

Министерство образования Республики Беларусь
УО «Витебский государственный технологический университет»

Тема 6. Строение и свойства молекул

*Кафедра теоретической и
прикладной математики.*

разработана доц. Е.Б.Дуниной

6.1 Типы химической связи.

Силы которые удерживают вместе нейтральные атомы, образующие молекулу, называются **химической связью.**

Существует два типа химической связи:

- а) ионная (гетерополярная),**
- б) ковалентная связь (гомеополярная).**

Первая из них осуществляется в том случае, когда электроны в молекуле можно разделить на две группы, каждая из которых все время находится около одного из ядер.

Электроны распределяются так, что около одного из ядер образуется избыток электронов, а около другого их недостаток. Таким образом, молекула как бы состоит из двух ионов противоположных знаков, притягивающихся друг к другу.

Примеры молекул с гетерополярной связью: *NaCl, KBr, HCl* и т.д.

Второй тип связи наблюдается в тех молекулах, в которых часть электронов движется около обоих ядер. Такая связь называется **гомеополярной**.

Она образуется парами электронов с противоположно направленными спинами.

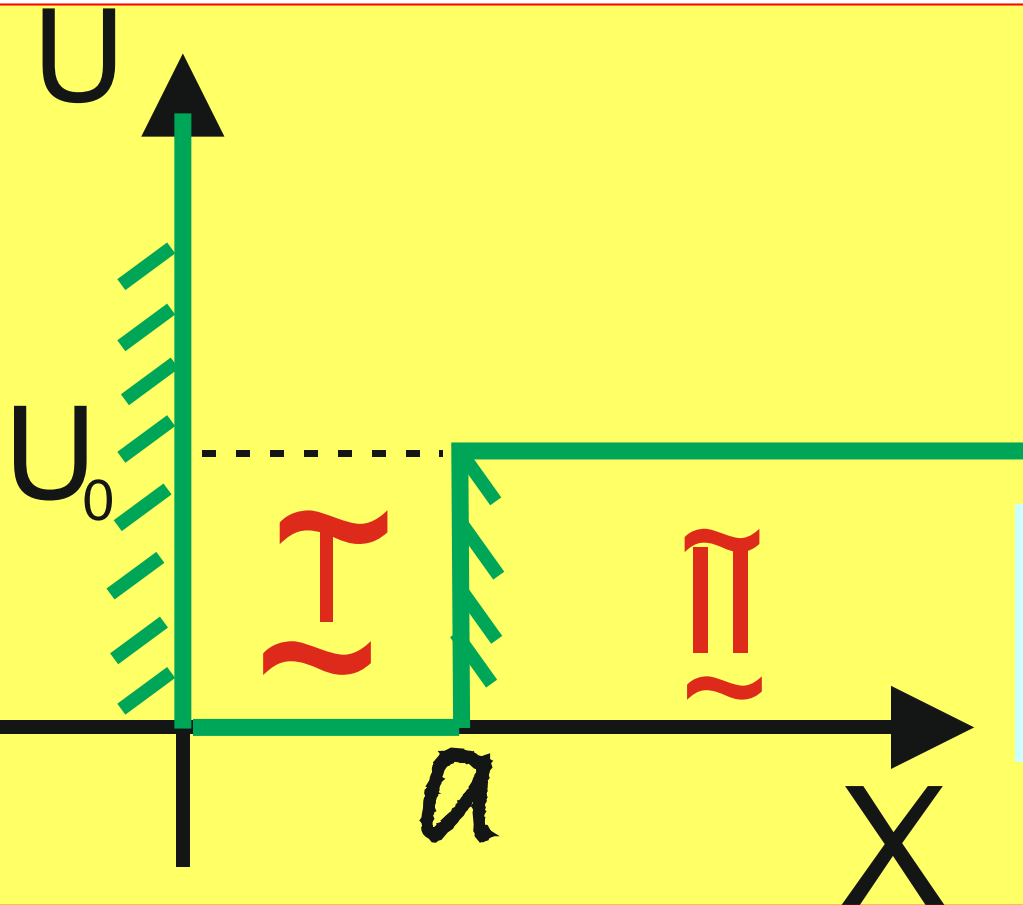
Среди молекул этого типа следует различать молекулы с одинаковыми ядрами H_2 , N_2 , O_2 и молекулы с разными ядрами (CN).

В молекулах **первого рода** электроны распределены **симметрично**.

