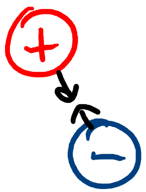
Глава 18. Молекулы

18.1. Химическая связь

За хим. связь отвечают только внешние электроны.

Хим. связь

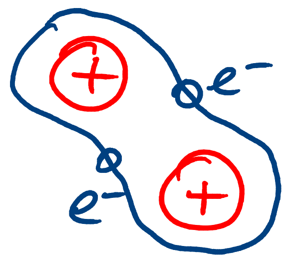
Ионная



Опр-ся силами притяж-я м/у разноим. зарядами

Дипольн. мом. молекулы
$\vec{p} \neq 0$

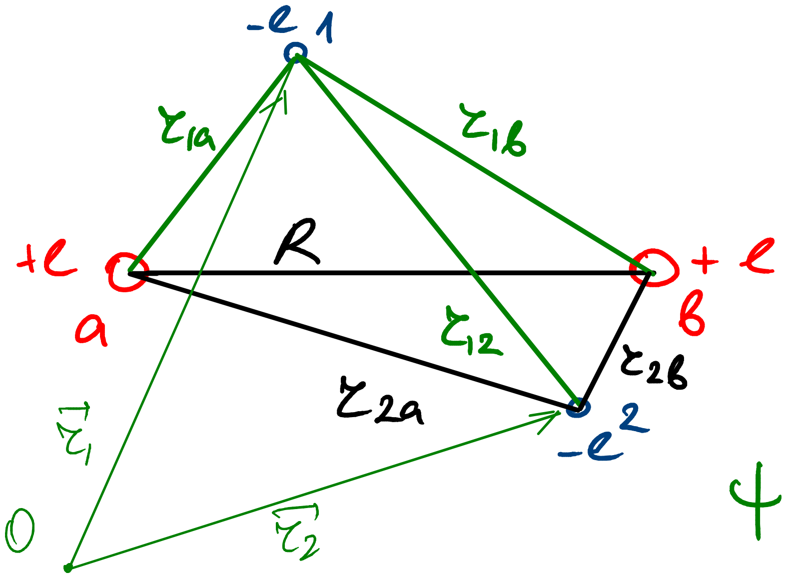
Ковалентная



Вал. электроны явл. общими и силы возникают из-за обмена эл-нами м/у атомами – обменное вз-е.

($\vec{p} = 0$).

Молекула H_2 — простейший пример ковал. связи.



Пот. эн.:

$$U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[-\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}\right]$$

Волн. ф-я (орбиталь — коорд. часть в.ф.):

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

коорд. 1-го и 2-го эл-на

(В прибл. Борна-Оппенгеймера) → ядра неподвижны

$$\underline{\psi = \psi(1,2)}$$

Стац. УШ: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_{1a}}-\frac{1}{r_{1b}}-\right.\right.$

$$\left.\left.-\frac{1}{r_{2a}}-\frac{1}{r_{2b}}\right)\right]\psi(1,2)=E\cdot\psi(1,2)$$

Δ_1 – лапласиан, кот. содержит $\vec{r}_1$ – коорд. 1-го эл-на

Δ_2 ——————— " ——————— 2-го эл-на

В дек. СК: $\Delta_1=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$

Решают с помощью теории возмущений.

Метод лин. комб. атомн. орбиталей (ЛКАО).

