

# Атомная физика

Лекция 13

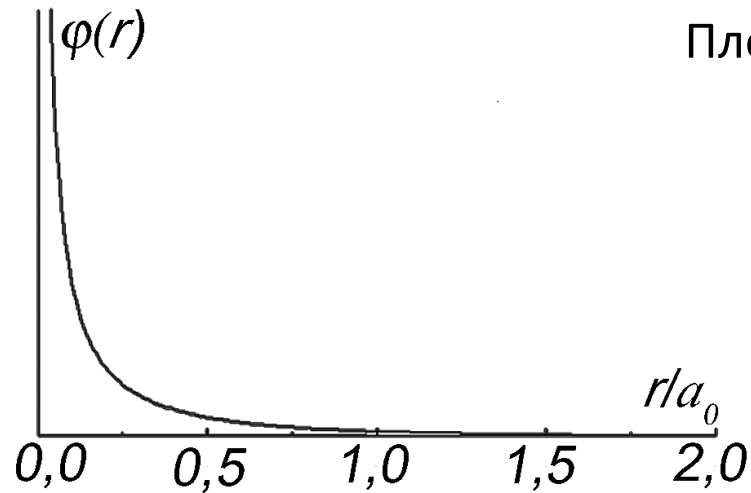
проф. Попов Александр Михайлович

# Основные понятия физики молекул

- 1) Невозможность существования молекул в классической теории
- 2) Туннелирование как способ образования молекулы
- 3) Электронная и ядерная подсистемы. Приближение Борна – Оппенгеймера
- 4) Термы двухатомной молекулы
- 5) Химическая связь. Валентность.

# Невозможность существования молекул в классической теории

Молекулярный ион водорода, как система  $H(1s) + p$



Плотность заряда, создаваемая электронным облаком

$$\rho(r) = -e|\psi_{1s}(r)|^2 = -\frac{e}{\pi a_0^3} \exp(-2r/a_0)$$

Потенциал – в системе возникает отталкивание

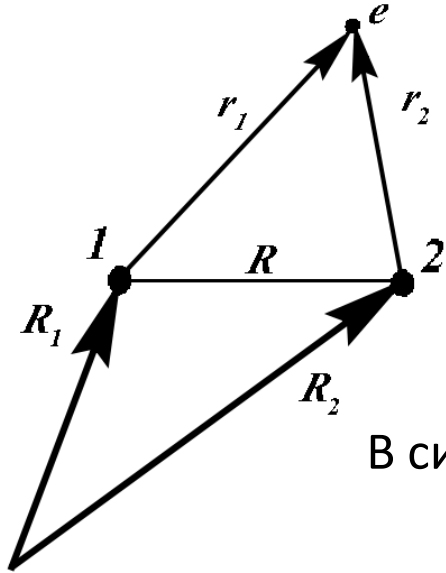
$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi(r)) = -4\pi(e\delta(r) + \rho(r)) \longrightarrow \phi(r) = \frac{e}{r} \left(1 + \frac{r}{a_0}\right) \exp(-2r/a_0)$$

## Туннелирование как способ образования молекулы



При сближении ядер возникает возможность частичного перетекания электронной плотности с одного центра на другой

# Электронная и ядерная подсистемы. Приближение Борна – Оппенгеймера



Гамильтониан системы  $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + e^2/R$   $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$

Электронный гамильтониан  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_e$   $V_e = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$

Стационарное УШ  $\hat{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$

В системе центра масс  $\vec{R} = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)/2$

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}) = \left( \hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{e^2}{R} \right) \frac{\hbar^2}{2(2M)} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2}$$

