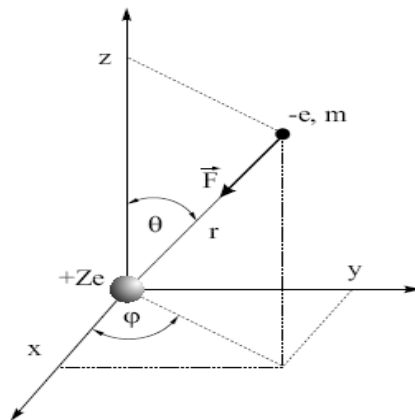


NAJPROSTSZA CZĄSTECZKA - MOLEKUŁA H₂

Przypomnienie: atom wodoru

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] - \frac{e^2}{r} \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

przy przejściu do współrzędnych sferycznych (r, Θ , φ)



$$\psi = \psi(r, \Theta, \varphi) = R_n(r) Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = \psi_{n,l,m}$$

liczby kwantowe: n, l, m

$$l = 0, \dots, n-1,$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

oznaczenia:

$$l=0 - s, l=1 - p, l=2 - d, \dots$$

ale energia zależy tylko od n (degeneracja ze wzgl. na l, m)

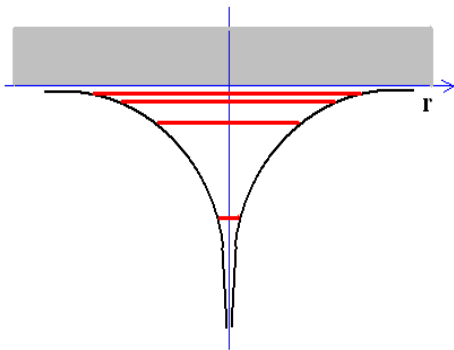
$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Z – liczba protonów w jądrze (dla jonu wodoropodobnego)
w tzw. jednostkach atomowych ($m=2\pi\hbar=e=1$) $-1/(2n^2)$

poziomy energetyczne (j.a.)

n	1	2	3	4	...
E	-0.5	-0.125	-1/18	-1/32	
degeneracja	1	1+3	1+3+5	1+3+5+7	
orbitale	1s	2s,2p	3s,2p,3d	4s,4p,4d,4f

energia wzbudzenia, energia jonizacji



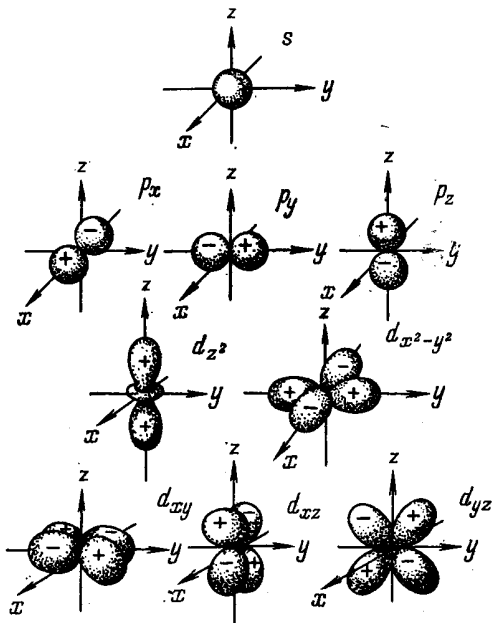
orbitale wodorowe

$$\varphi_{1s}(\vec{r}) = A e^{-r/a}$$

A – stała normalizacyjna, a – prom. orb. Bohra

- orbitale tzw. rzeczywiste – kombinacje liniowe orbitali

$$\Psi_{n,l,m} = R_n(r) Y_{l,m}(\Theta, \varphi) \text{ o r\u00f3\u017cnym } m \text{ dla danego } nl$$



Pozwalaj\u0105 łatwo wyja\u015bnia\u0107 tworzenie si\u0119 wi\u0105za\u0144 chemicznych

Atomy wieloelektronowe

- elektrony obsadzają kolejne orbitale (powłoki)
- dodatkowe silne oddziaływanie kulombowskie między elektronami znosi degenerację ze względu na liczbę kwantową l
- obowiązuje zasada Pauliego
- maksymalne obsadzenia powłok:
 - na s – 2 elektrony
 - na p – 6 elektronów
 - na d – 10 elektronów
 - na f – 14 elektronów ...
- konfiguracja elektronowa, np.: $1s^2 2s^2 2p^2$ - węgiel
- atomy zamkniętopowłokowe i otwartopowłokowe, reaktywność...