В кач-ве 1-го прибл-е

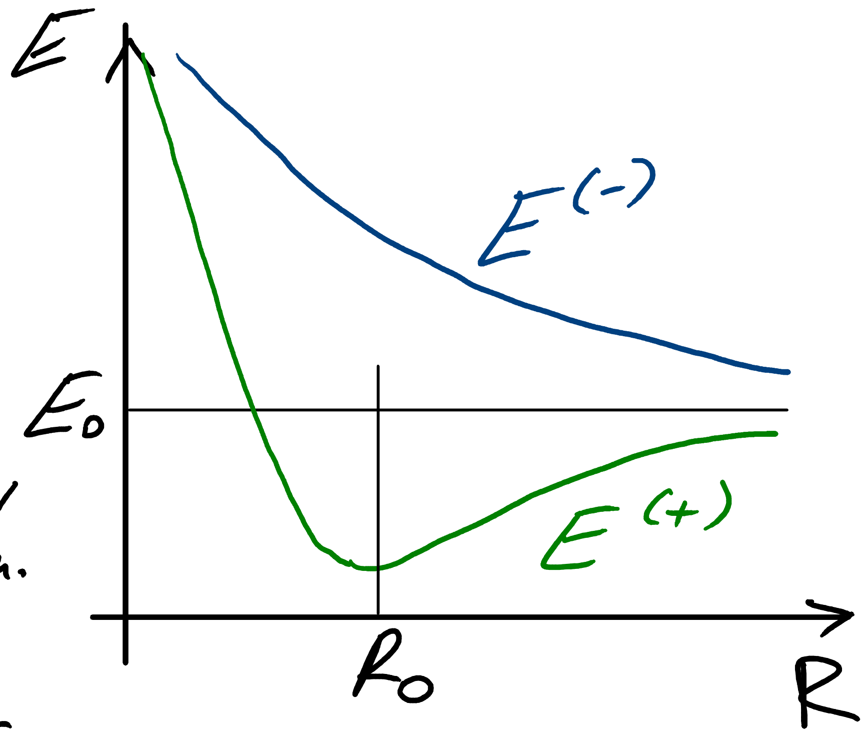
$$\psi = \sum_i C_i \prod_j \underbrace{\psi(j)}$$ — орбиталь (1 эл)

В нашем случае:

$$\psi^{(+)} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$$ — симм.

$$\psi^{(-)} = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$ — антисимм отн. перестановки эл-нов

$\psi_{a,b}$ — орбитали атомов a и b.



сумм. эн. осн. сост. a и b.

$E^{(-)}$ соотв $\psi^{(-)}$

$E^{(+)}$ соотв $\psi^{(+)}$

Особенности:

1) Уровень E_0 расщепляется на 2.

2) ∃-е молекулы возможно только при симм. коорд. части волн. ф-и

$$\psi = \psi^{(+)}$$

Полная волн. ф-я с учетом спина: $\Psi(1,2)=\varphi(1,2)\,S(1,2)$

(и) $S(1,2)$ – спинор.

$\left.\begin{array}{c}\text{Принцип Паули}\\ +\\ \text{Неразличимость}\\ \text{электронов}\end{array}\right\} \Longleftrightarrow \Psi(1,2)=-\Psi(2,1)$

Т.о. в молекуле $\Psi(1,2)=-\Psi(2,1)$

$$\varphi(1,2)=\varphi(2,1), \text{ т.к. } \varphi=\varphi^{(+)}$$

$$\cancel{\varphi(1,2)}\,S(1,2)=-\underset{\varphi(1,2)}{\underset{\parallel}{\cancel{\varphi(2,1)}}}\,S(2,1)$$

$$\Rightarrow \quad \underline{\psi(1,2) = -\psi(2,1)}$$

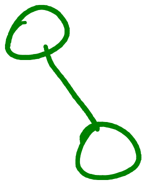
В молекуле $\psi(1,2)$ – антисимм. $\Rightarrow$

спины эл-нов в молекуле $\uparrow\downarrow$

противоположно напр.

$\Rightarrow$ Образование молекулы возможно только при сбл-и атомов, вал. эл-ны кот. имеют анти $\parallel$ спины $\uparrow\downarrow$

18.2. Энергетические спектры молекул



Факторы, опр. энерг. сост. молекулы:

1) Вращат. движ. всей молек. как целого
2) Колебательные движ-е атомов отн. др.-др.
3) Изм-е в электр. структ. мол.