$\mu$  – приведенная масс молекулы

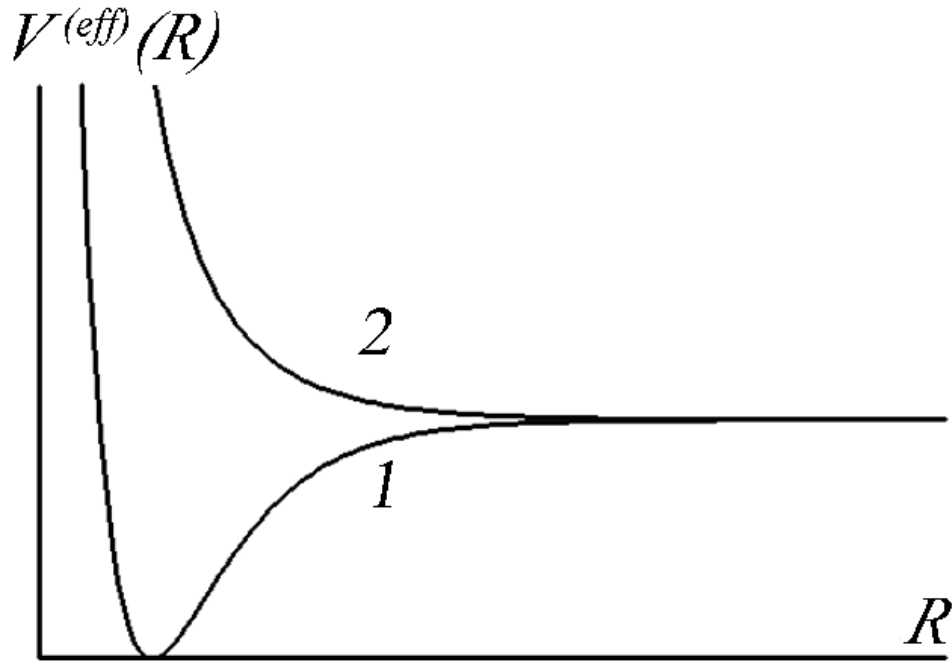
← поступательное движение объекта, как целого

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \left( \hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{e^2}{R} \right)$$

Быстрое (электронное) и медленное (ядерное) движения

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

# Термы двухатомной молекулы



## Электронная подсистема

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

$$(\hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R}))\psi_n^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) = E_n^{(e)}(R)\psi_n^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})$$

## Ядерная подсистема

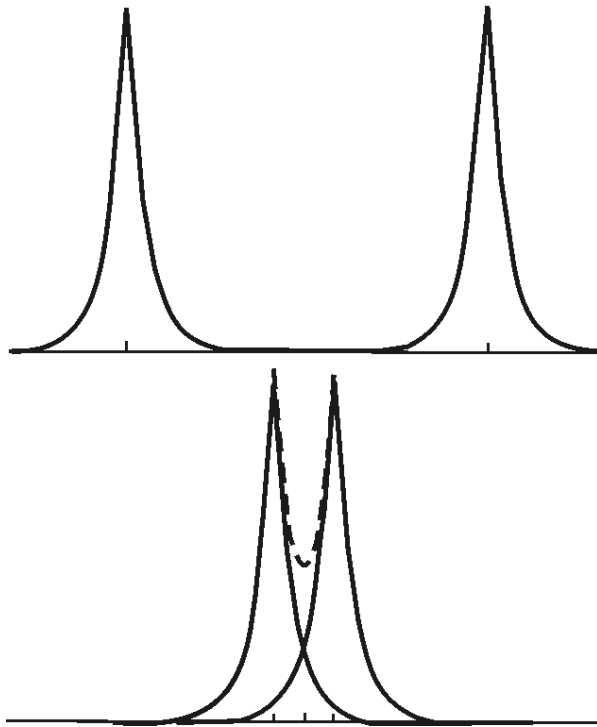
$$V_m^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + E_m^{(e)}(R)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi_m^{(N)}(\vec{R}, t)}{\partial t} = E_m^{(e)}(R)\phi_m^{(N)}(\vec{R}, t) + \left( \hat{T}_N + \frac{e^2}{R} \right) \phi_m^{(N)}(\vec{R}, t)$$

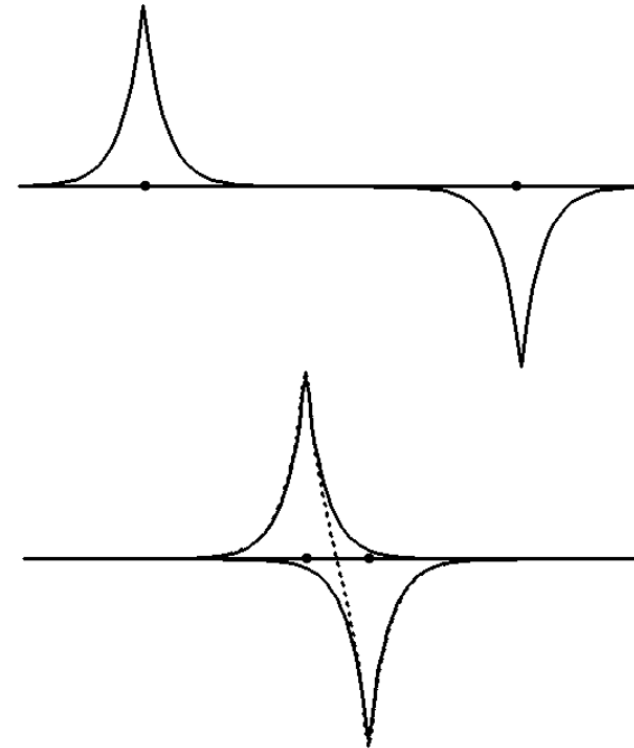
*В рамках адиабатического приближения необходимо сначала решить задачу на собственные значения и собственные функции для гамильтониана электронной подсистемы молекулы. В качестве решения получают набор собственных функций и собственных значений, параметрически зависящих от расстояния между ядрами в молекуле. Далее мы строим набор электронных термов молекулы (каждому электронному состоянию молекулы соответствует конкретный вид зависимости  $V_m^{(eff)}(R)$ , определяющих пространственное строение молекулы и особенности движения ядер для каждого из термов.*