В молекулах **второго рода** имеется некоторая **асимметрия** в распределении электронов, благодаря чему молекулы приобретают электрический дипольный момент.

6.2 Ковалентная связь.

Чтобы понять природу ковалентной связи, рассмотрим задачу одномерной ямы конечной глубины.



$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} = E\psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + U_0 \psi_2 = E\psi_2 \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1 = 0 \\ \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi_2 = 0 \end{cases}$$

a) $E > U_0$

Введем обозначения

$$\chi_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\chi_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \chi_1^2 \psi_1 = 0 \\ \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \chi_2^2 \psi_2 = 0 \end{cases}$$

Решение можно записать в виде

$$\begin{cases} \psi_1 = A_1 \sin \chi_1 x + B_1 \cos \chi_1 x \\ \psi_2 = A_2 \sin \chi_2 (x - a) + B_2 \cos \chi_2 (x - a) \end{cases}$$

Из условия $\psi_1(0) = 0$ следует $B_1 = 0$.

Из условия непрерывности функций и ее производной $\psi_1(a) = \psi_2(a); \psi_1'(a) = \psi_2'(a)$

получим

$$A_1 \sin \chi_1 a = B_2$$

$$\chi_1 A_1 \cos \chi_1 a = A_2 \chi_2 \cos \chi_2 (a - a)$$

Таким образом

$$B_2 = A_1 \sin \chi_1 a$$

$$A_2 = \frac{\chi_1}{\chi_2} A_1 \cos \chi_1 a$$

Мы не получили каких либо ограничений на E .
Поэтому в случае

$$E > U_0$$

спектр энергий непрерывен, частица при своем движении не локализована в конечной области пространства, ее движение инфинитно.

б) $E < U_0$

Уравнение Шредингера во второй области имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} - k^2 \psi_2 = 0, \text{ где } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)$$

Решения для двух областей представляются функциями

$$\begin{cases} \psi_1 = A_1 \sin \chi_1 x \\ \psi_2 = C_2 e^{-kx} + D_2 e^{kx} \end{cases}$$

Так как волновые функции должны быть конечны, а e^{kx} , при $x \rightarrow \infty$

неограниченно возрастает, то D_2 необходимо принять равным нулю.

$$\begin{cases} \psi_1 = A_1 \sin \chi_1 x \\ \psi_2 = C_2 e^{-kx} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \psi_1(a) &= \psi_2(a); \\ \psi_1'(a) &= \psi_2'(a) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} A_1 \sin \chi_1 a = C_2 e^{-ka} \\ A_1 \chi_1 \cos \chi_1 a = -C_2 k e^{-ka} \end{cases}$$

Разделив второе уравнение на первое, получим условие квантования энергии:

$$\chi_1 \operatorname{ctg} \chi_1 a = -k \quad (6.1)$$

Для графического решения этого уравнения удобно сделать следующие преобразования

$$\begin{aligned}\sin \chi_1 a &= \pm \left(1 + \operatorname{ctg}^2 \chi_1 a\right)^{-1/2} = \pm \left(1 + \left(\frac{k}{\chi_1}\right)^2\right)^{-1/2} = \\ &= \pm \left(1 + \frac{U_0 - E}{E}\right)^{-1/2} = \pm \left(\frac{E}{U_0}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