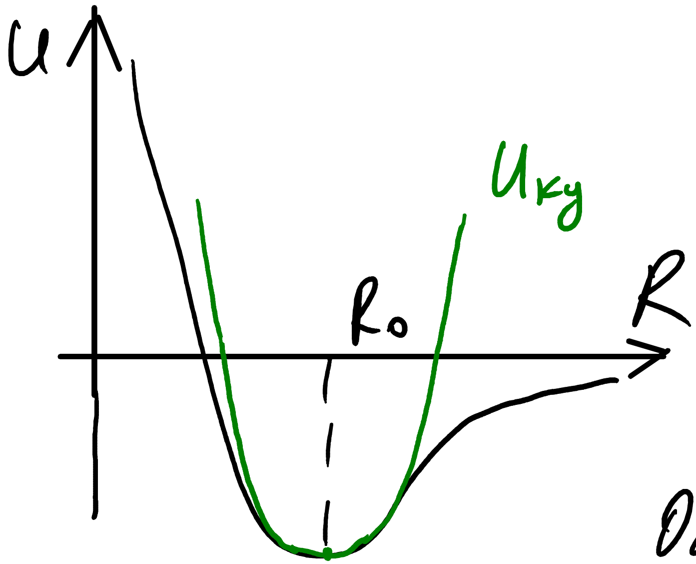
$$E = E_e + E_v + E_r$$

E_e — электр. эн.

E_v — колебат. эн.

E_r — вращат. (ротационная) эн.

Рассм. пот. эн. вз-е 2^х атомов.



Вблизи $R = R_0$

$$U \approx U_{ку} = \frac{\varkappa x^2}{2};$$ квази упр. эн.

$x = R - R_0$.

$\varkappa$ – некий коэфф. жесткости

Обозн.: $\omega_\nu = \sqrt{\varkappa / m} \Rightarrow U \approx \frac{m \omega_\nu^2 x^2}{2};$

Стац УШ: $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega_\nu^2 x^2}{2}\right)\psi = E_\nu \psi$$

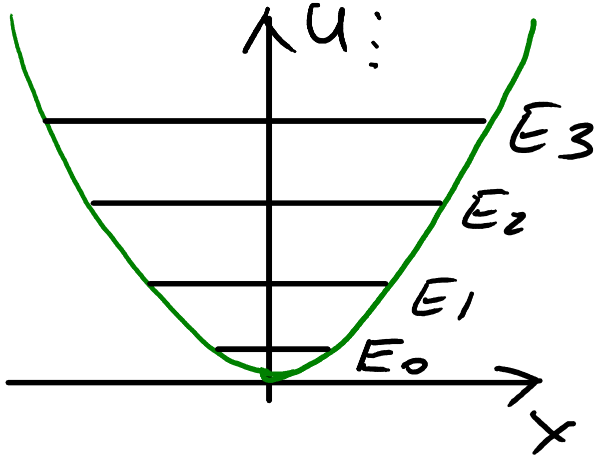
ур-е кв. гарм. осциллятора.

Его реш-е удовл. всем требованиям для волн. ф-и

при

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_v; \quad v = 0, 1, 2, \ldots$$

колебательная эн.



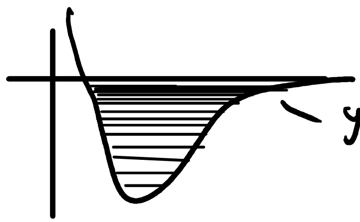
v – колебат. кв. число

Пр-ла отбора (для опт. перех.):

$$\Delta v = \pm 1 \Longleftrightarrow \text{Гипотеза Планка}$$

$\exists$ $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_v$ – т.н. нулевые колебания $\Longleftarrow$ Принцип неопр-сти

В реальной молекуле:



уровни сгущаются.

Вращательная энергия

В кв. мех. для молекул

$$L^2 = \underline{\hbar^2 J(J+1)}$$

J – кв. число полного мех. мом. молекул.

Рассм. сист. с мом. инерции I отн. ц.м. мол.
и угл. ск. ω_z и мом. имп. L
$\Rightarrow$ кин. эн.