# Термы двухатомной молекулы II

Формирование термов молекулярного иона водорода



притяжение

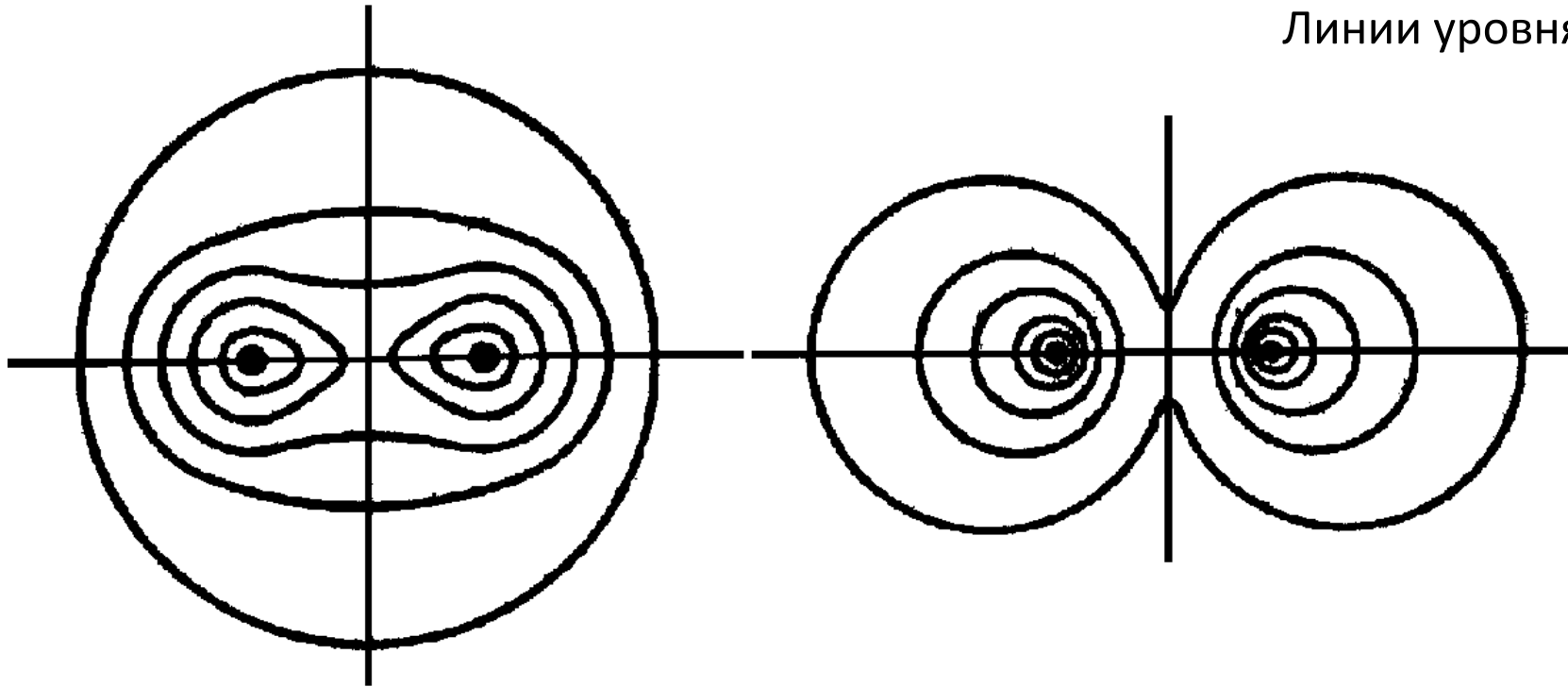


отталкивание

# Термы двухатомной молекулы II

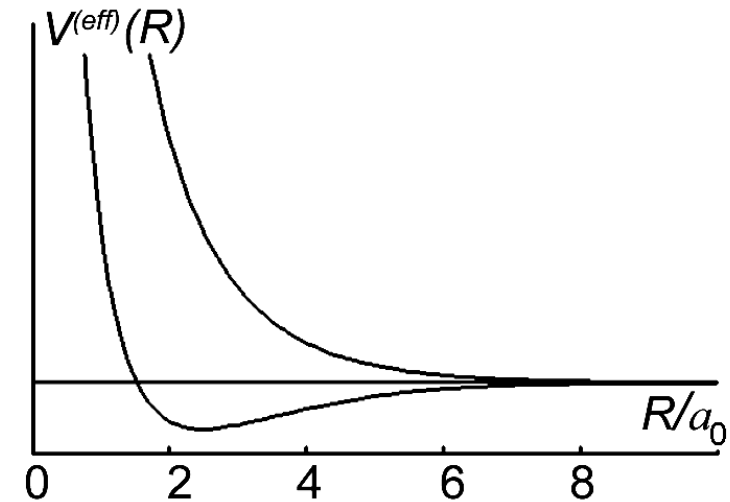
Формирование термов молекулярного иона водорода

Линии уровня электронной плотности

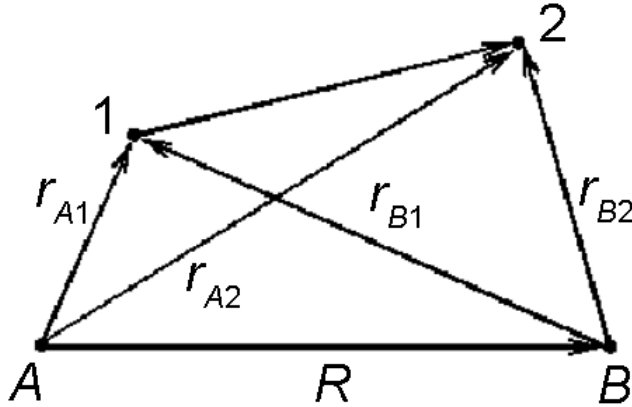


притяжение

отталкивание



# Молекула водорода. Ковалентная связь. Теория Гайтлера - Лондона (1926)



$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{U}$$

$$\hat{H}_A = \hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{A1}} \quad \hat{H}_B = \hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{B1}}$$

$$\hat{U} = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}$$