Так как

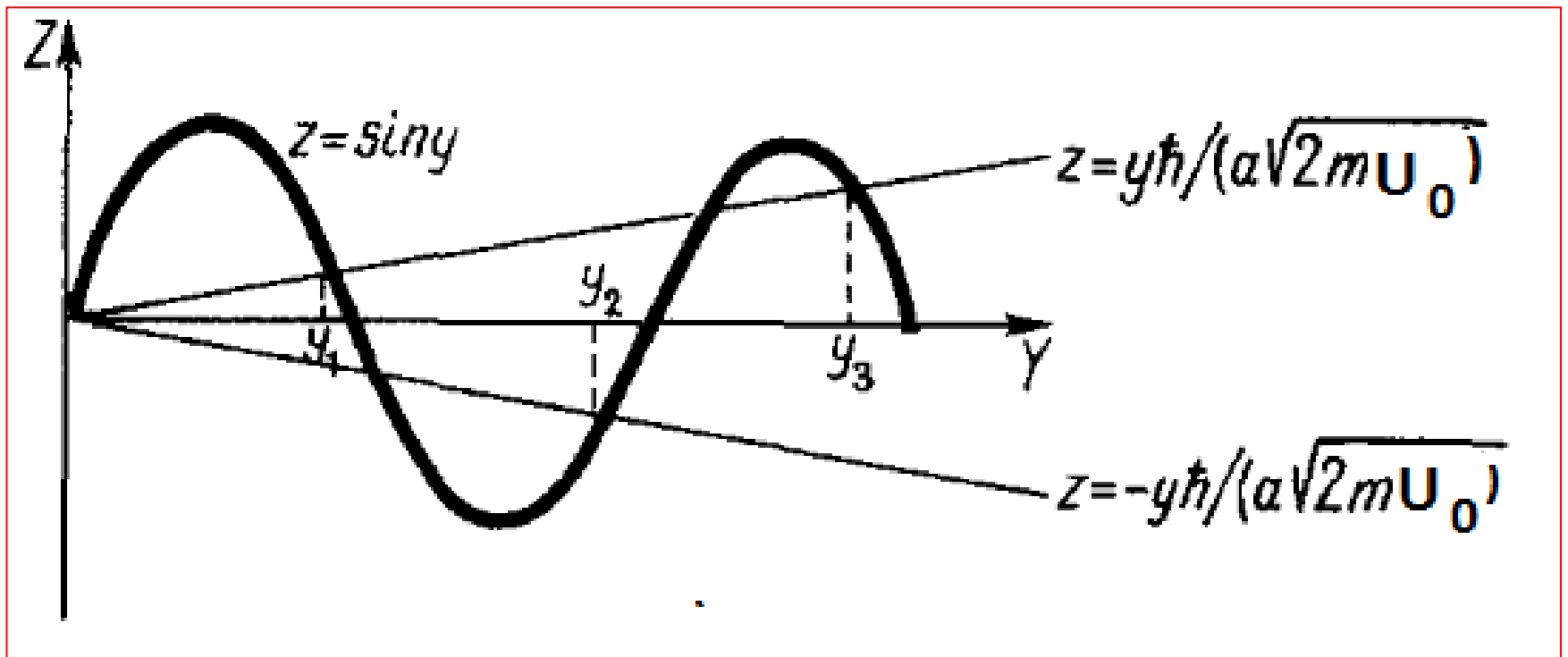
$$\chi_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

то

$$\sqrt{E} = \frac{\hbar \chi_1}{\sqrt{2m}}.$$

$$\sin \chi_1 a = \pm \frac{\hbar \chi_1}{\sqrt{2mU_0}}$$

$$\begin{cases} y = \chi_1 a \\ \sin y = \pm \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2U_0}} y \end{cases}$$



В качестве решений берут не все пересечения прямой

$$z = \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2U_0}} y$$

с синусоидой $z = \sin y$, а лишь те которые согласуются со знаком в уравнении (6.1), т.е. точки пересечения в четных четвертях.

Этим значениям соответствуют энергии

$$y = \chi_1 a$$

$$\sqrt{E} = \frac{\hbar \chi_1}{\sqrt{2m}},$$

$$E = \frac{\hbar^2 \chi_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 y^2}{2ma^2}.$$

Итак,

$$E_n = \frac{\hbar^2 y_n^2}{2ma^2}.$$

В потенциальной яме с конечной глубиной имеется конечное число собственных значений энергии.

Если глубина E_0 ямы слишком мала, то может случиться, что ни одного собственного значения энергии не существует, т.е. стационарного движения в конечной области нет.

В классической механике при

$$E < U_0$$

частица не может проникнуть в область

$$x > a$$

В квантовой механике функция

$$\psi_2 = C_2 e^{-kx}$$

быстро убывает при удалении от точки

$$x = a.$$

Т.е. имеется некоторая вероятность того, что частица с энергией

$$E < U_0$$

все же проникнет в область

$$x > a.$$

Рассмотрим движение в двух потенциальных ямах того же вида, но разделенных потенциальным барьером конечной ширины b .

Ясно, что при

$$b \rightarrow \infty$$

имеется две изолированные ямы.

В этом случае волновые функции электронов в различных ямах не перекрываются и можно сказать, что электрон движется в той или другой потенциальной яме.