molekuła H_2^+ - dwa protony, jeden elektron

$$H = T - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} = H + H'_j$$

gdzie R - odległość między jądrami, a $e^2/R = H'_j$

nie daje się rozwiązać ściśle

rozwiązania przybliżone (dla stanu podstawowego)
szukamy w metodzie wariacyjnej (c_a, c_b - parametry)

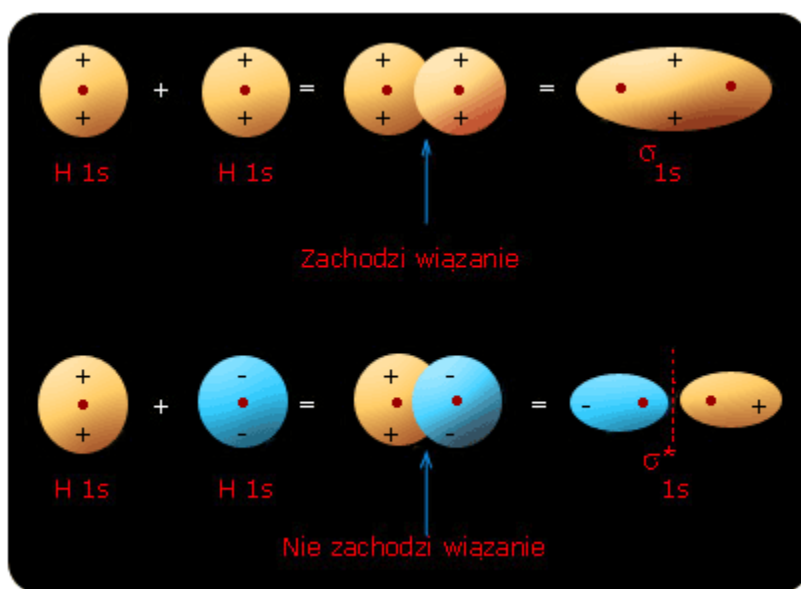
$$\Psi(\vec{r}) = c_a \varphi_{1s}^a(\vec{r}) + c_b \varphi_{1s}^b(\vec{r})$$

dostajemy dwa rozwiązania:

$$(+)\quad \Psi^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}^a(\vec{r}) + \varphi_{1s}^b(\vec{r}))$$

$$(-)\quad \Psi^{(-)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}^a(\vec{r}) - \varphi_{1s}^b(\vec{r}))$$

(+) - orbital molekularny wiążący, (-) orbital molekularny antywiązący



(Wiki)

możemy pokusić się żeby to rozwiązać;

choć φ^a i φ^b nie muszą być ściśle ortogonalne to możemy założyć, że w

przybliżeniu $S = \langle \varphi^a | \varphi^b \rangle = \int (\varphi^a)^* \varphi^b d\vec{r} = 0$

zatem w bazie φ^a i φ^b równanie $\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$ ma postać