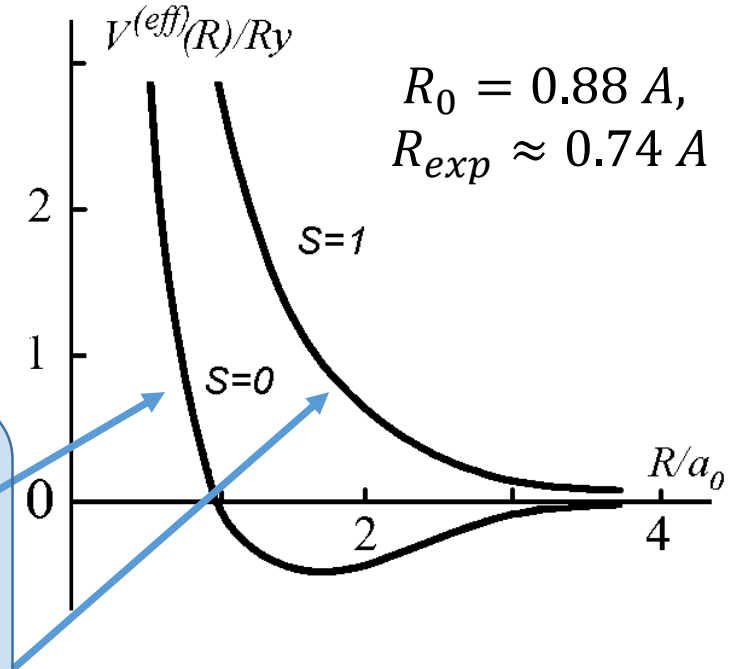
$$\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_A^{(1)} \Psi_B^{(2)} + \Psi_A^{(2)} \Psi_B^{(1)} \right\} \frac{1}{\sqrt{1+S}}$$

S-нормировка

Симметричная относительно перестановки электронов  
местами функция,  $S = 0$

$$\Psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_A^{(1)} \Psi_B^{(2)} - \Psi_A^{(2)} \Psi_B^{(1)} \right\} \frac{1}{\sqrt{1-S}}$$

Антисимметричная функция,  $S = 1$



Электронная пара – синглеты и триплеты

В триплетном состоянии ( $S = 1$ ) существует «симметричное» отталкивание (пр. Паули),  
в синглетном ( $S = 0$ ) - «симметричное» притяжение – с большой вероятностью  
электроны располагаются между ядрами – возникает ковалентная связь.

