

Атомная физика

Лекция 13

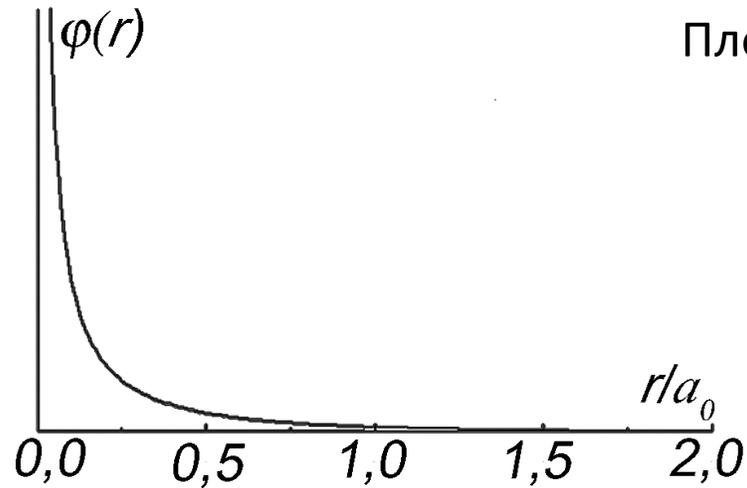
проф. Попов Александр Михайлович

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

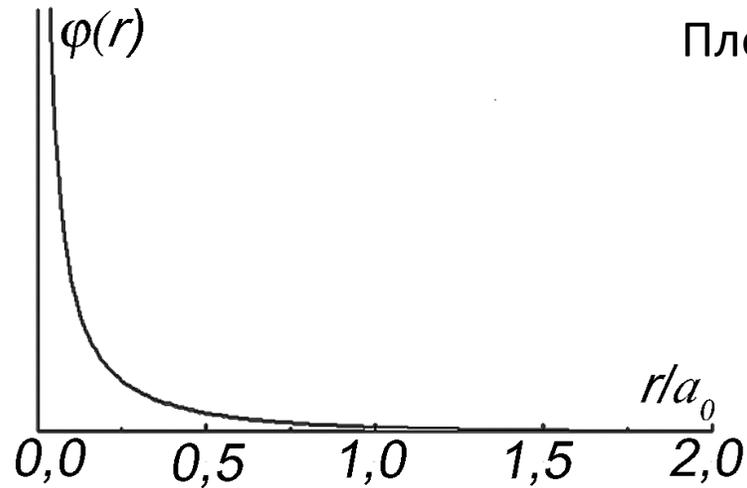
$$\rho(r) = -e|\psi_{1s}(r)|^2 = -\frac{e}{\pi a_0^3} \exp(-2r/a_0)$$

Потенциал – в системе возникает отталкивание

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

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

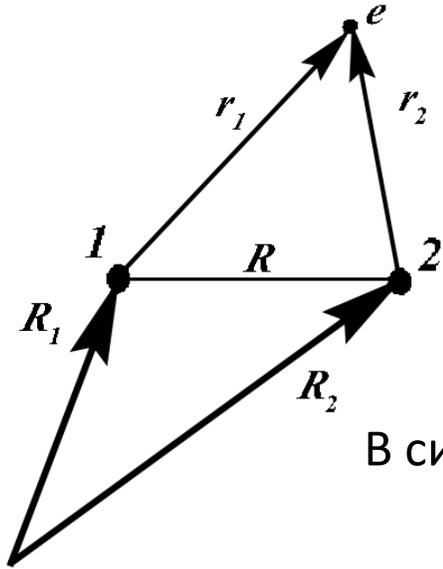
$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi(r)) = -4\pi(e\delta(r) + \rho(r)) \longrightarrow \phi(r) = \frac{e}{r} \left(1 + \frac{r}{a_0}\right) \exp(-2r/a_0)$$

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 $\vec{R} = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)/2$