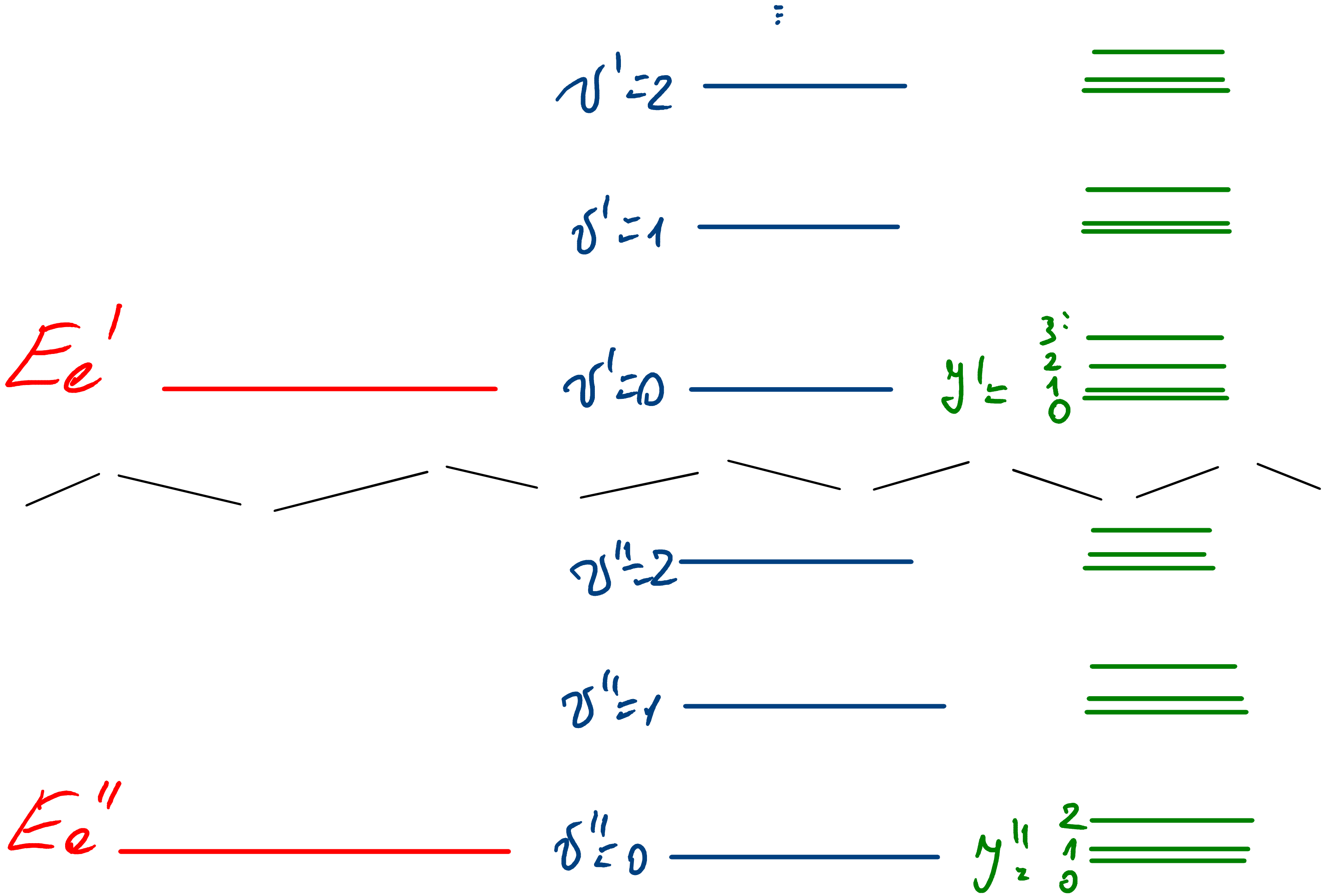
$$E_z = \frac{I\omega_z^2}{2} = \frac{L\omega_z}{2} = \frac{L^2}{2I}$$

