r от англ. rotation – вращение)

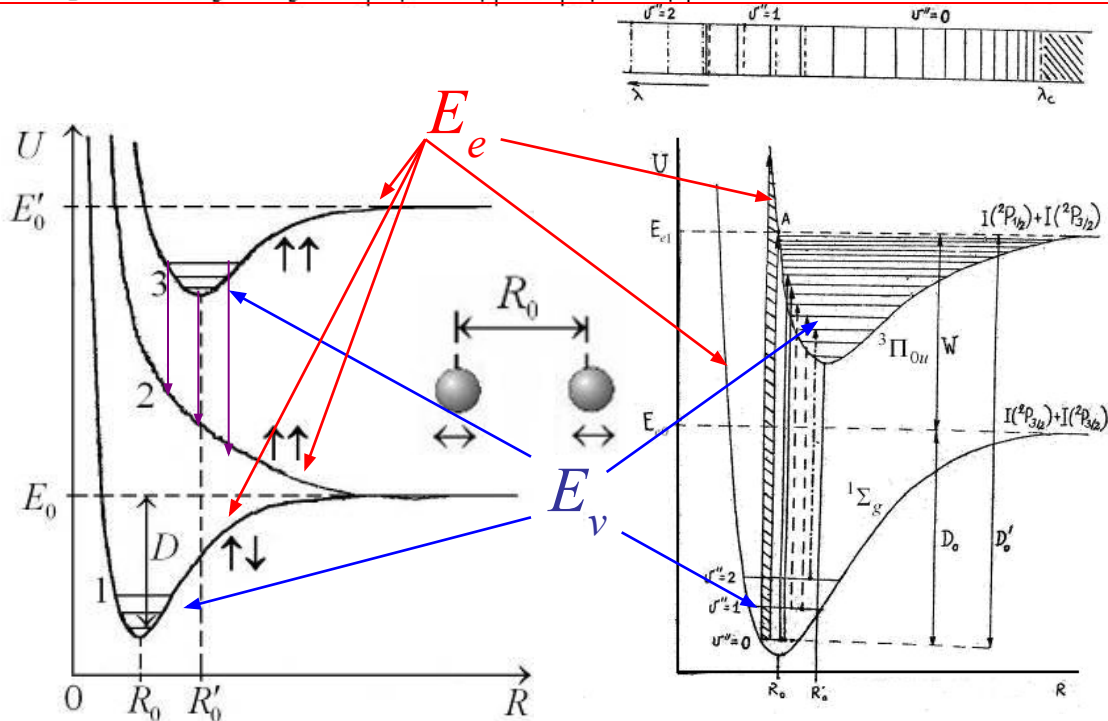
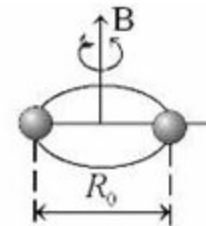
формулы 19

$$E = E_e + E_v + E_r, \quad (12.1)$$

причем обычно $E_e \gg E_v \gg E_r$. При изменении энергии молекулы от значения $E' = E'_e + E'_v + E'_r$ до значения $E'' = E''_e + E''_v + E''_r < E'$ энергия испущенного фотона равна

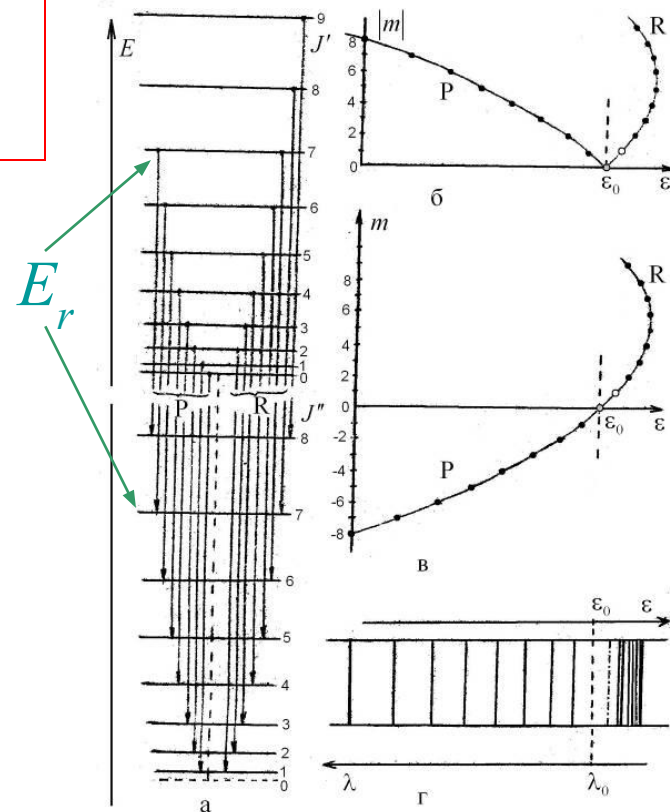
$$E_f = E' - E'' = E'_e - E''_e + E'_v - E''_v + E'_r - E''_r$$

причем $E'_e - E''_e \gg |E'_v - E''_v| \gg |E'_r - E''_r|$.



Сплошной спектр излучения водорода H_2

Электронно-колебательный спектр поглощения йода I_2



Полосатый электронно-вращательный спектр излучения гидроксидов OH с кантами

Молекулярные спектры поглощения

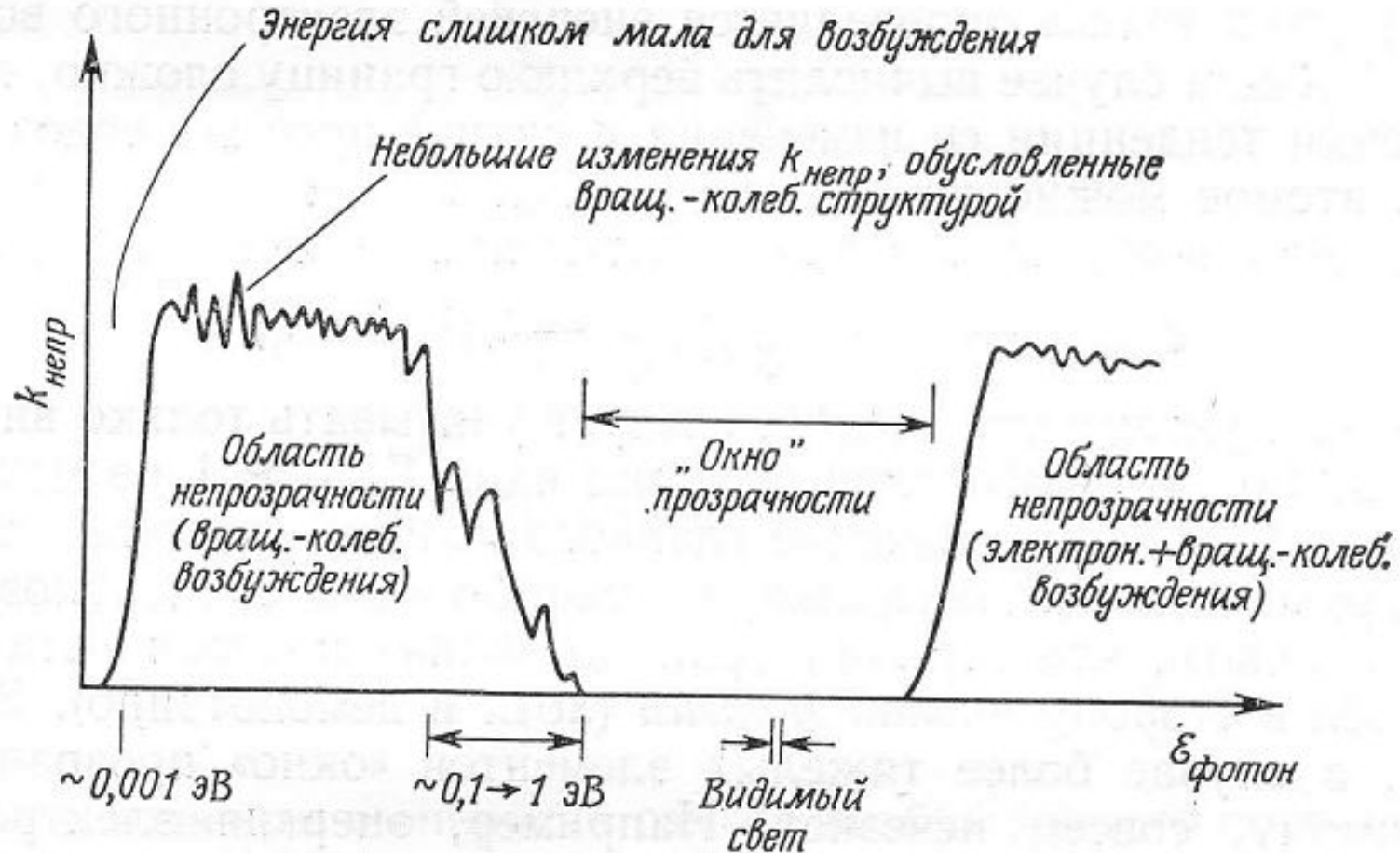
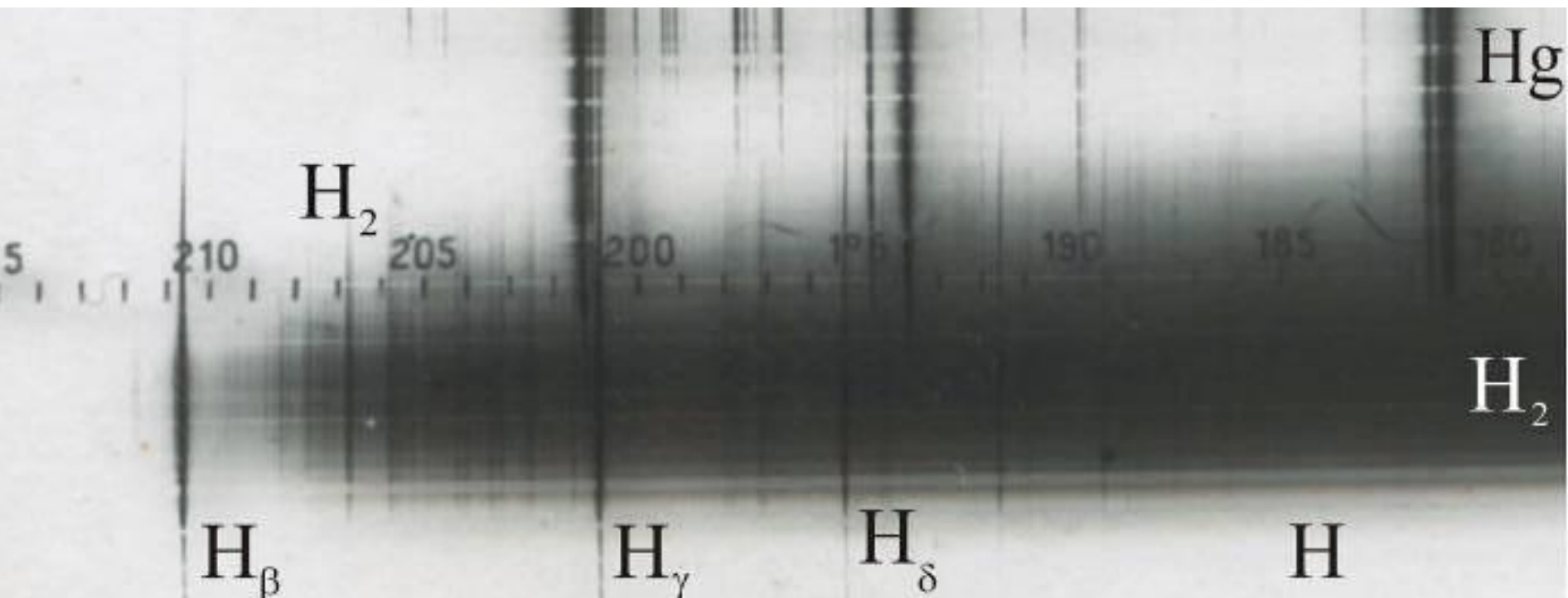
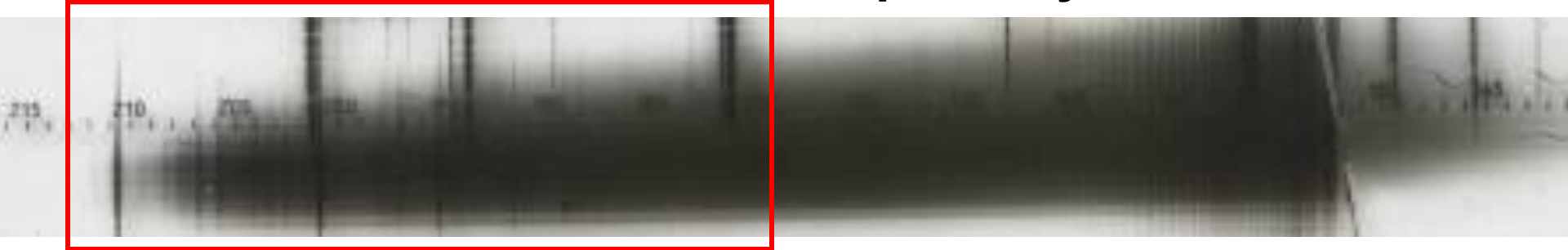