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

μ – приведенная масс молекулы

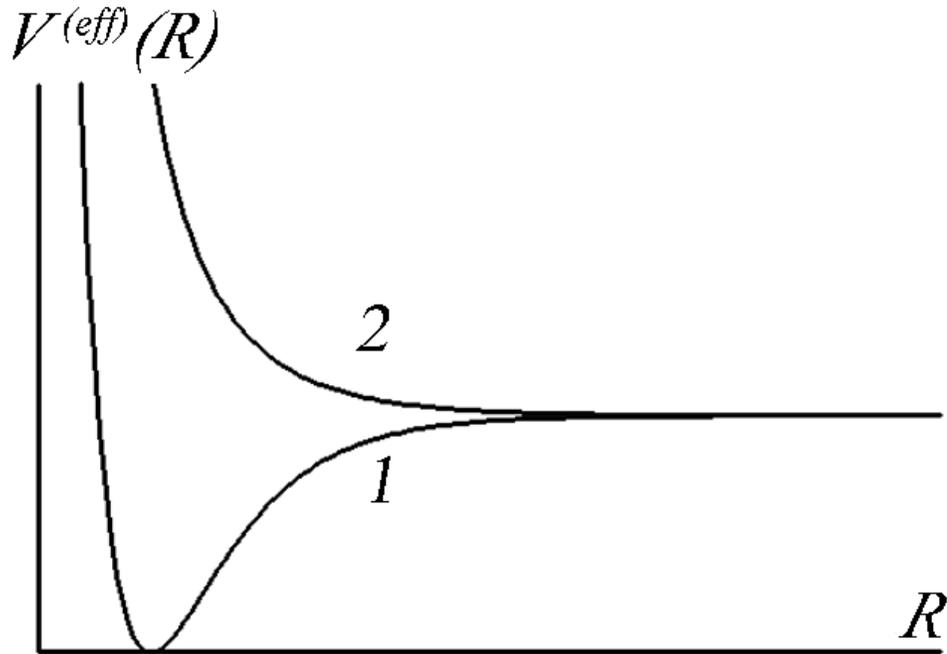
← поступательное движение объекта, как целого

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

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

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

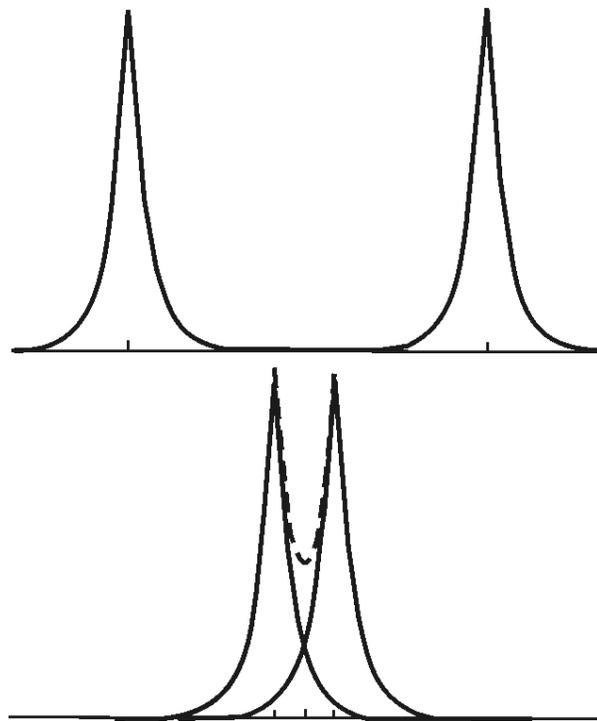
$$i\hbar \frac{\partial \phi_m^{(N)}(\vec{R}, t)}{\partial t} = E_m^{(e)}(R)\phi_m^{(N)}(\vec{R}, t) + \left(\hat{T}_N + \frac{e^2}{R} \right) \phi_m^{(N)}(\vec{R}, t)$$

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.