$\Rightarrow$

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

$J = 0, 1, 2, \ldots$

Из опыта и теории: $\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_e$



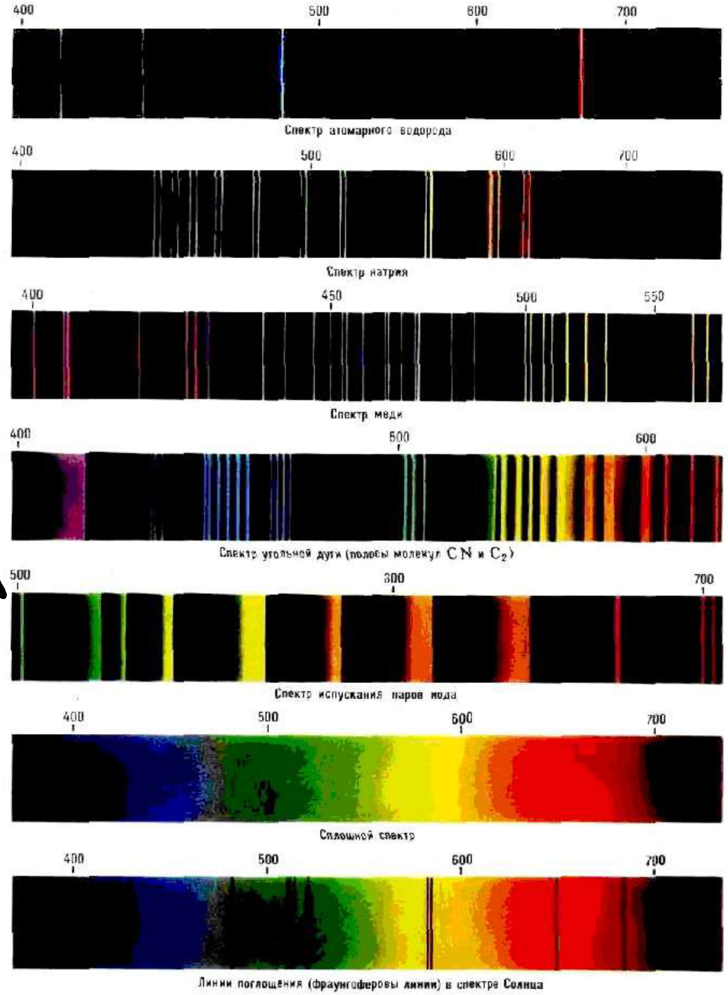
18.3. Оптические спектры молекул

Атомные спектры — линейчатые

Молек. спектры — полосатые

— сост. из полос, резких с одного края и размытых с другого

⊛ при набл. в прибор со ср. разр. способностью,



При набл-и в прибор с высокой разр. способностью

$\forall$ полоса – набор линий.

Полосы образуют серии (системы / группы) полос.

В простейшем случае $2^х$ атомн. мол.:

Рассм. переход из сост. 1 в 2 с изл. фотона

$$\boxed{\hbar\omega = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r = E_e' - E_e'' + \left(v' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_v' - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_v'' + \frac{\hbar^2 J'(J'+1)}{2I'} - \frac{\hbar^2 J''(J''+1)}{2I''}}$$

$I' \neq I''$; $\omega_v' \neq \omega_v''$ т.к. изм. конф-е мол.

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

$\Rightarrow$ при слабых возм. — изм ΔE_r

при более сильн. — изм ΔE_v и ΔE_r

при сильных — $\Delta E_e, \Delta E_v, \Delta E_r$.

18.4. Вращательные (ротационные) полосы

$$\hbar\omega = \Delta E_r = \frac{\hbar^2 J'(J'+1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J''(J''+1)}{2I},$$

здесь $I' = I'' = I$

т.к. возм. слабое и конфиг-я мол. не изм.

Правила отбора: $\Delta J = \pm 1$.

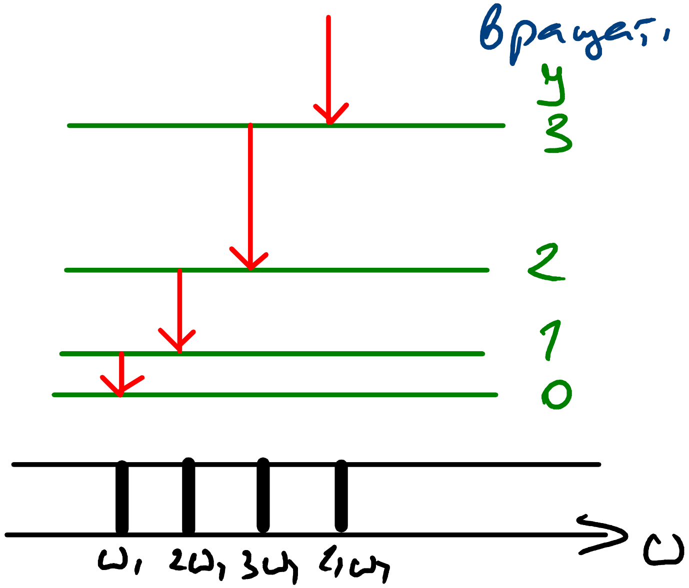
$$\left.\begin{aligned} J' &= J+1 \\ J'' &= J \end{aligned}\right\} \quad \omega = \frac{\Delta E_r}{\hbar} = \underbrace{\frac{\hbar}{2I}}_{=B}\Big((J+1)(J+2) - J(J+1)\Big) =$$

$$= B\left(\cancel{J^2} + 2J + \cancel{J} + 2 - \cancel{J^2} - \cancel{J}\right) = 2B(J+1)$$

$$\boxed{B = \frac{\hbar}{2I}}$$

$$\omega = \omega_1 (J+1) \quad \Big| \quad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad \omega_1 = 2B$$