Рис. 5.7. Зависимость коэффициента непрозрачности $k_{\text{непр}}$ газа двухатомных молекул от энергии фотона $\epsilon_{\text{фотон}}$.

Молекулярные спектры излучения

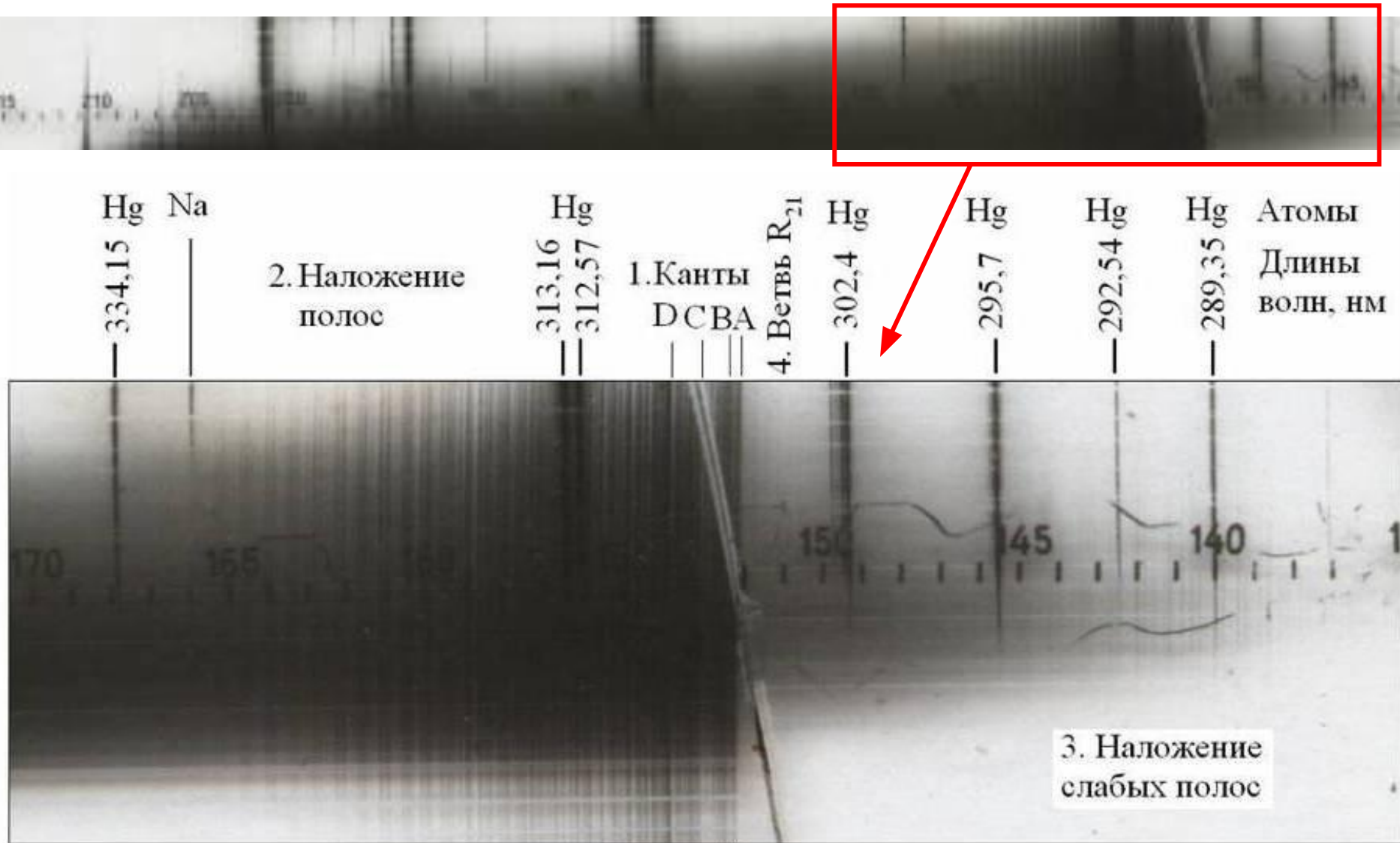


Серия Бальмера
атомарного водорода H

Многолинейчатый спектр H₂

Сплошной спектр H₂

Молекулярные спектры излучения



Полосатый спектр OH
(молекулы гидроксила)

DCBA
1. Канты

Электронные состояния в линейных и кольцевых молекулах

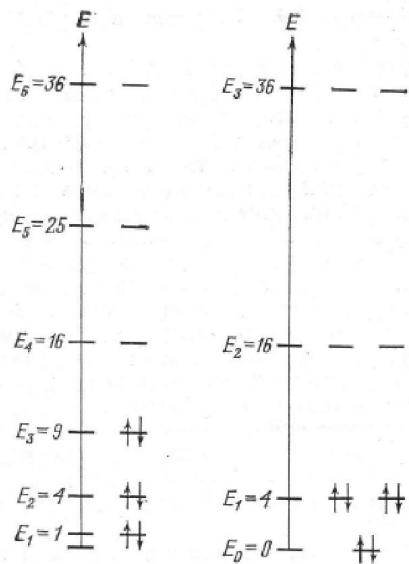


Рис. 21. Схемы термов для линейной и циклической π -электронных систем (заселенных шестью π -электронами). Энергия нанесена в единицах $\frac{h^2}{8mL^2}$.

$$\text{для } \Delta E = h\nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N_\pi}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N_\pi}{2} \right)^2 = \frac{h^2}{8mL^2} (N_\pi + 1) = 1,55 \cdot 10^6 \left(\frac{N_\pi + 1}{N_\pi^2} \right) [\text{см}^{-1}]$$

Таблица 7

N	N_π	$\bar{\nu}_{\text{эмп}}, \text{см}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$
9	10	17 000	17 000
11	12	14 100	14 000
13	14	12 200	11 900
15	16	10 700	10 300

Таким образом, в качестве нормированных собственных функций, мы получим (рис. 19, 20)

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (2)$$

и с учетом принципа Паули можем построить СЭ-МО-схему одномерного ящика.

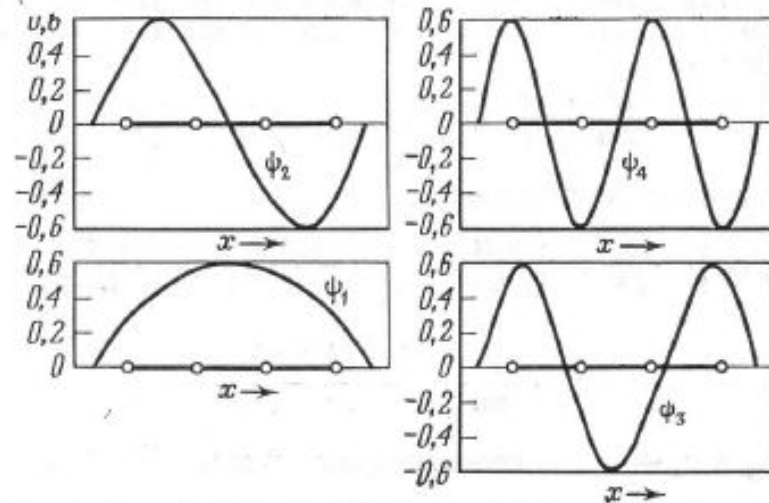


Рис. 19. Графическое изображение СЭ-функций ψ_1, ψ_2, ψ_3 и ψ_4 для бутадиена.