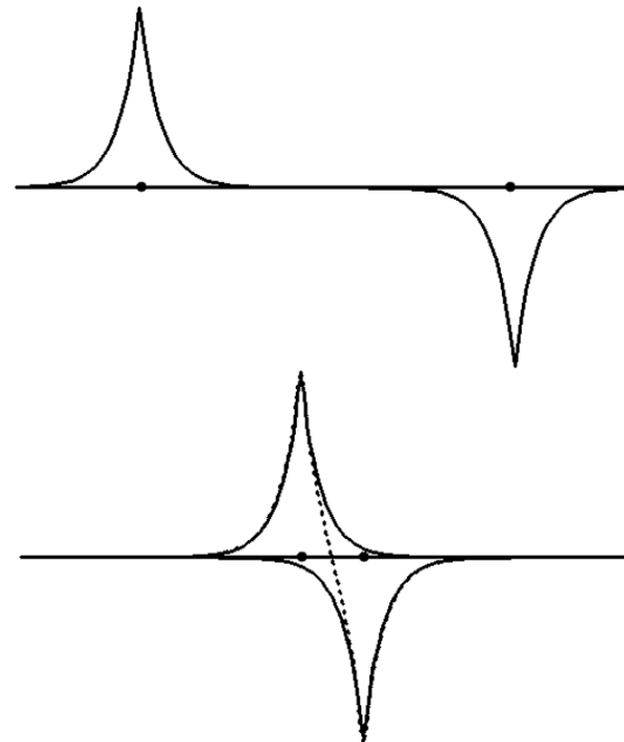
Термы двухатомной молекулы II

«Правильная» волновая функция H_2^+ $\psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) = C^\pm(R)[\psi_{1s}(\vec{r}_1) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2)]$ $\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0)$