вращат. спектр



Спектр эквидистантный

В далёкой ИК.

18.5. Колебательно-вращательные полосы

конф-я мол.
не изм.

$$\hbar\omega = \Delta E_v + \Delta E_r = \hbar\omega_v\left(v'+\frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_v\left(v''+\frac{1}{2}\right) +$$

$$+ \frac{\hbar^2 J'(J'+1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J''(J''+1)}{2I}.$$

Пр-ла отбора: $\Delta J = \pm 1; \quad \Delta v = \pm 1;$

$v \Leftarrow v' > v''$ Варианты: а) $J' > J''$. $\omega = \omega_v + 2B(J+1)$

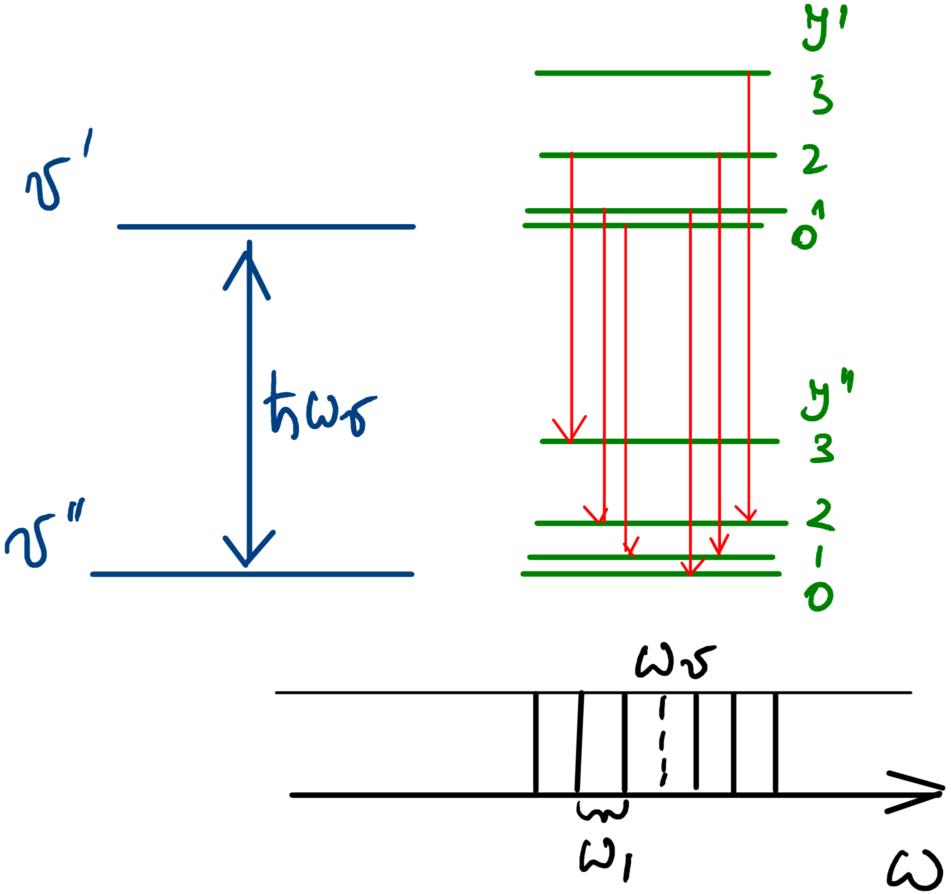
$J = 0, 1, 2, \ldots \Rightarrow \omega = \omega_v + 2B\cdot k, \; k = 1, 2, 3, \ldots$