$$\begin{bmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = 0 \quad (*)$$

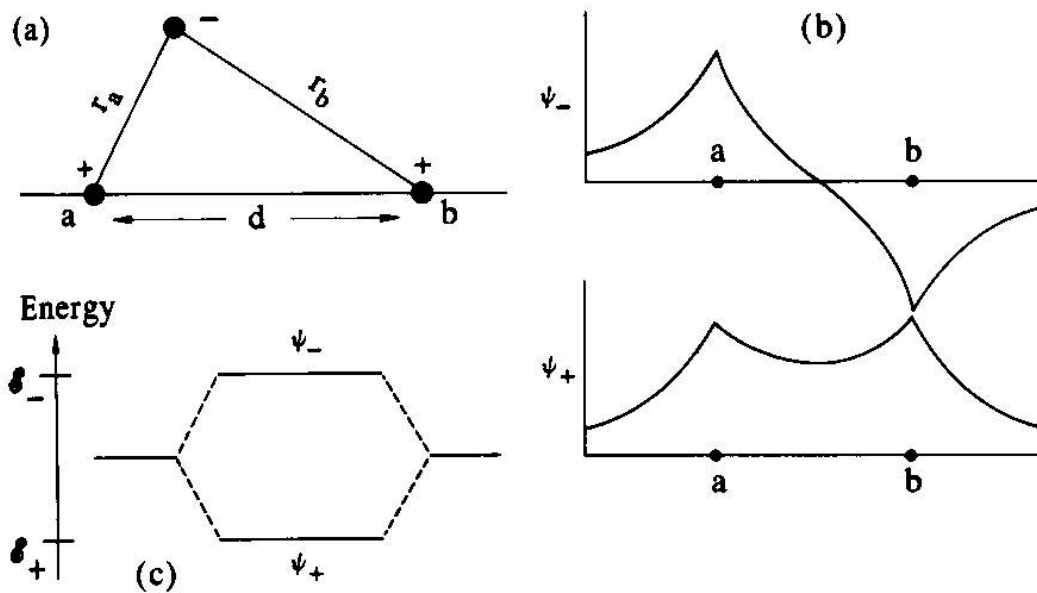
gdzie

$$H_{ab} = \int (\varphi^a)^* H \varphi^b d\vec{r}$$

układ równań (*) ma rozwiązanie gdy wyznacznik znika
(reszta na ćwiczeniach)

i dostajemy

$$E_{\pm} = E_H \pm H_{ab}, \quad \text{gdyż} \quad H_{aa} = H_{bb} \approx E_H$$



w podobny sposób możemy budować przybliżone orbitle stanów wzbudzonych molekuly H_2^+

Zależność energii molekuly od R – odległości między jądrami

- pytajmy o E dla „zjednoczonego jądra”
 $R=0 \Rightarrow$ zjonizowany He ($Z=2$) – w [j.a.]

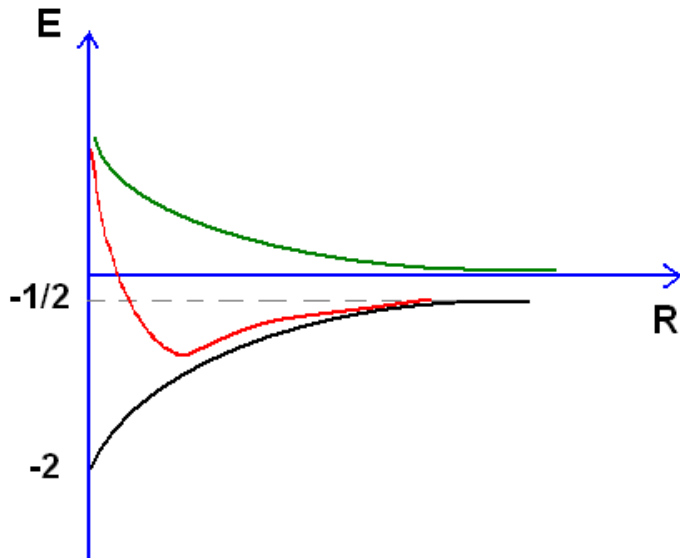
$$E_{R=0} = -\frac{Z^2}{2} = -2$$

- pytajmy o E dla jąder rozseparowanych na $R=\infty$

$$E_{R=\infty} = -\frac{1}{2}$$

do tego dochodzi dodatnia energia

kulombowskiego odpychania jąder $+ 1/R$ (jedn. atomowe)



pojęcia

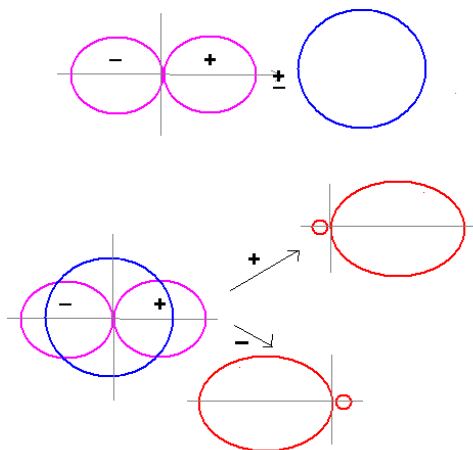
- energii dysocjacji
- długości wiązania

Orbitale zhybrydowane

z orbitali rzeczywistych o takiej samej (lub b.bliskiej) energii można tworzyć kombinacje

(przypomnienie o funkcjach stanów zdegenerowanych)