Формирование термов молекулярного иона водорода



притяжение

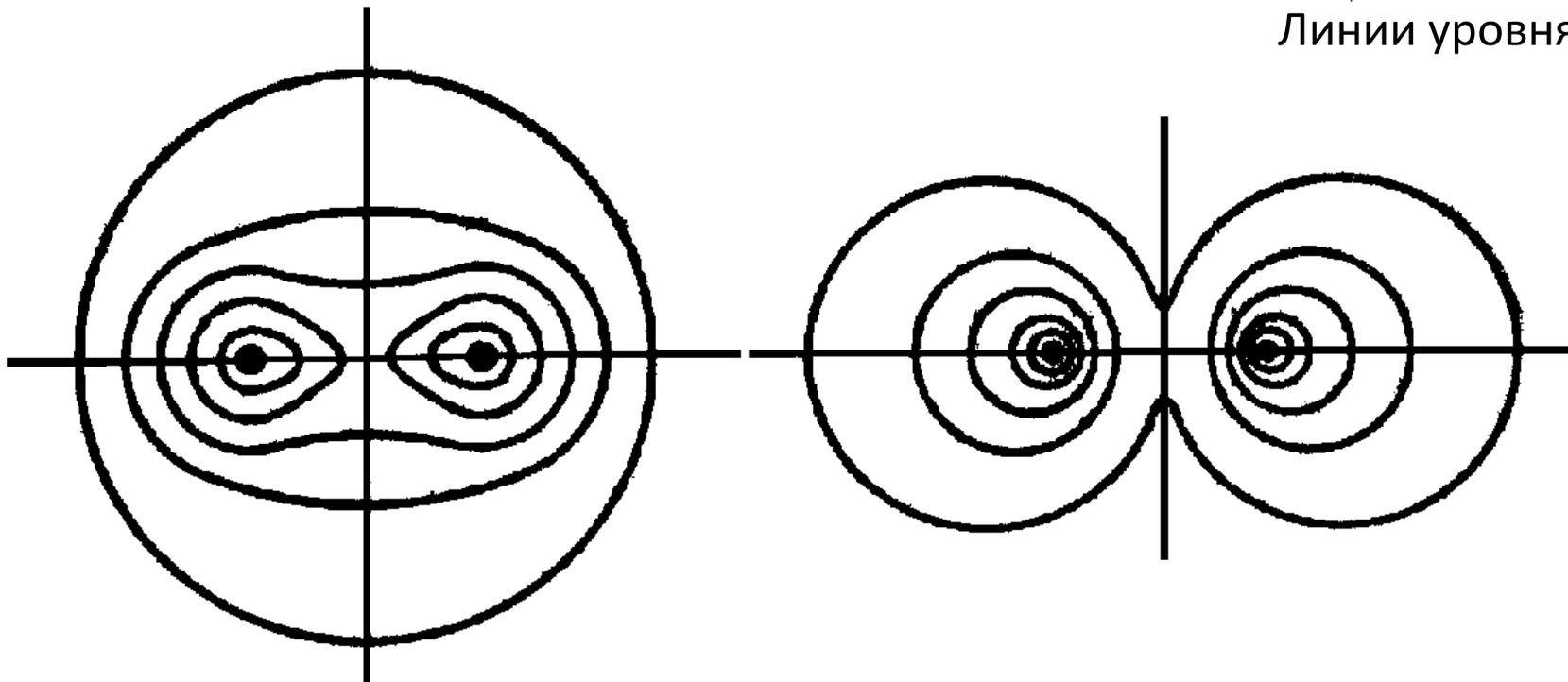


отталкивание

Термы двухатомной молекулы II

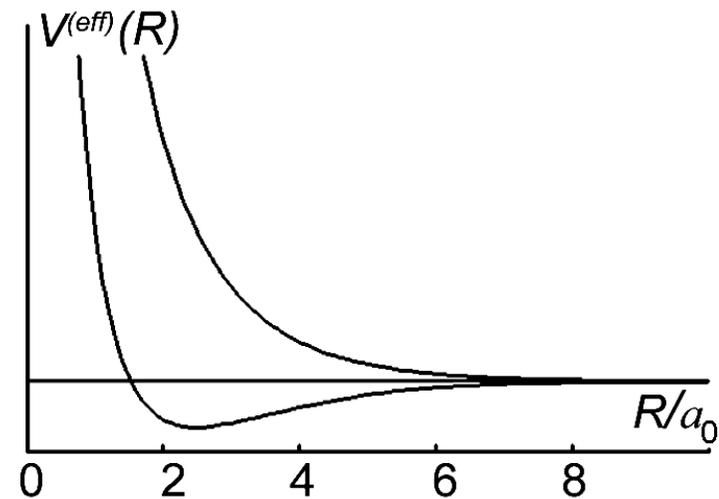
Формирование термов молекулярного иона водорода