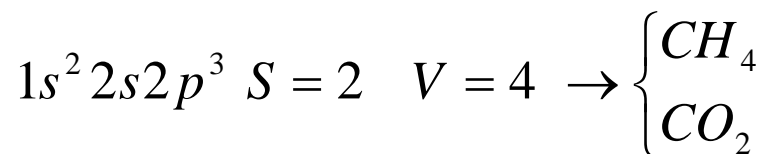
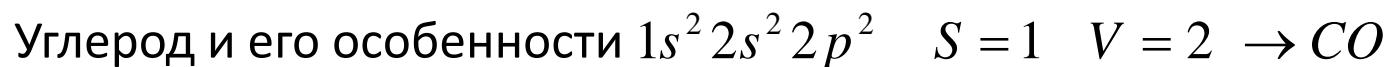
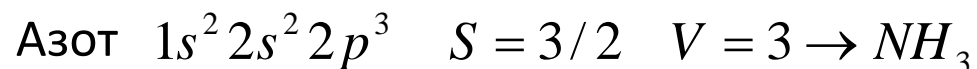


# Химическая связь

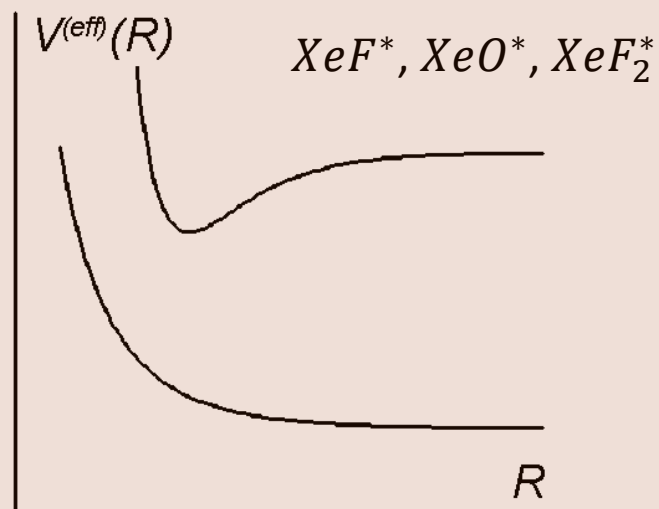
Электронная пара – синглеты и триплеты

В триплетном состоянии ( $S = 1$ ) существует «симметричное» отталкивание (пр. Паули), синглетном ( $S = 0$ ) - «симметричное» притяжение – с большой вероятностью электроны располагаются между ядрами – возникает ковалентная связь.

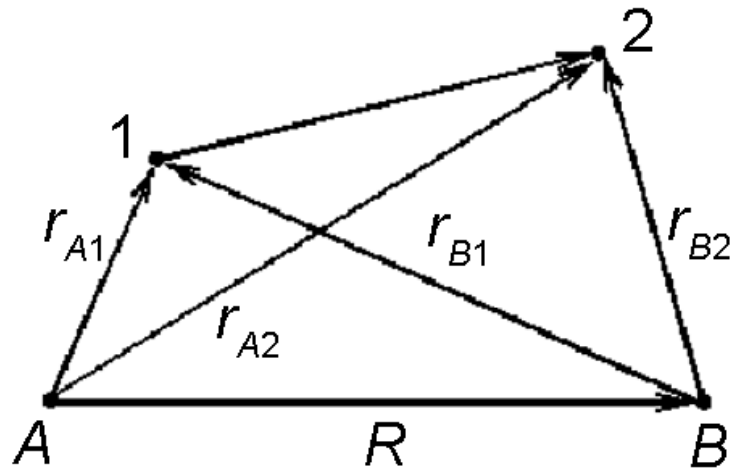
Валентность - способность атома образовывать определенное количество химических связей с другими атомами. Определяется как  $V = 2S$  (удвоенный спин)



## Экцимерные молекулы



# ЛКАО. Ковалентная полярная и ионная связи



$$\psi(1) \sim \psi_A^{(1)} + \psi_B^{(1)}$$

$$\psi(2) \sim \psi_A^{(2)} + \psi_B^{(2)}$$

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) \sim \psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)} + \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)} + \psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)}$$

$$\psi(1,2) \sim \alpha(\psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}) + \beta \cdot \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)} + \delta \cdot \psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)}$$

$\alpha = 1, \beta = \delta = 0$  ковалентная связь

$\beta = 1, \alpha = \delta = 0$  ионная связь

$\delta = 1, \alpha = \beta = 0$  ионная связь

Молекулы  $HCl$  и  $NaCl$