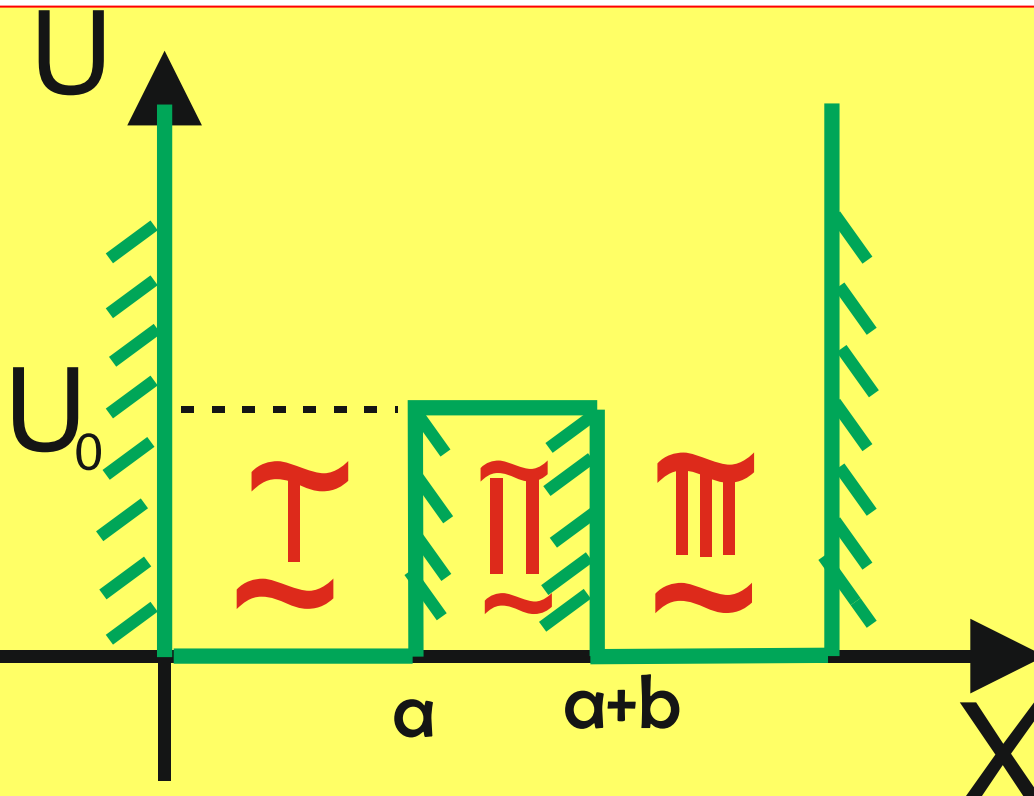
При конечных значениях b уже нельзя говорить о полностью изолированных потенциальных ямах. В результате туннельного эффекта электрон переходит из одной ямы в другую.

Теперь электрон движется в обеих потенциальных ямах в результате уровни энергии изменяются.

Этот эффект лежит в основе понимания природы ковалентной связи.

Нас
интересует
случай

$$E < U_0$$



$$\begin{cases} \psi_1 = A_1 \sin \chi_1 x & \text{где} \\ \psi_2 = C_2 e^{-kx} + D_2 e^{kx} \\ \psi_3 = A_3 \sin \chi_1 (2a + b - x) \end{cases}$$

$$\chi_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

Условия непрерывности волновых функций и их производных имеют следующий вид:

$$\psi_1(a) = \psi_2(a); \quad \psi_1'(a) = \psi_2'(a)$$

$$\psi_2(a+b) = \psi_3(a+b); \quad \psi_2'(a+b) = \psi_3'(a+b)$$

$$\begin{cases} A_1 \sin \chi_1 a = C_2 e^{-ka} + D_2 e^{ka} \\ A_1 \chi_1 \cos \chi_1 a = k(-C_2 e^{-ka} + D_2 e^{ka}) \\ C_2 e^{-k(a+b)} + D_2 e^{k(a+b)} = A_3 \sin(\chi_1 a) \\ -kC_2 e^{-k(a+b)} + kD_2 e^{k(a+b)} = -A_3 \chi_1 \cos(\chi_1 a) \end{cases}$$