Линии уровня электронной плотности

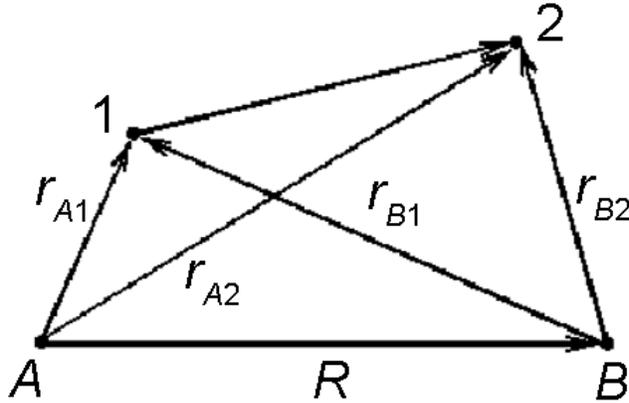


притяжение

отталкивание



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



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

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

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

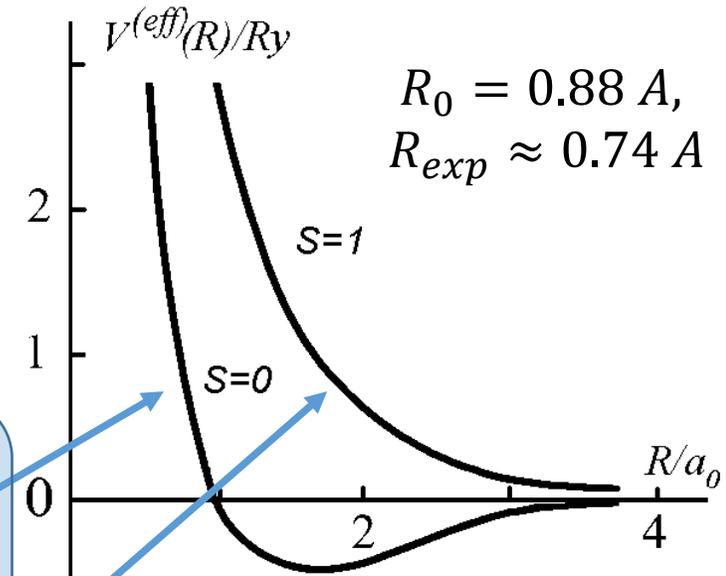
$$\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_A^{(1)} \Psi_B^{(2)} + \Psi_A^{(2)} \Psi_B^{(1)} \right\} \frac{1}{\sqrt{1+S}}$$

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

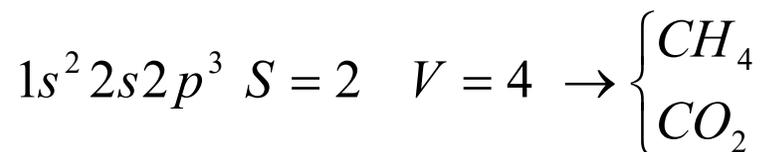
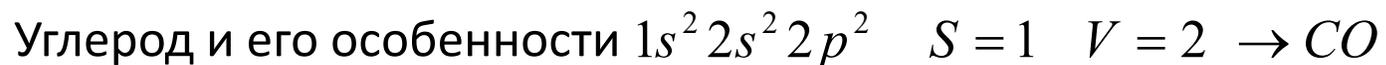
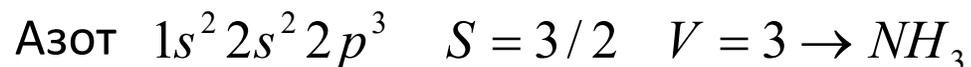
В триплетном состоянии ($S = 1$) существует «симметричное» отталкивание (пр. Паули),
в синглетном ($S = 0$) - «симметричное» притяжение – с большой вероятностью
электроны располагаются между ядрами – возникает ковалентная связь.

Химическая связь

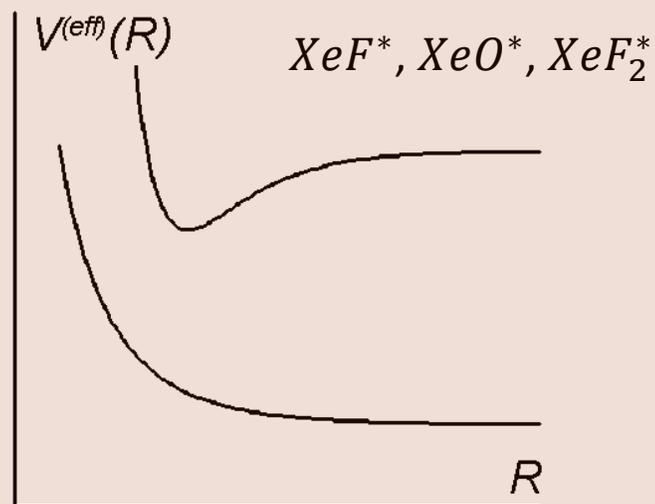
Электронная пара – синглеты и триплеты

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.