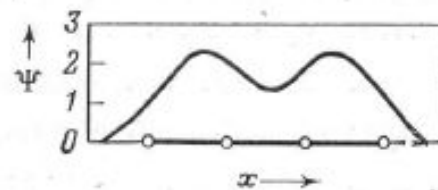


Рис. 20. Графическое изображение функции электронной плотности для бутадиена в модели СЭ

$$\left(\psi^2 = \frac{2N}{L} \sum_{n=1}^{N/2} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \right)$$

Основы физики молекул. Движение валентных электронов.

Движение электронов и ядер в молекулах можно рассматривать по отдельности из-за большой разницы в массах. Оба электрона атомов водорода, образующих молекулу H_2 , обобществляются и могут двигаться в пределах всей молекулы. Качественную картину движения одного из электронов в поле двух ядер водорода (протонов) дают классические траектории на рис. Верхняя траектория на рис. соответствует положительной проекции $M_z > 0$ момента импульса электрона на ось молекулы OA , вращению в противоположном направлении соответствует отрицательная проекция момента $M_z < 0$. Нижняя траектория соответствует нулевой проекции $M_z = 0$.

Поле двух ядер (остовов) имеет осевую симметрию (относительно оси OA), поэтому проекция момента импульса на ось двухатомной молекулы сохраняется неизменной $M = \text{const}$. При квантовом описании проекция момента импульса электрона на ось молекулы квантуется

$$M_z = \hbar m_l, \quad m_l = l, l-1, \dots, -l, \quad (11.2)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$ – орбитальное квантовое число. Решение уравнения Шредингера для энергий и волновых функций электрона в поле двух ядер приводит к молекулярным состояниям, называемым молекулярными орбиталями (МО). Состояния с квантовыми числами

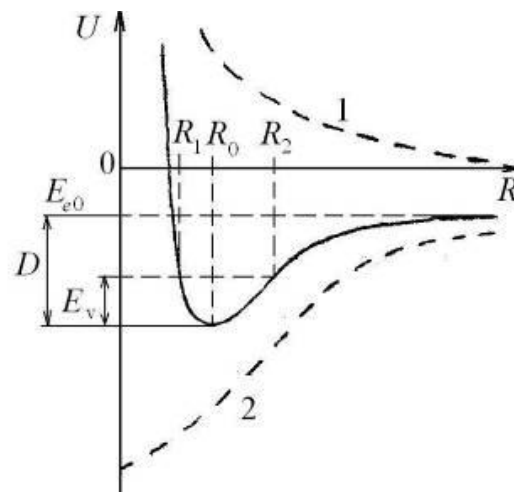
$$\lambda = |m_l|, \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.3)$$

обозначаются греческими буквами $\sigma, \pi, \delta, \dots$ по аналогии с латинскими буквами s, p, d, \dots , для обозначений состояний с $l = 0, 1, 2, \dots$ в атомах. Соответствующие волновые функции называют σ -орбиталями, π -орбиталями и так далее. По принципу Паули на σ -орбиталях может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. На остальных орбиталях число электронов не более четырех, поскольку для каждого значения проекции спина на ось молекулы ($m_l = \pm 1/2$) возможны два состояния, отличающиеся знаком проекции момента на ось ($m_l = \pm \lambda$), в качественной классической картине этому соответствует два направления вращения электрона вокруг оси молекулы.

Для двухатомных молекул зависимость электронной энергии $E_e = U(R)$ от межъядерного расстояния R называется потенциальной функцией, а ее график – потенциальной кривой. Для каждого значения R значение $U(R)$ можно представить в виде суммы энергии $U_1(R)$ электростатического отталкивания атомных ядер (или атомных остовов) и энергии электронной подсистемы $U_2(R)$ в поле ядер (остовов)

$$E_e = U(R) = U_1(R) + U_2(R), \quad U_1(R) \sim 1/R, \quad U_2(0) < \infty \quad \text{при} \quad R \rightarrow 0.$$

Схематичные изображения потенциальной кривой $U(R)$ (сплошная линия) и графики функций $U_1(R)$, $U_2(R)$ (штриховые линии 1 и 2) показаны на рис. 12.1. Асимптотическое значение $E_{e0} = \lim_{R \rightarrow \infty} U(R)$ представляет собой энергию двух изолированных атомов.



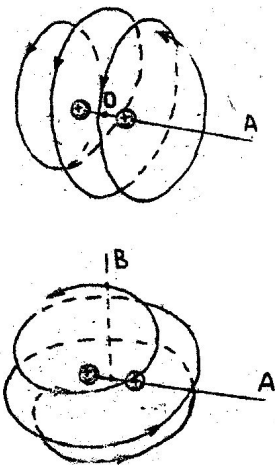
Аналитическое выражение для потенциальной кривой $U(R)$, позволяющее решить уравнение Шредингера в аналитическом виде, предложил в 1929 г. П.М.Морс

$$U(R) = D[\exp(-2ay) - 2\exp(-ay)] + E_0, \quad y = \frac{R - R_0}{R_0}, \quad (12.4)$$

где D – глубина потенциальной ямы $U(R)$. Колебательная энергия принимает дискретный ряд значений

$$E_v = \hbar\omega_v \left[(v+1/2) - \gamma(v+1/2)^2 \right], \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad \gamma \ll 1, \quad (12.5)$$

$$\hbar\omega_v = \frac{\hbar a}{R_0} \sqrt{\frac{2D}{\mu}} = 4D\gamma, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{– приведенная масса}$$

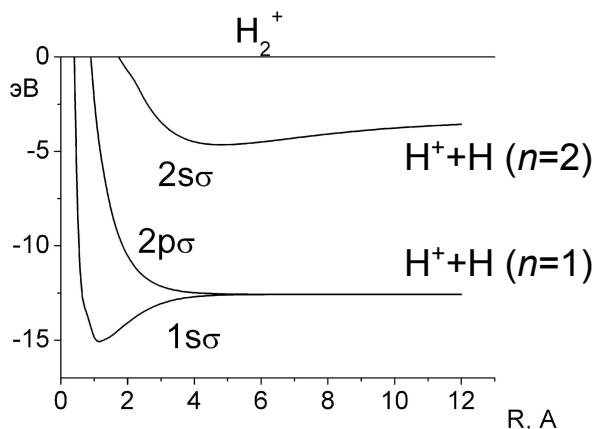
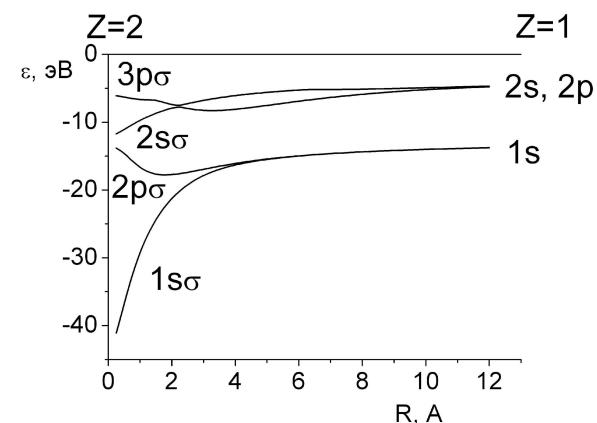


Адиабатическое приближение:

В молекуле можно считать движение тяжелых ядер гораздо более медленным, чем движение электронов. Энергии и волновые функции электронов можно находить путем решения уравнения Шредингера для неподвижных ядер. Для двухатомной молекулы с расстоянием между ядрами R : $H\Psi(r;R)=\varepsilon(r;R)\Psi(r;R)$. Задача сводится к нахождению собственных значений и векторов симметричной ленточной матрицы (см., например, [1,2]). Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) показаны ниже. Сумма $\varepsilon(r;R)$ и энергии кулоновского отталкивания атомных ядер (протонов) называется электронной энергией $E_e(R)$ (потенциальной энергией, потенциальной кривой).

$\varepsilon(r;R)$

1 A=0.1 нм



Энергии электронных состояний в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$)

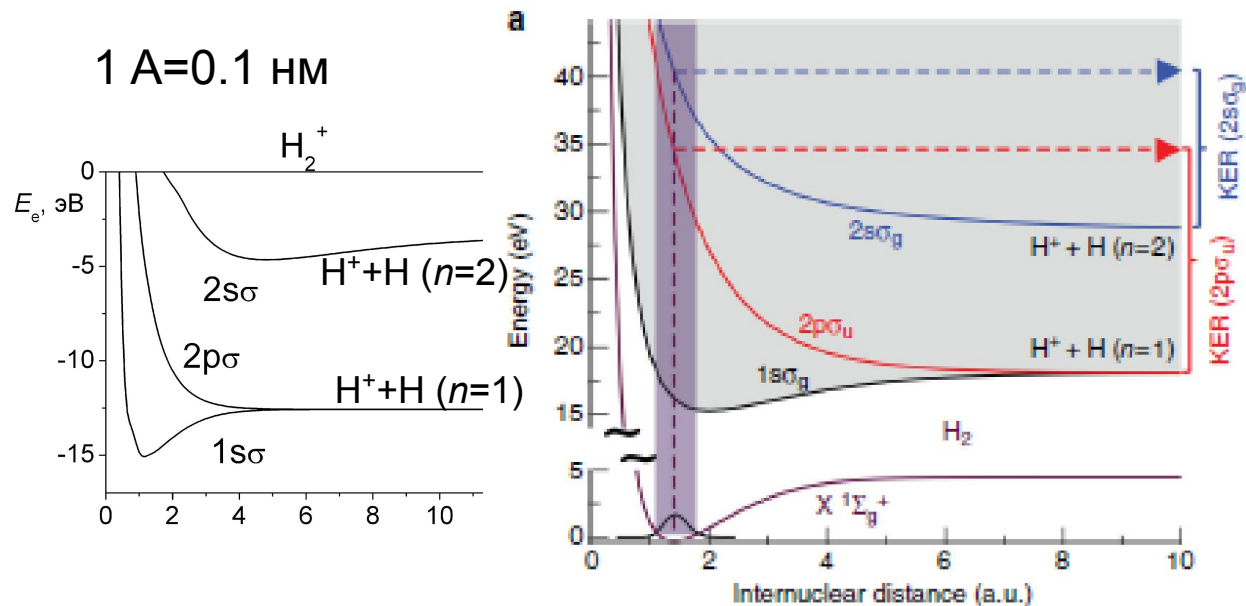
Электронные энергии – суммы энергий электронных состояний и кулоновского отталкивания протонов в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$)