б) $J' < J''$. $J'' = J; \; J' = J-1 \Rightarrow \omega = \omega_v + B\left(J(J-1) - J(J+1)\right) =$

$= \omega_v + B\left(\cancel{J^2} - J - \cancel{J^2} - J\right) = \omega_v - 2BJ; \quad J = 1, 2, 3, \ldots,$

$\Rightarrow \omega = \omega_v - 2B\cdot k, \; k = 1, 2, 3, \ldots \quad J \neq 0$

$$\Rightarrow \quad \underline{\omega = \omega_\gamma \pm 2Bk = \omega_\gamma \mp \omega_1 k} \quad \Big| \quad k \in \mathbb{N}$$



Полоса сост. из совокупности симм. отн. $\omega = \omega_\gamma$ линий, отст. др. от др. на ре $\underline{\omega_1}$

линии $\omega = \omega_\gamma$ — нет.

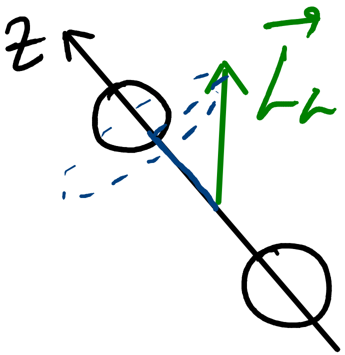
Изл-е при вращат. и колеб. переходах возможно только у молекул с не 0 дипольным моментом.

$\Rightarrow$ колеб. и вр. спектры — только у несимм. молекул.

18.7. Электронно-колебательные полосы

Классиф-я эл. сост. 2х атомн. мол.

$\exists$ выделенное напр-е — прямая соед. центры атомов.



Орб. мом. молекулы $\Leftarrow$

$\vec{L}_L$ прецессирует вокруг этого напр-е.

Сохр. его проекция $L_{Lz} = m_L \cdot \hbar$; $m_L = \underline{-L, .., L}$.

В эл. поле сост. с разным знаком m_L – эквив.

т.е. сост. с одинаковыми $|m_L|$ – одинаковые энергия.

$\Rightarrow$ $\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, .., L$ –

– это кв. число, опр. эл. сост.,

Обозн. сост-й : ${}^{\varkappa}\{\Lambda\}$ $\qquad \underline{\varkappa = 2S+1}$.

Λ	0	1	2	3	4
$\{\Lambda\}$	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

${}^3\Pi$ $\qquad \Lambda = 1$, $S = 1$

Рассм. переход в/затр. эл. конф. мол.:

$$\omega = \frac{\Delta E_{el} + \Delta E_v + \Delta E_r}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta E_r}{\hbar}$$

Видимая

УФ

диап

ω_0 – опр-ся эл. конф. и колеб. движ-ем.

Структура полосы:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2I'} J'(J'+1) - \frac{\hbar}{2I''} J''(J''+1)$$

$I' \neq I''$, т.к. изм. эл. конф-.

$$\Rightarrow \quad \omega = \omega_0 + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1)\ , \text{ где } \underbrace{B'^{(\prime\prime)} = \frac{\hbar}{2I'^{(\prime\prime)}}}.$$

<u>Правила отбора</u>: разрешен $\Delta J = 0$ (~~$J=0 \to J=0$~~)

$$\Delta J = \underline{0, \pm 1} \quad (\cancel{J'=0 \to J''=0})$$

3 варианта $\Rightarrow$ 3 ветви спектра

Ветви спектра

1. P-ветвь (положит.) $\Delta J = +1$

$$J'' - J' = 1 \Rightarrow J' = J'' - 1 ; \quad J'' = k ; \; J' = k - 1$$

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B'(k-1)k - B''k(k+1)$$

$$\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 - (B' + B'')k , \quad k = 1, 2, 3, \ldots$$

2. Q-ветвь (нулевая) $\Delta J = 0$; $J' = J'' = k$;

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B'k(k+1) - B''k(k+1) = \omega_0 + (B' - B'')(k+1)k$$