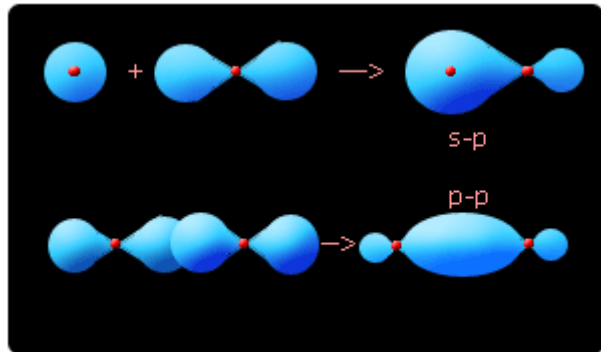
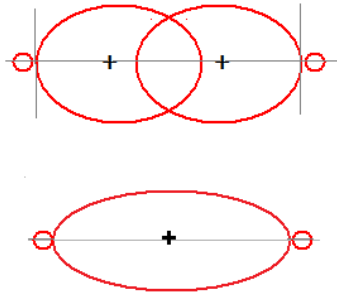
hybrydyzacja sp (np. sp_x)



zhybrydowane orbitale kierunkowe –

- wyjaśniają wiązanie i trwałość np. molekuł HCl, F_2 , Cl_2 , CO_2 ...
- oraz wielu innych molekuł i kryształów

orbital molekularny opisujący wiązanie pomiędzy F i F w F_2 utworzony jako suma orbitali kierunkowych (sp) F i F , obsadzony dwoma elektronami –



hybrydyzacja sp²

wiązanie i trwałość molekuly C_2H_4

C: $1s^2 2s^2 2p^2$, H: 1S

2s i 2p bardzo bliskie energie

z: $2s + 2p_x + 2p_y$ tworzymy 3 nowe orbitale zhybrydyzowane

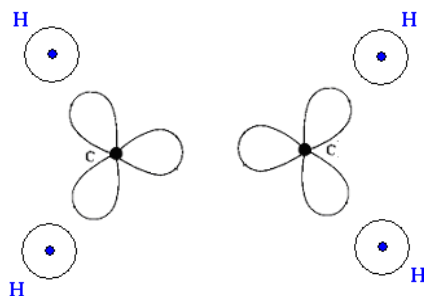
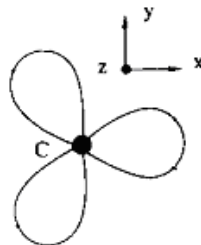
$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

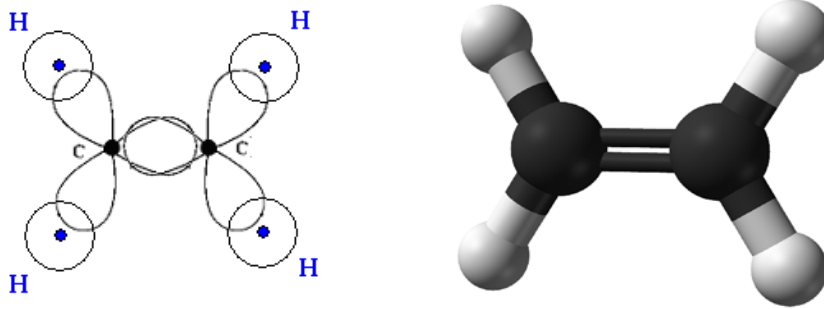
$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_4 = p_z$$

przed utworzeniem wiązań

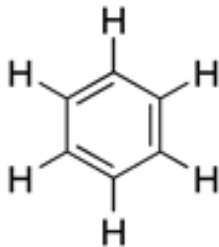


po utworzeniu wiązań – orbitali molekularnych pomiędzy atomami



w rzeczywistości jednak hybrydyzacja jest typu sp^3
i dwa orbitale zhybrydyzowane tworzą podwójne wiązanie pomiędzy węglami;