1. В. И. Загребаев, В. В. Самарин, ЯФ, **67**, 1488, (2004)

2. V. I. Zagrebaev, V.V. Samarin, W. Greiner, Phys Rev. C **75**, 035809 (2007).

Адиабатическое приближение:

В молекуле можно считать движение тяжелых ядер гораздо более медленным, чем движение электронов. Энергии и волновые функции электронов можно находить путем решения уравнения Шредингера для неподвижных ядер. Для двухатомной молекулы с расстоянием между ядрами R : $H\Psi(r;R)=\varepsilon(r;R)\Psi(r;R)$. Задача сводится к нахождению собственных значений и векторов симметричной ленточной матрицы (см., например, [1,2]). Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) показаны ниже. Сумма $\varepsilon(r;R)$ и энергии кулоновского отталкивания атомных ядер (протонов) называется электронной энергией $E_e(R)$ (потенциальной энергией, потенциальной кривой).



ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-017-02437-9

OPEN

Imaging the square of the correlated two-electron wave function of a hydrogen molecule

M. Waltz¹, R.Y. Bello², D. Metz¹, J. Lower¹, F. Trinter¹, C. Schober¹, M. Keiling¹, U. Lenz¹, M. Pitzer³, K. Mertens⁴, M. Martins⁴, J. Viehhaus⁵, S. Klumpp⁶, T. Weber⁷, L.Ph.H. Schmidt¹, J.B. Williams⁸, M.S. Schöffler¹, V.V. Serov⁹, A.S. Kheifets¹⁰, L. Argenti^{2,13}, A. Palacios⁷, F. Martin^{2,11,12}, T. Jahnke¹ & R. Dörner¹

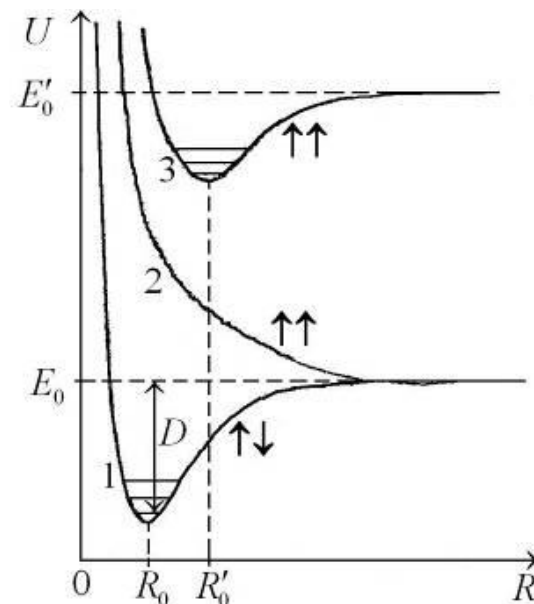
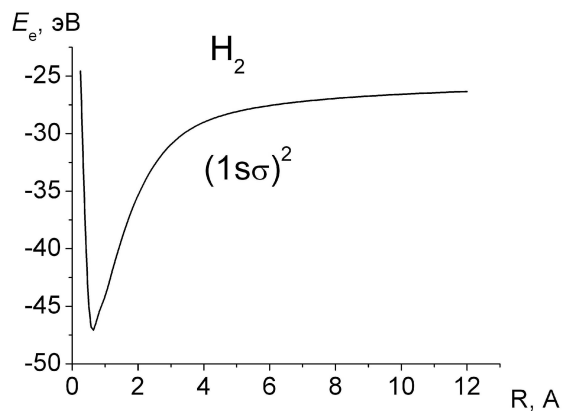
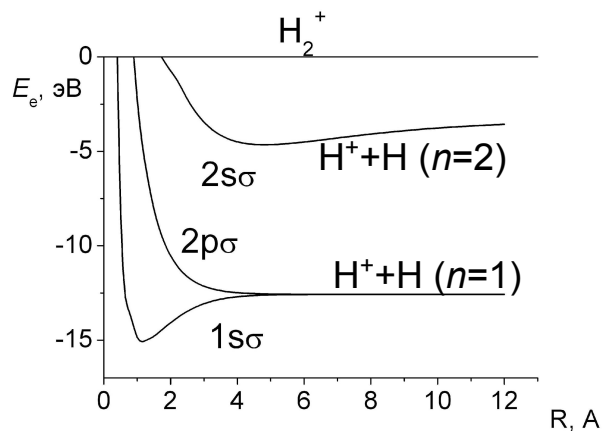
Электронные энергии – суммы энергий электронных состояний и кулоновского отталкивания протонов в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$)

H_2^+ a Potential energy curves for the ground state of H_2 (lower curve) and the $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$, and $2p\sigma_u$ ionization thresholds (upper curves). The latter correspond to electronic states of H_2^+ . The violet shaded area represents the Franck-Condon region associated to the ground vibrational state of H_2 . Notice the break in the energy scale for a better visualization. The dashed violet line shows how the initial internuclear distance of the molecule is mapped onto the kinetic energy release (KER) of the reaction applying the "reflection approximation"⁹. b KER distribution obtained after single-

Адиабатическое приближение:

В молекуле можно считать движение тяжелых ядер гораздо более медленным, чем движение электронов. Энергии и волновые функции электронов можно находить путем решения уравнения Шредингера для неподвижных ядер. Для двухатомной молекулы с расстоянием между ядрами R : $H\Psi(r;R)=\varepsilon(r;R)\Psi(r;R)$. Задача сводится к нахождению собственных значений и векторов симметричной ленточной матрицы (см., например, [1,2]). Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) показаны ниже. Сумма $\varepsilon(r;R)$ и энергии кулоновского отталкивания атомных ядер (протонов) называется электронной энергией $E_e(R)$ (потенциальной энергией, потенциальной кривой).

1 А=0.1 нм



Электронные энергии – суммы энергий электронных состояний и кулоновского отталкивания протонов в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$)

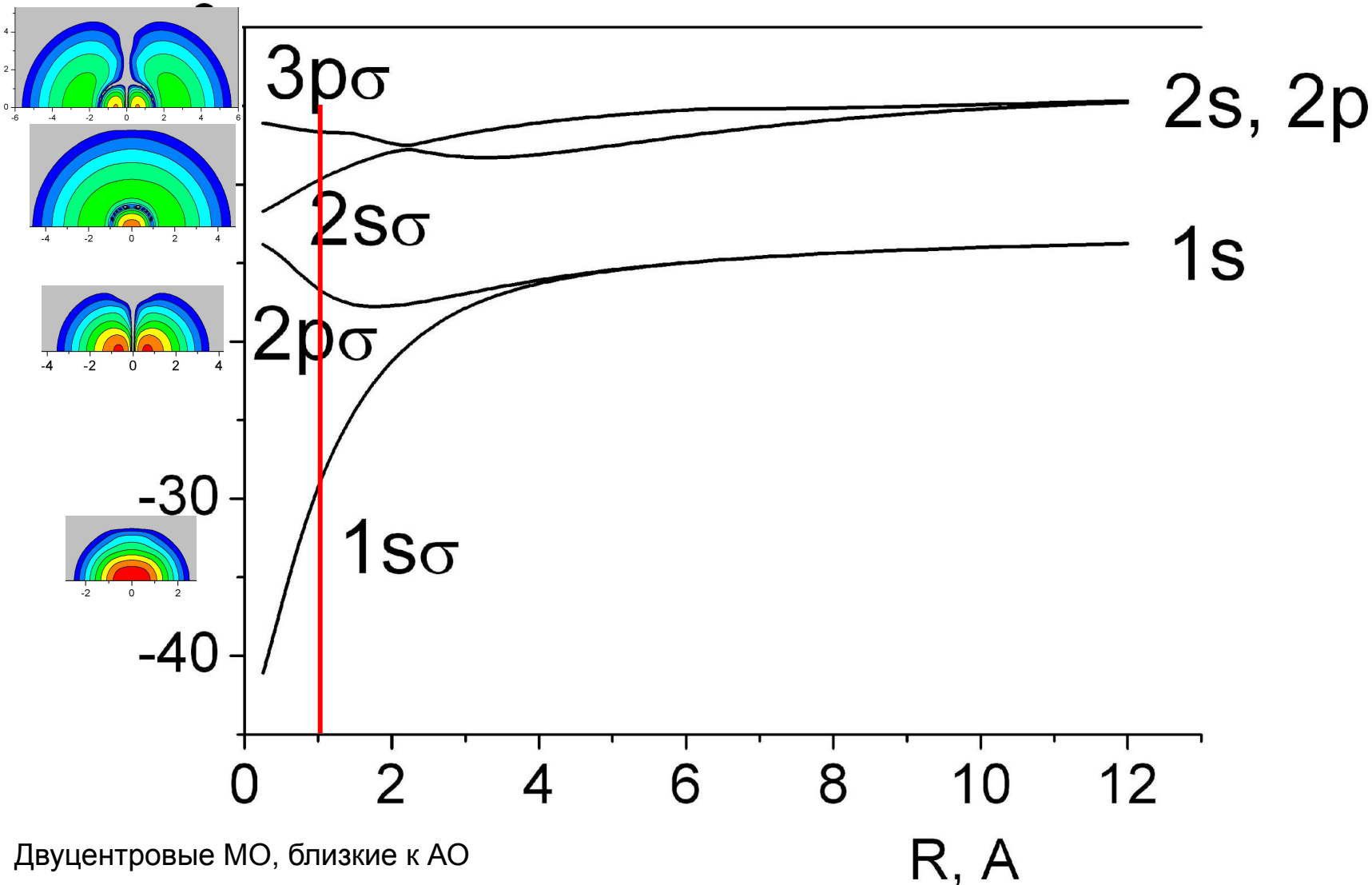
Электронная энергия для основного состояния (слева), основного и двух возбужденных (справа) состояний молекулы водорода

Адиабатическое приближение:

Примеры энергий и плотностей вероятности для электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$).