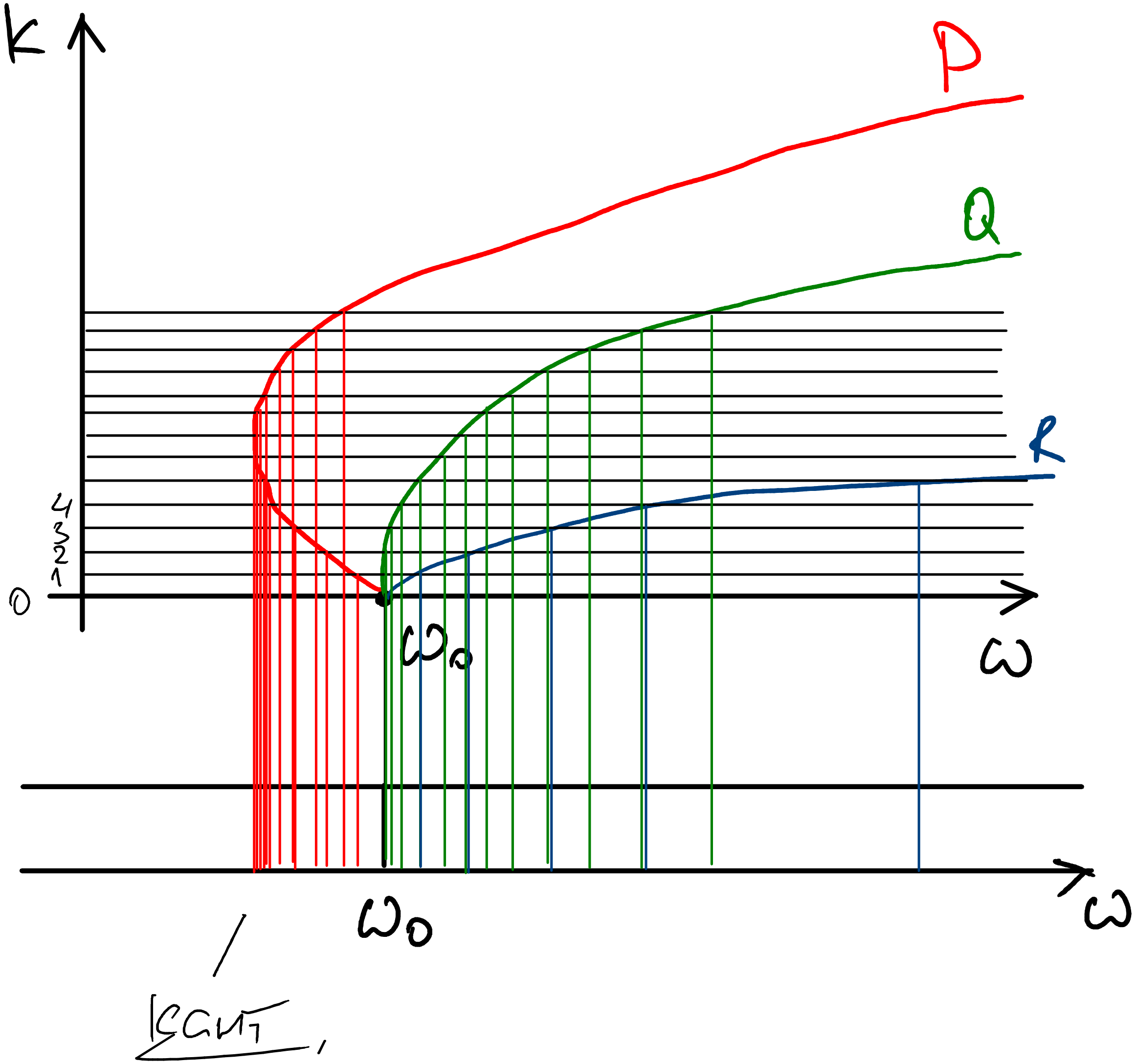
$$\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 + (B' - B'')\cdot k , \quad k = 1, 2, 3 \ldots$$

3. R-ветвь (отрицат.) $\Delta J = -1$; $J'' - J' = -1$;

$$J' = k; \quad J'' = k-1$$

$$\Rightarrow \quad \omega = \omega_0 + B' k(k+1) - B''(k-1)\cdot k$$

$$\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 + (B' + B'')k, \quad k = 1, 2, 3 \ldots$$



P. $\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 - (B' + B'')k$

Q. $\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 + (B' - B'')k$

R. $\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 + (B' + B'')k$