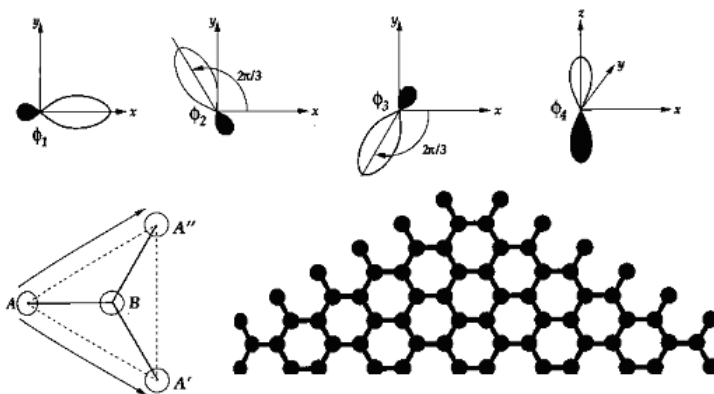
podobnie w benzenie C₆H₆

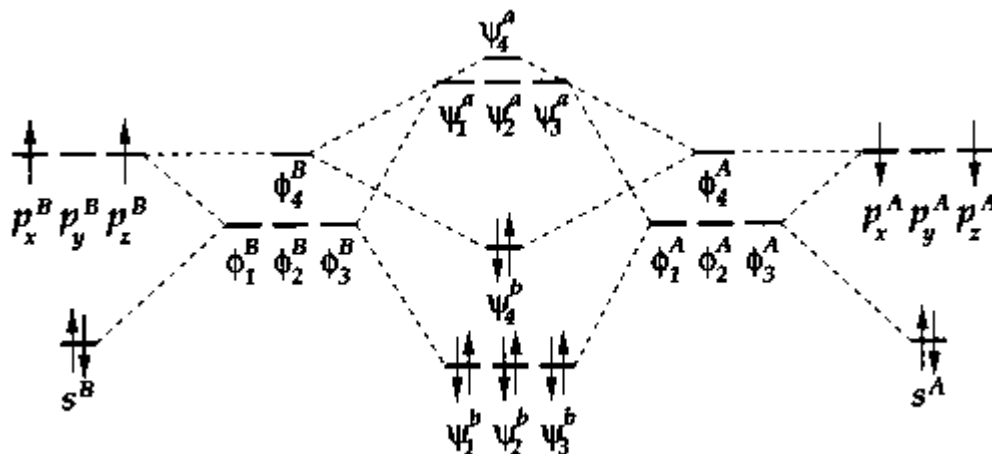


wiązanie i trwałość grafitu (grafenu) - C – $1s^2 2s^2 2p^2$

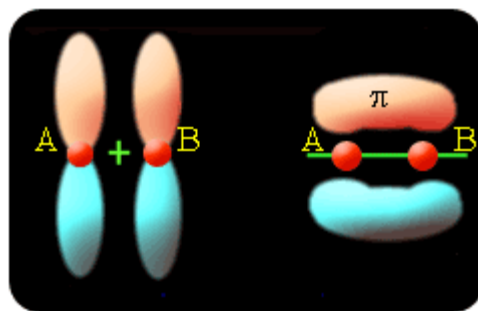
walencyjne elektrony - $2s^2 2p^2$

sp^3 – po jednym elektronie walencyjnym z każdego atomu – orbital molekularny utworzony z dwóch orbitali zhybrydyzowanych sp^3 sąsiednich atomów – wiązanie chemiczne (tworzy się zarówno orbital wiążący jak i antywiążący)





p_z – pozostają z jednym elektronem i z sąsiednim atomem tworzy orbital molekularny typu π (wiązący)



oraz antywiązący

hybrydyzacja sp^3

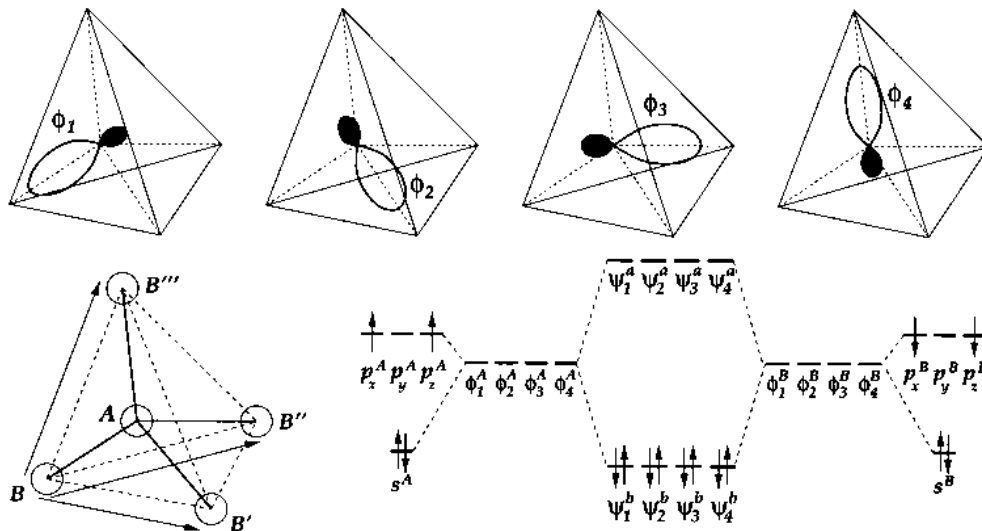
- wiązanie i trwałość diamentu
- wiązanie i trwałość GaAs, InAs, ZnS,

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y + p_z)$$



struktura diamentu (german, krzem) i blendy cynkowej