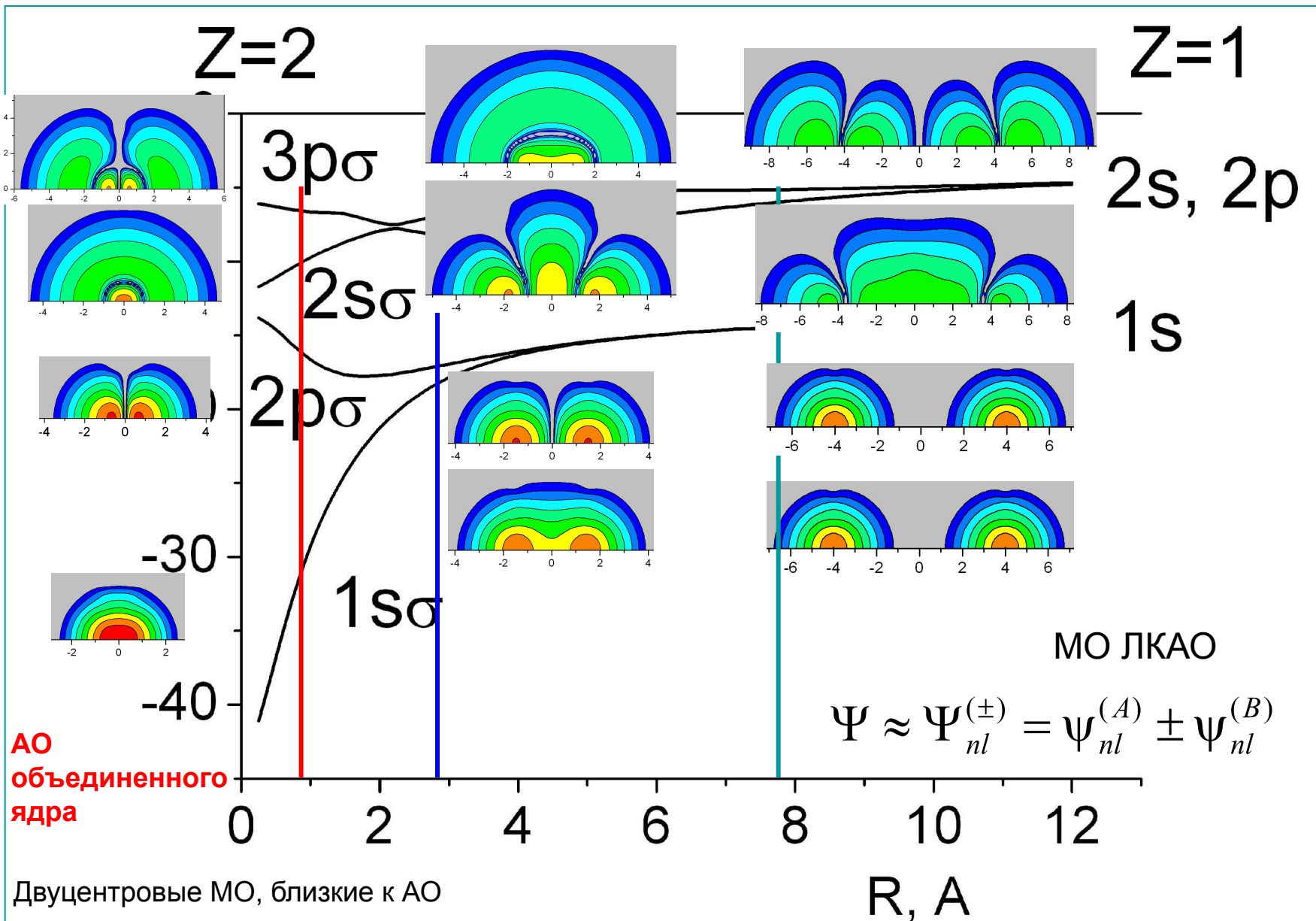
$Z=2$

$Z=1$



Пример 2-х центровой модели для молекулы:

Примеры энергий и плотностей вероятности для электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$).



Эксперимент и молекулярные орбитали (МО)



ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-017-02437-9

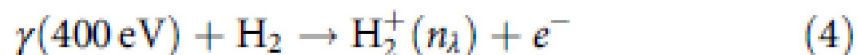
OPEN

Imaging the square of the correlated two-electron wave function of a hydrogen molecule

M. Waitz¹, R.Y. Bello², D. Metz¹, J. Lower¹, F. Trinter¹, C. Schober¹, M. Keiling¹, U. Lenz¹, M. Pitzer^{1,3}, K. Mertens⁴, M. Martins⁴, J. Viefhaus⁵, S. Klumpp⁶, T. Weber⁷, L.Ph.H. Schmidt¹, J.B. Williams⁸, M.S. Schöffler¹, V.V. Serov⁹, A.S. Khelifets¹⁰, L. Argenti^{2,13}, A. Palacios², F. Martín^{2,11,12}, T. Jahnke¹ & R. Dörner¹

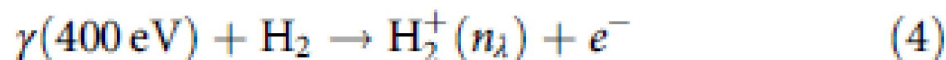
The toolbox for imaging molecules is well-equipped today. Some techniques visualize the geometrical structure, others the electron density or electron orbitals. Molecules are many-body systems for which the correlation between the constituents is decisive and the spatial and the momentum distribution of one electron depends on those of the other electrons and the nuclei. Such correlations have escaped direct observation by imaging techniques so far. Here, we implement an imaging scheme which visualizes correlations between electrons by coincident detection of the reaction fragments after high energy photofragmentation. With this technique, we examine the H₂ two-electron wave function in which electron-electron correlation beyond the mean-field level is prominent. We visualize the dependence of the wave function on the internuclear distance. High energy photoelectrons are shown to be a

Experimentally, these conditional probabilities are obtained by measuring in coincidence the momentum of the ejected electron and the proton resulting from the dissociative ionization reaction



Эксперимент и молекулярные орбитали (МО)

Experimentally, these conditional probabilities are obtained by measuring in coincidence the momentum of the ejected electron and the proton resulting from the dissociative ionization reaction



ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-017-02437-9

OPEN

Imaging the square of the correlated two-electron wave function of a hydrogen molecule

M. Waitz¹, R.Y. Bello², D. Metz¹, J. Lower³, F. Trinter¹, C. Schober¹, M. Keiling¹, U. Lenz¹, M. Pitzer^{1,3}, K. Mertens⁴, M. Martins⁴, J. Viehhaus⁵, S. Klumpp⁶, T. Weber⁷, L.Ph.H. Schmidt¹, J.B. Williams⁸, M.S. Schöffler¹, V.V. Serov⁹, A.S. Khelifets¹⁰, L. Argenti^{2,13}, A. Palacios², F. Martín^{2,11,12}, T. Jahnke¹ & R. Dörner¹

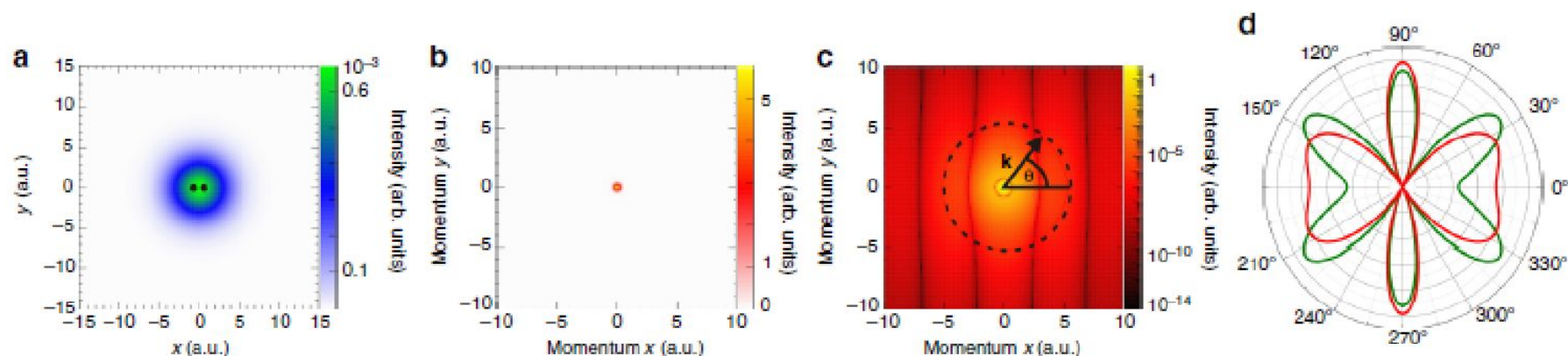


Fig. 1 Imaging of the H_2^+ one-electron wave function. **a** The electronic wave function of H_2^+ in the polarization plane for an internuclear distance $R = 1.4$ a.u. The positions of the two nuclei are indicated by black dots. **b** The square of the Fourier transform of **a** in the (k_x, k_y) plane. **c** The same as **(b)**, but in logarithmic color scale. Notice the appearance of nearly vertical fringes, when $|\mathbf{k}|$ is significantly different from zero. The approximate periodicity of these fringes is $\Delta k_x \sim 2\pi/R$. The dashed line indicates the region of momentum space associated with an electron kinetic energy of 380 eV (i.e., a radius of $|\mathbf{k}| = 5.3$ a.u.) and θ is the angle with respect to the molecular axis. **d** Polar plot of the intensity distribution in **c** along the dashed line (red) and the corresponding MFPAD in the plane of polarization of the ionizing radiation obtained from nearly exact calculations (green)