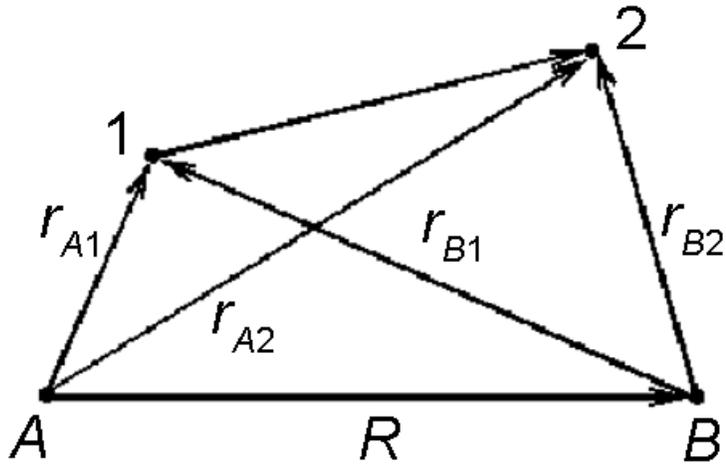
Валентность - способность атома образовывать определенное количество химических связей с другими атомами. Определяется как $V = 2S$ (удвоенный спин)



Экцимерные молекулы



ЛКАО. Ковалентная полярная и ионная связи



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

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

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

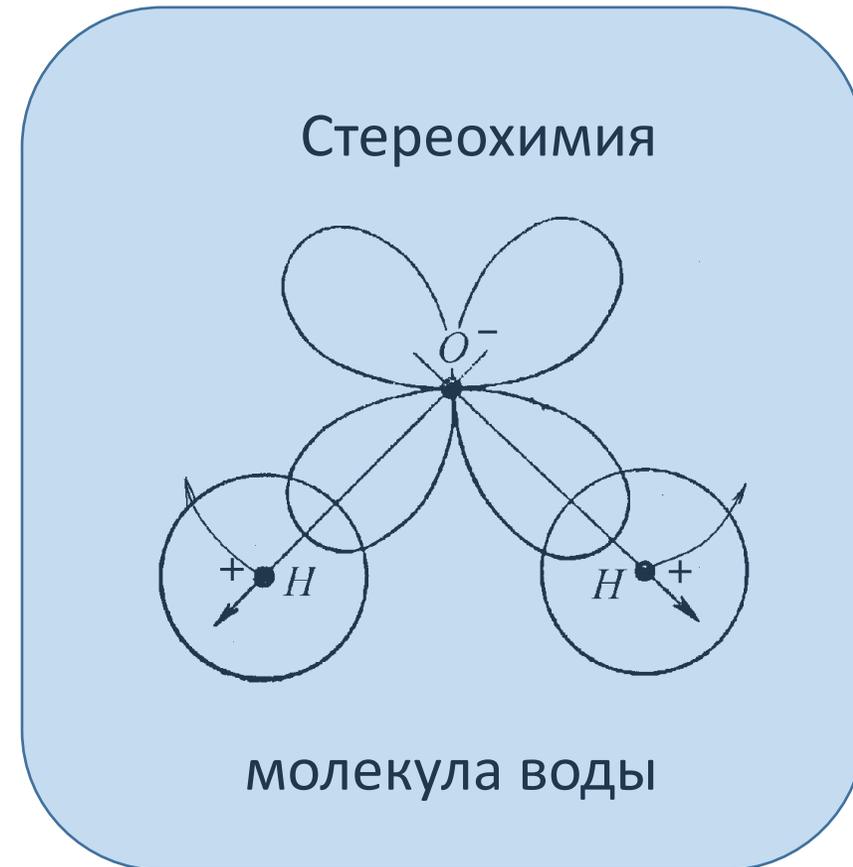
$$\psi(1,2) \sim \alpha(\psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}) + \beta \cdot \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)} + \delta \cdot \psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)}$$

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

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

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

Молекулы HCl и $NaCl$



Колебательное и ядерное движения в молекулах

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

Ядерное движение: колебания и вращения

$$\left(\hat{T}_N + V^{(eff)}(R)\right)\phi^{(N)}(\vec{R}) = E\phi^{(N)}(\vec{R}) \quad \phi^{(N)}(\vec{R}) = \Phi(R)Y(\vec{\Omega})$$