В результате решения системы, получим уравнение для определения уровней энергии

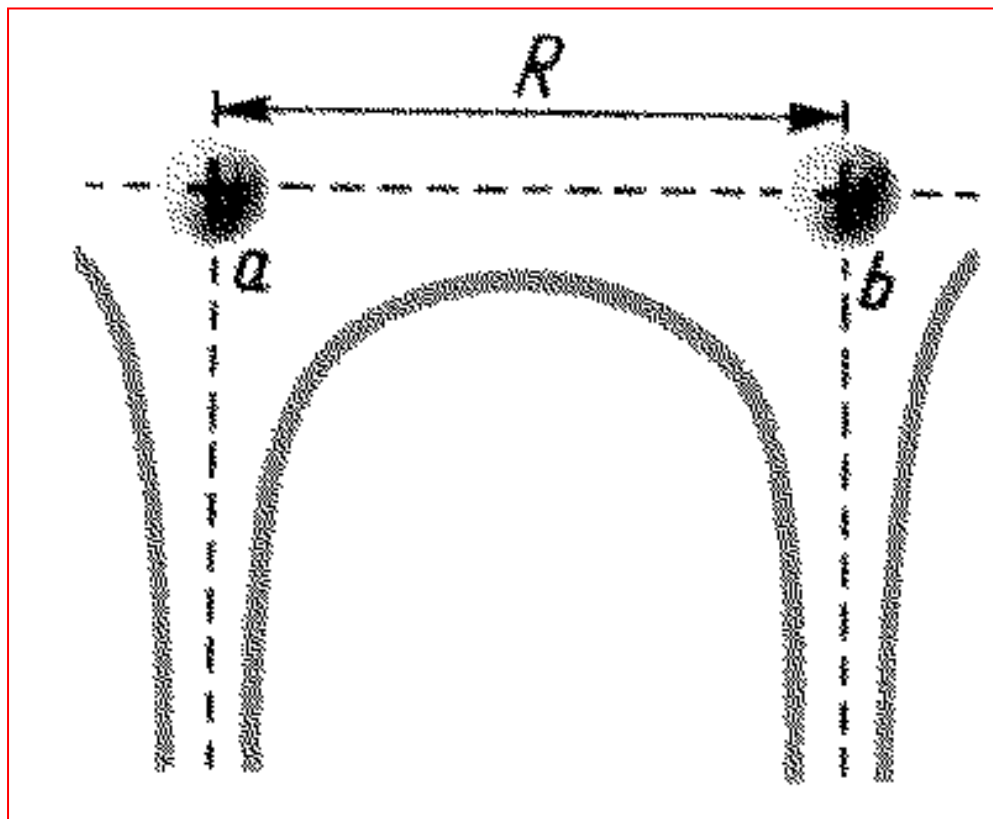
$$\chi_1 \operatorname{ctg} \chi_1 a + k = \pm (\chi_1 \operatorname{ctg} \chi_1 a - k) e^{-kb} \quad (6.2)$$

При $b \rightarrow \infty$ правая часть обращается в нуль и уравнение превращается в уравнение для одной ямы.

Наличие двух знаков в правой части показывает, что при конечных значениях b каждый уровень энергии изолированной ямы расщепляется на два подуровня.

Если бы вместо двух ям было бы три, то каждый из уровней расщепился бы на три подуровня.

Рассмотрим два положительных точечных заряда, находящихся на расстоянии R друг от друга и электрон движущийся в поле этих зарядов. **Электрон движется в двух потенциальных ямах, создаваемых положительными зарядами.**



Можно допустить, что эти два положительных заряда являются протонами.

Тогда модель представляет ион молекулы водорода.

Хотя в данном случае потенциальные ямы не прямоугольные, общие результаты, полученные ранее, остаются справедливыми.

Энергию электрона в некотором состоянии при бесконечном расстоянии между ядрами обозначим $E(n)$.

При конечном расстоянии этот уровень расщепляется на два:

$E^+(n, R)$ -энергия электрона в состоянии, описываемом симметричной волновой функцией.