Эксперимент и молекулярные орбитали (МО)

Experimentally, these conditional probabilities are obtained by measuring in coincidence the momentum of the ejected electron and the proton resulting from the dissociative ionization reaction

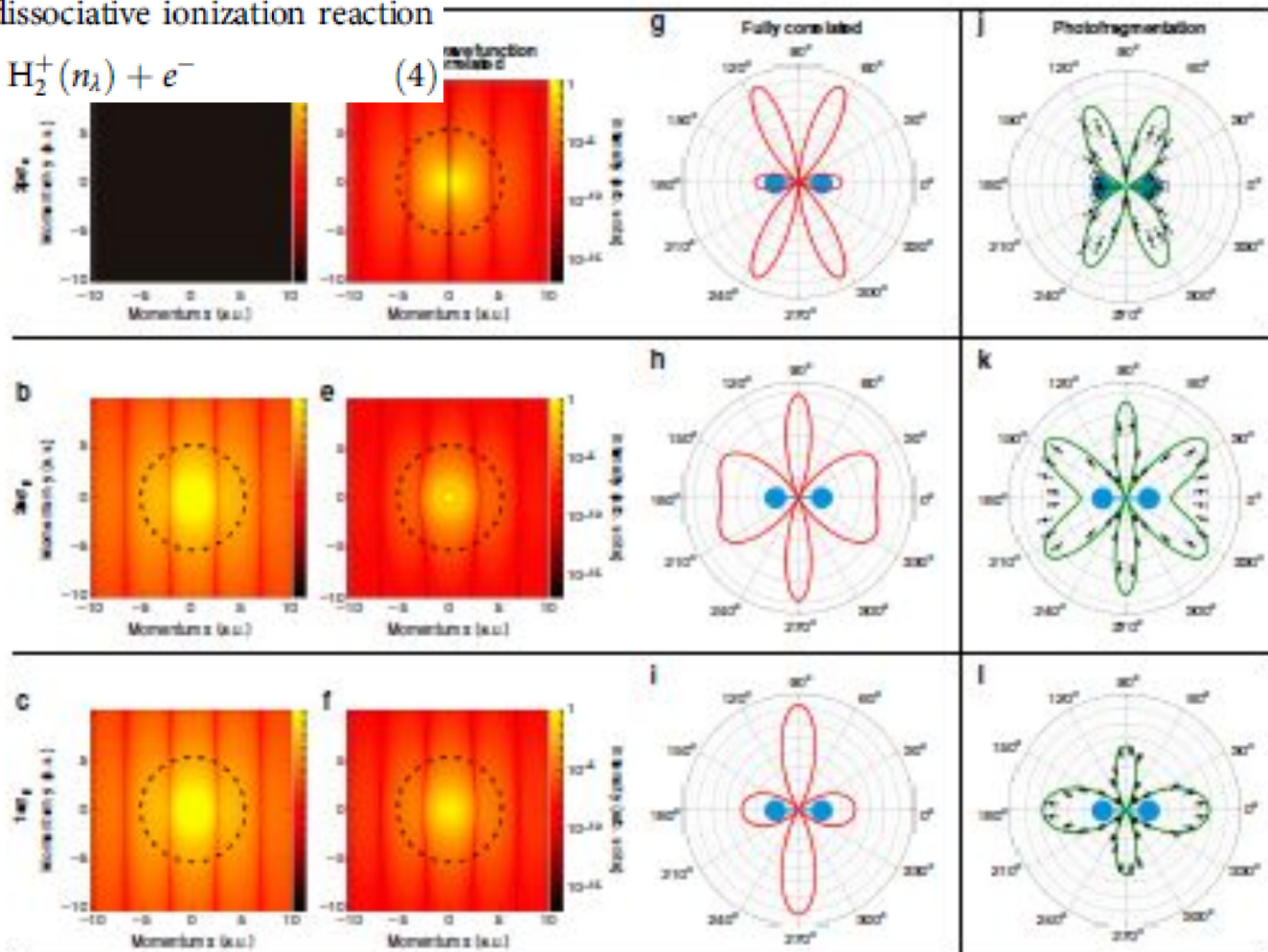
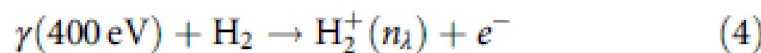


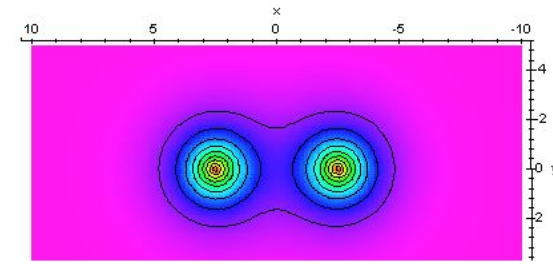
Fig. 2 Correlation imaging of the H_2 two-electron wave function. **a-f** Momentum distributions of electron A resulting from the projection of the two-electron wave function of H_2 onto different $3\sigma_g^+$ states of electron B: **a**, **c** uncorrelated Hartree-Fock wave function; **d**, **f** fully correlated wave function. The different quantum states of electron B are $2p\pi_g$ (**a**, **d**), $2s\sigma_g$ (**b**, **e**) and $1s\sigma_g$ (**c**, **f**). Circular lines show $|k| = 5.3 \text{ a.u.}$ (**c**, **d**, **f**) and $|k| = 5.2 \text{ a.u.}$ (**b**, **e**), which correspond to ionization by a photon of 400 eV energy. **g-h** ground state wave function (intensity distributions along the circular lines shown in **d**, **f**). **j-l** Experimental and theoretical MFPADs (symbols and green line, respectively) obtained after photoionization with circularly polarized photons of an energy of 400 eV for the same final states of electron B measured in coincidence. Ions and electrons are selected to be in the plane of polarization of the ionizing photon and data for left and right circularly polarized light are added. Molecular orientation as indicated. The error bars indicate the standard deviation of the mean value.

Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО ЛКАО)

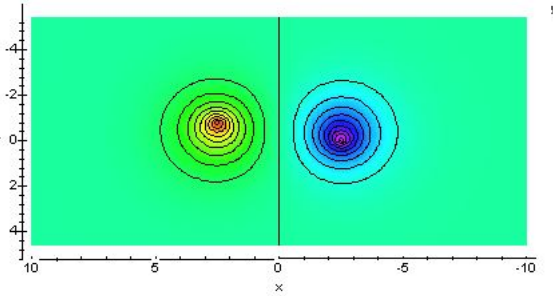
Линейные Комбинации
Атомных Орбиталей

$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$

+



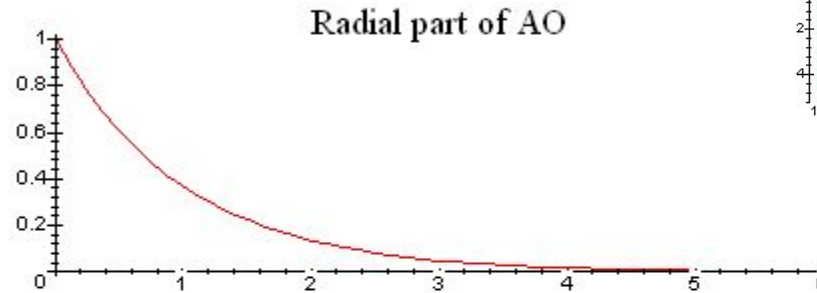
-



```
> psi:=(r)->simplify(exp(-r));
```

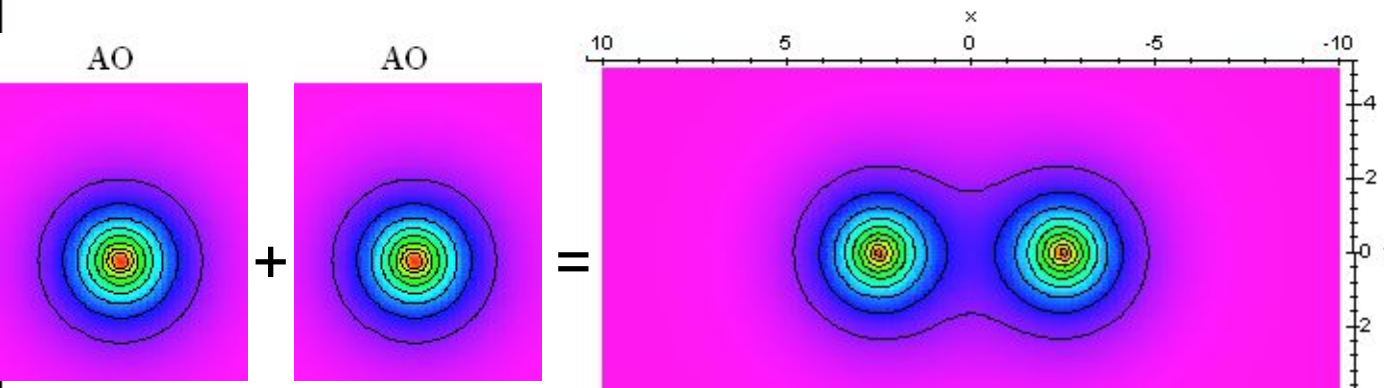
$$\psi := r \rightarrow \text{simplify}(e^{(-r)})$$

```
> plot(psi(r),r=0..6,title='Radial part of AO');
```



```
> plot3d(psi(sqrt((x-2.5)^2+y^2))+psi(sqrt((x+2.5)^2+y^2)),x=-10..10,y=-5..5,
grid=[100,100],title='MO LCAO');
```