• Молекула как осциллятор $E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v + 1/2)$

• Вращения

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

$$E^{(e)} : E^{(vib)} : E^{(rot)} = 1 : \sqrt{\frac{m}{\mu}} : \frac{m}{\mu}$$

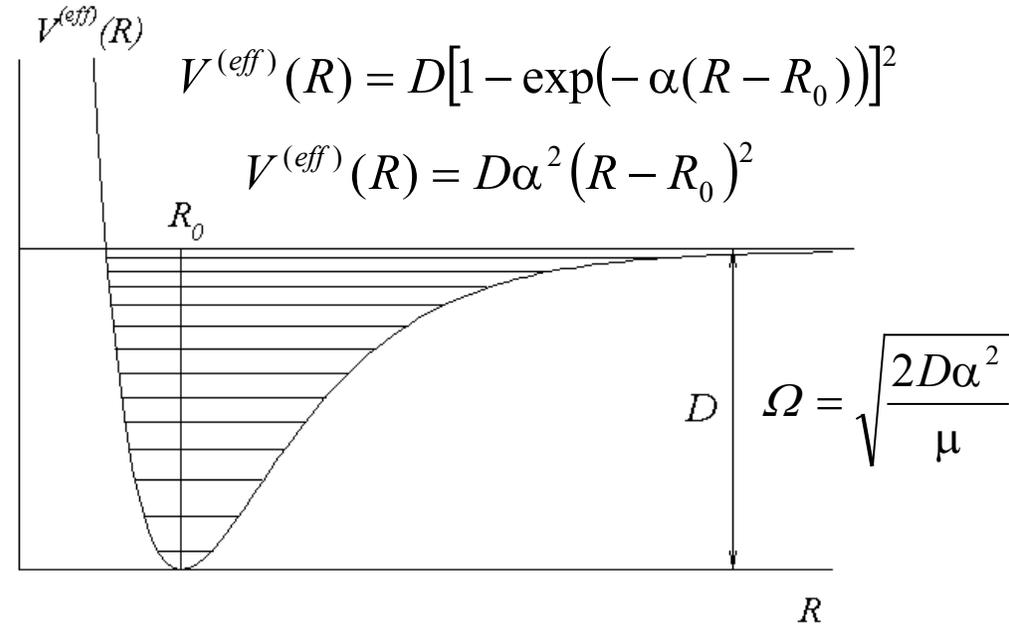


Рис 16.2. Энергетический спектр состояний в

молекула	R_0 , А	Кол. квант, эВ	B , эВ
H_2	0.7412	0.5456	$7.54 \cdot 10^{-3}$
N_2	1.098	0.2925	$2.48 \cdot 10^{-4}$
O_2	1.207	0.1959	$1.79 \cdot 10^{-4}$
Cl_2	1.988	0.0694	$3.03 \cdot 10^{-5}$

Основы систематики состояний двухатомных молекул

Атом – центрально-симметричное поле ($[H, L^2]=0$): состояния электрона (и совокупности электронов) характеризуют значением орбитального квантового числа – s, p, d (состояния совокупности электронов – S, P, D, \dots)

Двухатомная молекула – имеется ось симметрии (ось молекулы): $[H, L_z]=0$ --> состояние электрона (совокупности электронов) можно характеризовать проекцией орбитального момента на ось молекулы (ось z)

Например: $L_z = M_L \hbar, M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ Квантовое число $\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots$

Λ	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

Атомарный терм ^{2S+1}L

Молекулярный терм $^{2S+1}\Lambda$: $^1\Sigma, ^3\Pi, ^2\Delta$

Чаще всего основной терм молекулы - $^1\Sigma$

Задачи: Какие термы могут образовать два атома водорода в основном состоянии?

Какие термы могут образовать атомы водорода, один из которых находится в состоянии $2p$?

Какие термы могут образовать атомы водорода и кислорода, находящиеся в основном состоянии??