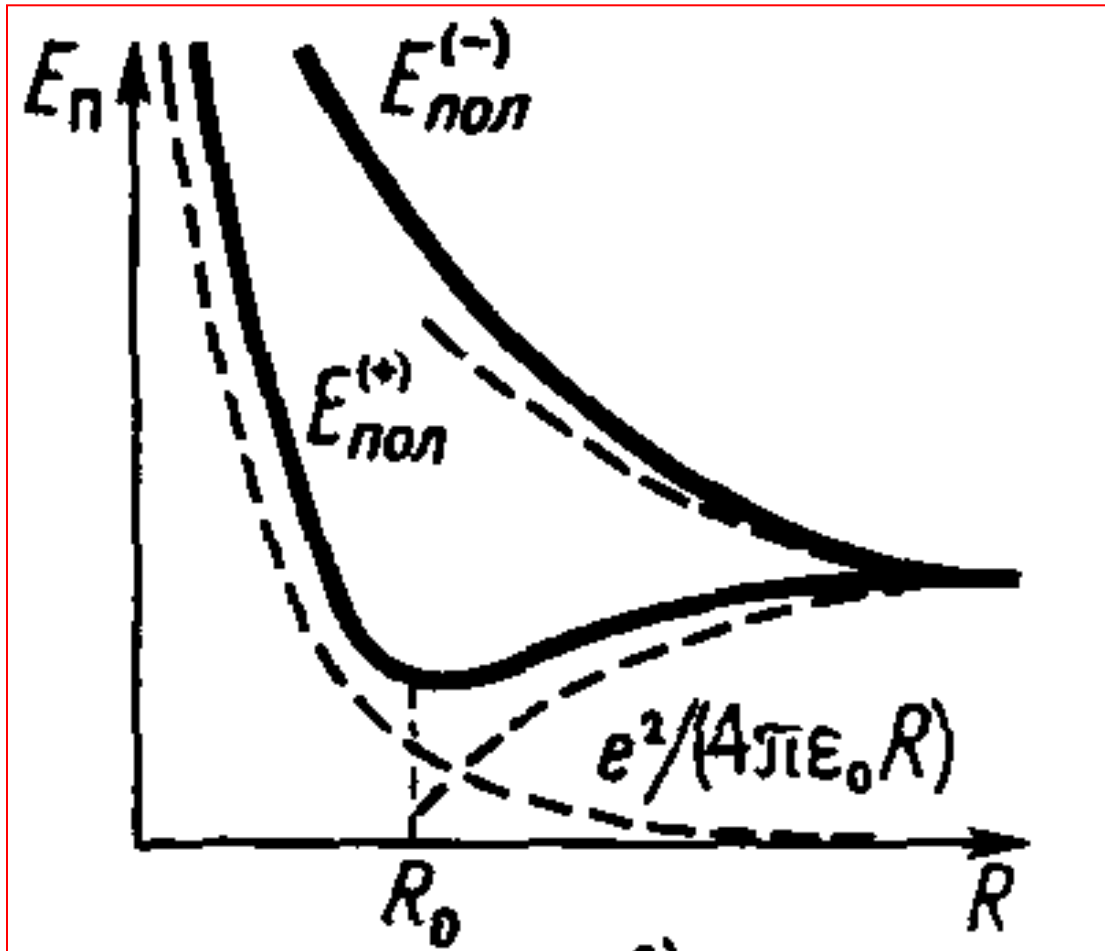
$E^-(n, R)$ -энергия электрона в состоянии, описываемом антисимметричной волновой функцией.

Полная энергия системы равна энергии взаимодействия отталкивающихся положительных зарядов ядер и энергии электрона

$$E_{\text{полн}}^{(+)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^+(n, R)$$

$$E_{\text{полн}}^{(-)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^-(n, R)$$

Полная энергии в зависимости от расстоянии R для симметричной и антисимметричной волновых функций имеет вид



При уменьшении расстояния между ядрами для антисимметричных волновых функций полная энергия возрастает.

Это значит, что для сближения ядер надо затратить энергию из вне. В этом случае действуют силы отталкивания, противодействующие сближению ядер.

Наличие электрона с антисимметричной волновой функцией увеличивает силы отталкивания между ядрами .

Если электрон находится в состоянии с симметричной волновой функцией, полная энергия электрона уменьшается, если расстояние больше R_0 , т.е. между ядрами действует сила притяжения.

При $R < R_0$ энергия при уменьшении расстояния R возрастает, т.е. между ядрами действует сила отталкивания.

Ядра находятся в устойчивом равновесии на расстоянии $R = R_0$ друг от друга;

при $R > R_0$ возникают силы притяжения, которые стремятся **уменьшить** это расстояние и сделать $R = R_0$; при $R < R_0$ возникают силы отталкивания, которые стремятся **увеличить** расстояние и сделать $R = R_0$.

Следовательно, имеется устойчивое состояние двух ядер и электрона, т.е. образовалась молекула.

Связь в молекуле, образованная обобществленными электронами, называется ковалентной.