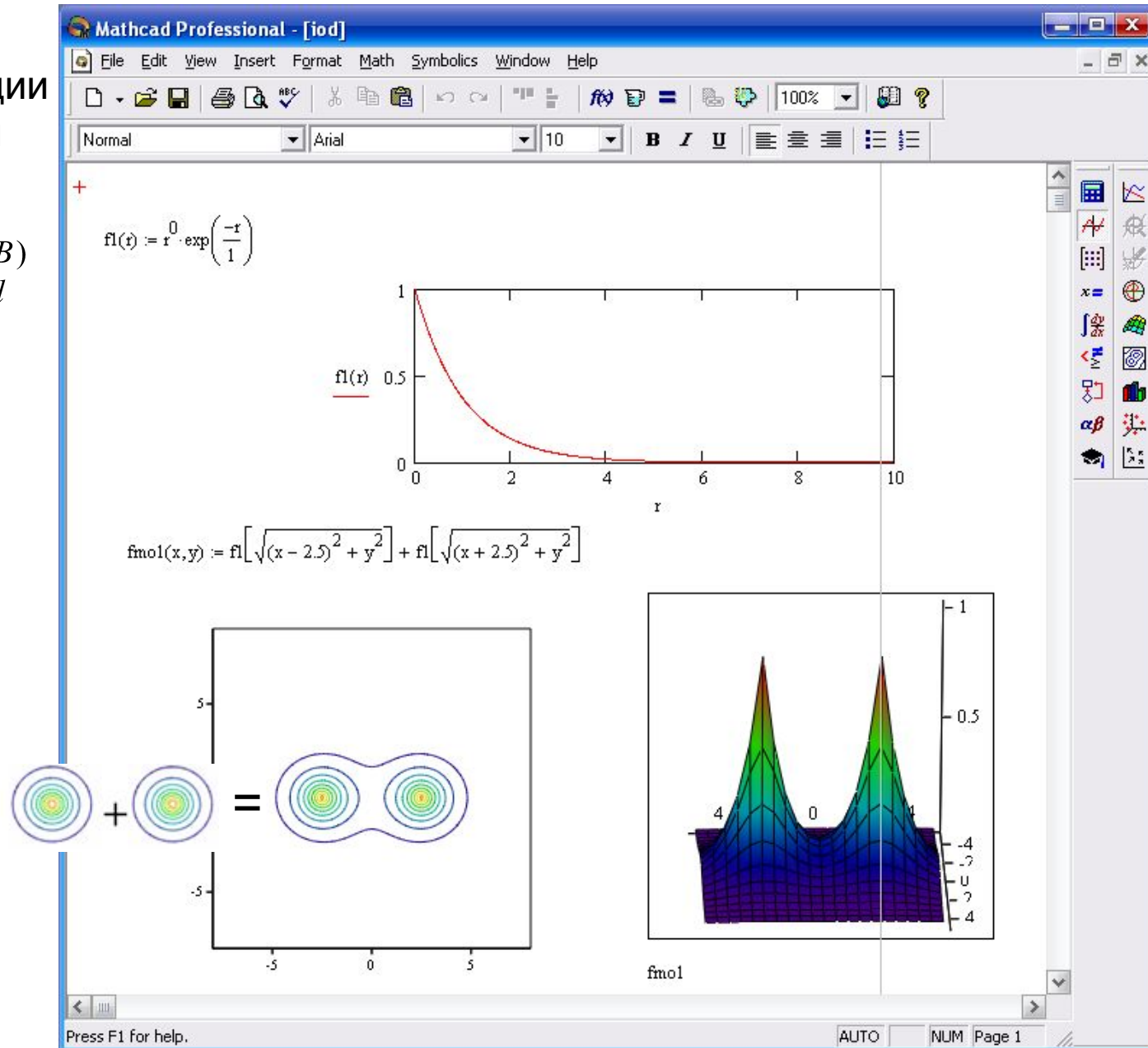
MO LCAO



Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО ЛКАО)

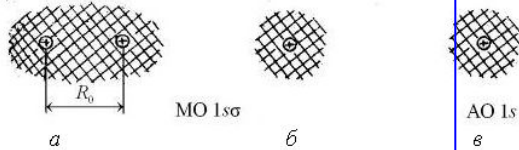
Линейные Комбинации Атомных Орбиталей

$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$



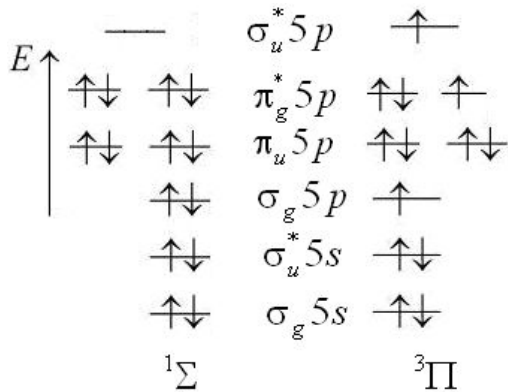
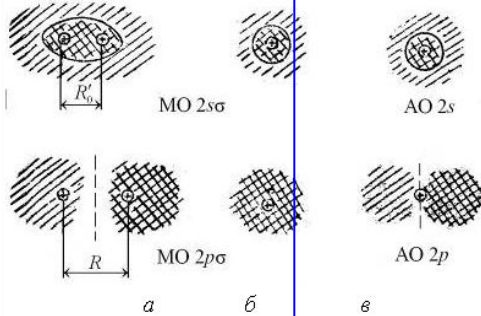
Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО)

Двухцентровые МО, близкие к АО



Схематичное изображение двух поперечных сечений (*a* и *б*) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для MO 1sσ молекулы H₂ и АО 1s “объединенного ядра” (*в*)

Рис. 11.5. Схематичное изображение двух поперечных сечений (*a* и *б*) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для MO 2sσ, 2pσ молекулы H₂ и АО 2s и 2p для “объединенного ядра” (*в*)



Схематичное изображение заселения электронами уровней энергии молекулы йода: основного терма 1Σ и возбужденного терма 3Π

МО ЛКАО

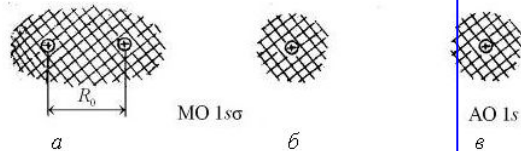
$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$

Атомные орбитали, АО	Линейные комбинации атомных орбиталей, ЛКАО	Молекулярные орбитали, МО	Обозначения и уровни энергии
			$\sigma_g^* 5p$ —
			$\pi_g^* 5p$ — —
			$\pi_u 5p$ — —
			$\sigma_g 5p$ —
			$\sigma_g^* 5s$ —
			$\sigma_g 5s$ —

Рис. 14.3. Схематичные изображения МО ЛКАО валентных электронов йода и АО 5s, 5p

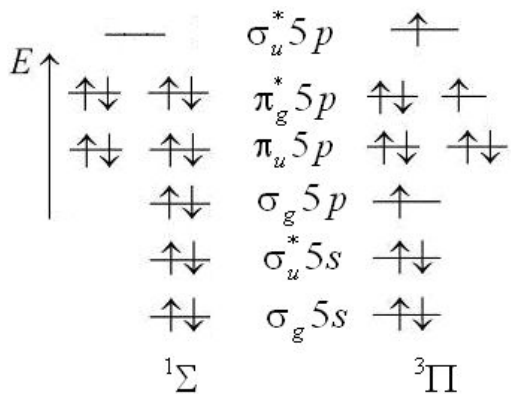
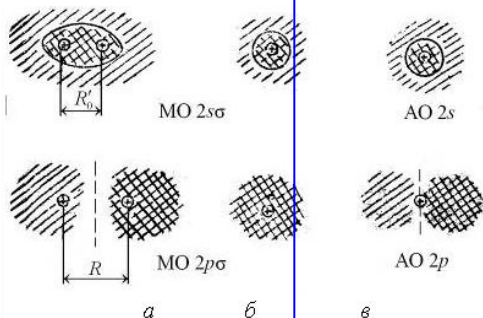
Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО)

Двухцентровые МО, близкие к АО



Схематичное изображение двух поперечных сечений (а и б) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для МО $1s\sigma$ молекулы H_2 и АО $1s$ “объединенного ядра” (в)

Рис. 11.5. Схематичное изображение двух поперечных сечений (а и б) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для МО $2s\sigma$, $2p\sigma$ молекулы H_2 и АО $2s$ и $2p$ для “объединенного ядра” (в)



Схематичное изображение заселения электронами уровней энергии молекулы йода: основного терма 1Σ и возбужденного терма 3Π

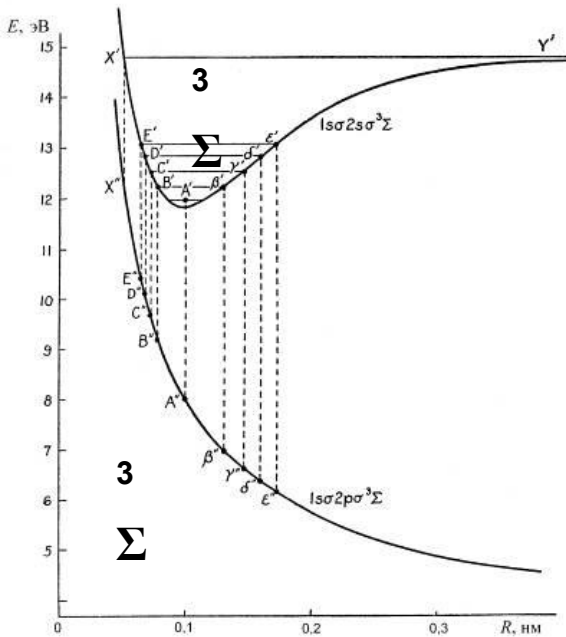
МО ЛКАО

$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$

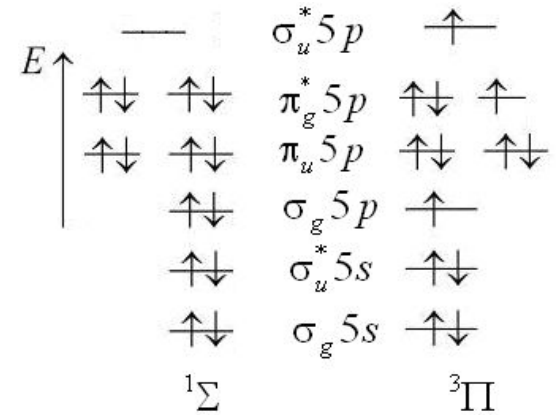
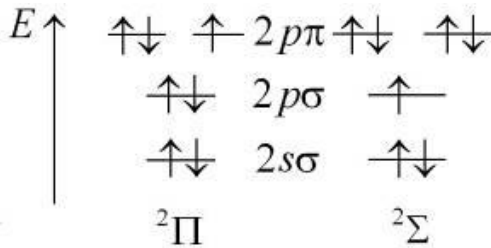
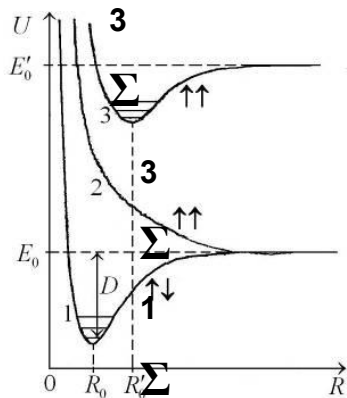
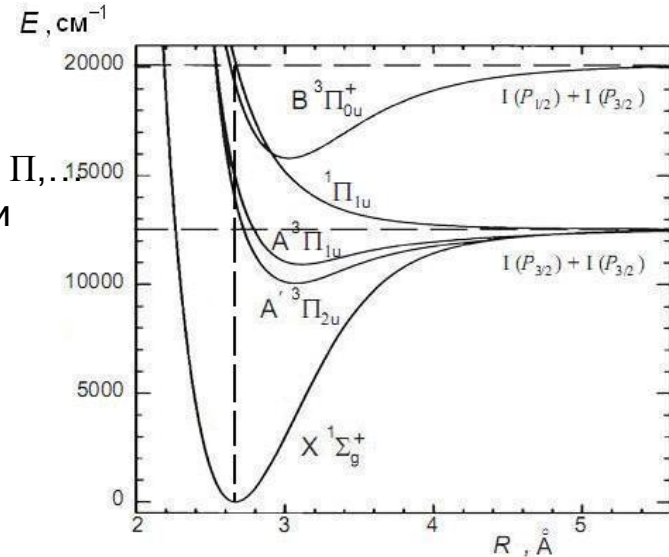
Атомные орбитали, АО	Линейные комбинации атомных орбиталей, ЛКАО	Молекулярные орбитали, МО	Обозначения и уровни энергии
			$\sigma_u^* 5p$ —
			$\pi_g^* 5p$ — —
			$\pi_u 5p$ — —
			$\sigma_g 5p$ —
			$\sigma_u^* 5s$ —
			$\sigma_g 5s$ —

Рис. 12.3. Схематичные изображения МО ЛКАО валентных электронов йода и АО $5s, 5p$

Термы двухатомной молекулы



Значения модуля проекции электронного момента на ось молекулы $\Lambda=0,1,\dots$ обозначаются заглавными греческими буквами Σ, Π, \dots (по аналогии с латинскими буквами S, P, ... для атома). Полный спин S молекулы, как и у атома, принято приводить в форме мультиплетности $2S+1$, которая указывается сверху слева от символа терма, например $1\Sigma, 3\Sigma$, так же как у атомных термов, например $1S, 3S$,



Молекула водорода H_2 :
2 валентных электрона

Молекула гидроксила OH :
7 валентных электронов

Молекула йода I_2 :
14 валентных электронов

Типы химической связи

Образование молекул из атомов и химические реакции между атомами и молекулами обусловлено электростатическими силами взаимодействия между электронами и ядрами атомов.

Различают два рода химических связей: ионную (гетерополярную) и ковалентную (гомеополярную).

Ионная связь реализуется, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов: положительного и отрицательного, например

NaCl состоит из Na^+ и Cl^-

LiF состоит из Li^+ и F^- .

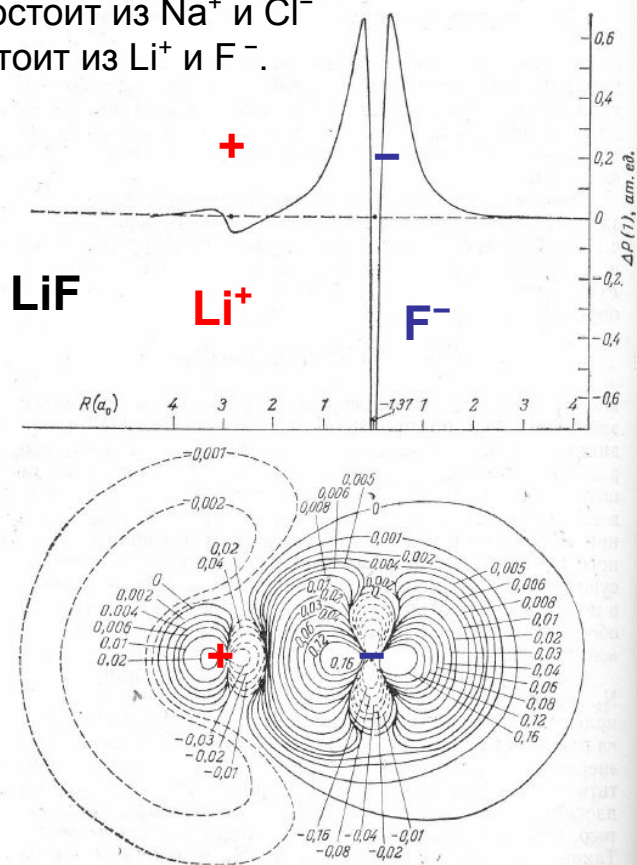


Рис. 11. Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для LiF на основании расчетов по Хартри-Фоку [взято из *Bader, Henneker, Cade, J. chem. physics, 46, 3381 (1967)*].

Если это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной.

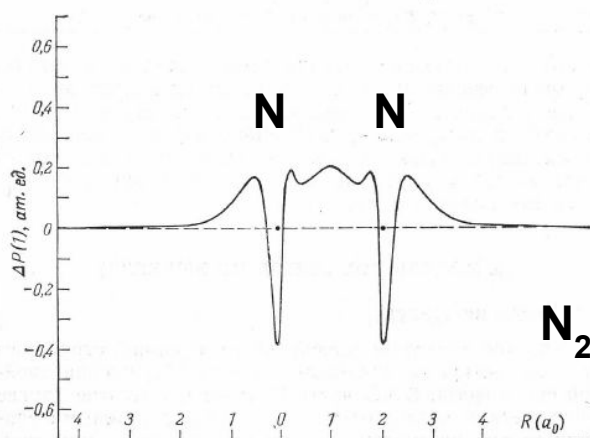


Рис. 12. Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для N_2 на основании расчетов по Хартри-Фоку [взято из *Bader, Henneker, Cade, J. chem. physics, 46, 3381 (1967)*].

Силы, приводящие к гомеополярной связи называются обменными.

В процедуре ССП метода Хартри-Фока учитывается обменное взаимодействие

Типы химической связи: гомеоплярная связь

§ 46. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что электрическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов¹⁾. Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина, и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные.

Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \varphi(r_1, r_2, \dots), \quad (46.1)$$

где функция φ зависит только от координат частиц, а функция χ — только от их спинов; о первой мы будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции. Уравнение Шредингера определяет по существу только координатную функцию φ , оставляя функцию χ произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущем изложении.

Однако несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, протекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция $\varphi(r_1, r_2)$. Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат r_1 и r_2 функция $\varphi(r_1, r_2)$ может измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только ± 1 ¹⁾.

¹⁾ Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

²⁾ При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

Обменное взаимодействие учитывается в процедуре ССП метода Хартри-Фока и по теории возмущений.

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции $\varphi(r_1, r_2)$, которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получаю-

щихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции φ , для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посередине прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция φ должна умножиться на $(-1)^l$, где l — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 19). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином $\frac{1}{2}$ (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции $\varphi(r_1, r_2)$ и спиновой функции $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спиновом виде, т. е. в виде спинора второго ранга χ^{ab} , каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ($\chi^{ab} = \chi^{ba}$), а антисимметричной — антисимметричный спинор ($\chi^{ab} = -\chi^{ba}$). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единиче полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения $\varphi(r_1, r_2)$ уравнения Шредингера, могут фактически осуществляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями $\varphi(r_1, r_2)$, требуют равного единиче полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

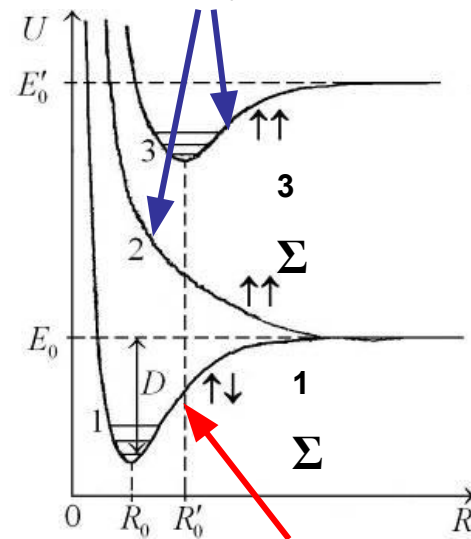
Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобраз-

ном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и сам спин) при предельном переходе к классической механике.

Силы, приводящие к гомеоплярной связи называются обменными.

Простейший пример: молекула водорода H_2 с двумя валентными электронами

Возбужденные состояния с антисимметричными координатными волновыми функциями



Основное состояние с симметричной координатной волновой функцией

Литература

1. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Т. 2. Квантовая механика. – М. Наука. 1971.
2. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория – М. Наука. 1971.
3. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 4. – М. Наука. 1971.
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. В 5 Т. Т 5: Атомная и ядерная физика: учеб. пособие– М.: Физматлит, 2002
5. Робертсон, Б. Современная физика в прикладных науках / Б. Робертсон. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
6. Хабердитцл, В. Строение материи и химическая связь. /В. Хабердитцл. – М.: Мир, 1974. – 296 с.