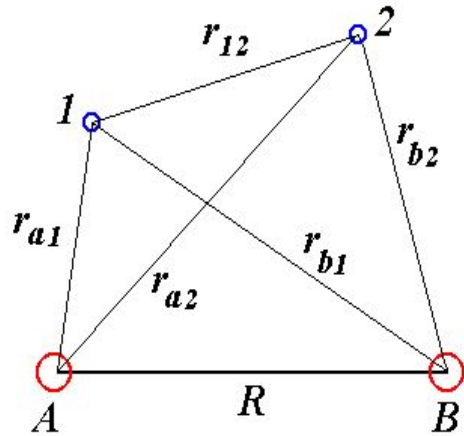


# 4.3.Б. Метод валентных связей



Молекула водорода

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

Первый - кинетическая энергия электронов

Второй – кулоновское взаимодействие электронов с ядрами, друг с другом и взаимодействие ядер

$R$  велико  $\implies$  Энергии взаимодействия электронов с удаленными ядрами, электронов и ядер друг с другом пренебрежимо малы

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B \quad \psi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r_a}{a_0}\right); \quad \psi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r_b}{a_0}\right) \quad a_0 - \text{радиус Бора}$$

Независимые и  
невзаимодействующие  
системы



Волновая функция  
объединенной системы

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2)$$

с волновыми функциями  $\psi_A$  и  $\psi_B$

Собственная энергия

$$E = E_A + E_B = 2E_H$$

Пренебрегать взаимодействием электронов с “чужими” ядрами и друг с другом нельзя

Малые  $R$



Пренебрегать взаимодействием электронов с “чужими” ядрами и друг с другом нельзя

Собственная энергия может быть вычислена используя вариационный принцип Ритца

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$



Имеет минимальное значение при использовании оптимальной волновой функции

$$\varepsilon = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{A2}} \psi_B^2(2) d\tau_2$$

Первый



Энергия двух изолированных атомов водорода

Второй



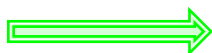
Энергия отталкивания положительно заряженных ядер

Третий



Энергия взаимодействия электронов

Четвертый



Энергия взаимодействия зарядового облака, локализованного около атома  $A$  с ядром  $B$ , и наоборот. Имеет решающее значение

Связь возможна, только если четвертый превышает другие кулоновские члены

Связь возможна, только если четвертый превышает другие кулоновские члены

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2)$$



Энергия связи примерно в 20 раз меньше реальной (0,25 эВ)

Не учтен ряд обстоятельств

Электроны неразличимы

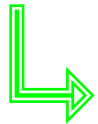


Равноправны



$$\begin{aligned}\psi^{(1)} &= \psi_A(1)\psi_B(2) \\ \psi^{(2)} &= \psi_A(2)\psi_B(1)\end{aligned}$$

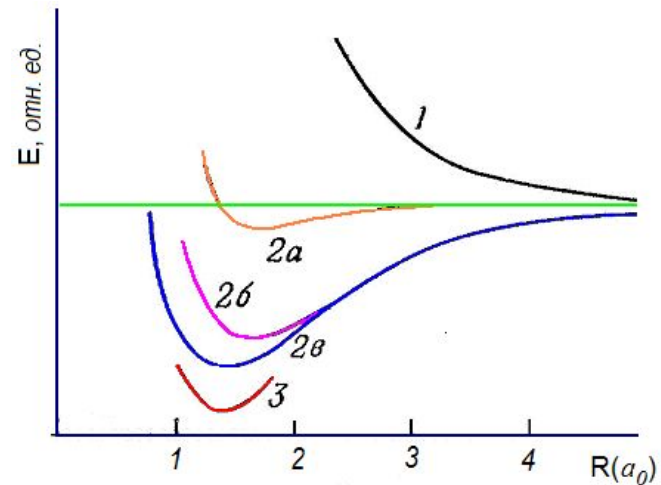
Более разумно искать решение в виде



$$\psi = c_1\psi^{(1)} + c_2\psi^{(2)}$$



Результат  
значительно лучше

Энергия связи - 3,14 эВ, что отличается от экспериментальной только на ~ 1,6 эВ (кривая 2б)

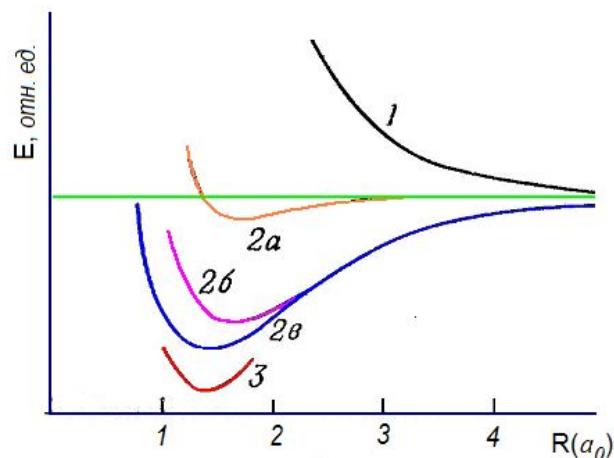


Нельзя исключить,  
что возможна  
конфигурация  $H^+H^-$

Возможна некоторая  
поляризация электронной плотности.



 $\psi_A \sim \exp(-cr_A)$   
 $c$  – варьируемый параметр

Еще лучше  $\psi_A \sim \lambda_1 \exp(-cr_A) + \chi \lambda_2 \exp(-cr_A)$ ,



Нельзя исключить,  
что возможна  
конфигурация  $H^+H^-$



Желательно включение  
в волновую  
функцию членов вида



$\psi_A(1)\psi_A(2)$

Вычисленное равновесное расстояние между атомами в молекуле  $H_2$  совпадает с экспериментальным с точностью до третьего знака, а энергия связи - до четвертого, что превышает имеющуюся экспериментальную ошибку

$$E_{\text{exp}} = 4,7466 \pm 0,0007 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{th}} = 4,7467 \text{ эВ}$$

## Метод МО и метод ВС - приближенные

### Метод МО и метод ВС - приближенные

Необходимо использование дополнительных соображений, зачастую основанных на интуиции.

Идейно отличаются

#### Метод МО

Молекула - единая система с заданным расположением ядер, обладающая соответствующей электронной структурой.

Недооценивается электронная корреляция

Более пригоден при малых расстояниях между частицами

Картина образования химической связи одинакова – концентрирование электронной плотности в области между ядрами

#### Метод ВС

Изменение энергетического спектра вследствие взаимодействия первоначально независимых атомов

Переоценивается корреляция.

Более пригоден при больших расстояниях между частицами

## 4.3.В.Заселенность перекрывания

Связь тем прочнее, чем сильнее перекрываются атомные орбитали, чем больше часть электронной плотности сосредоточенная в области между ядрами

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 = \int |c_A \psi_A + c_B \psi_B|^2 d\tau = c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2$$

В молекуле электронная плотность принадлежит обоим центрам

Как разделить электронную плотность между ними ?



Может позволить на качественном уровне рассматривать и даже предвидеть силу связи в молекуле, ее свойства

Привычно -  $c_A^2$  и  $c_B^2$  с атомами А и В

Остается



$2c_A c_B S$



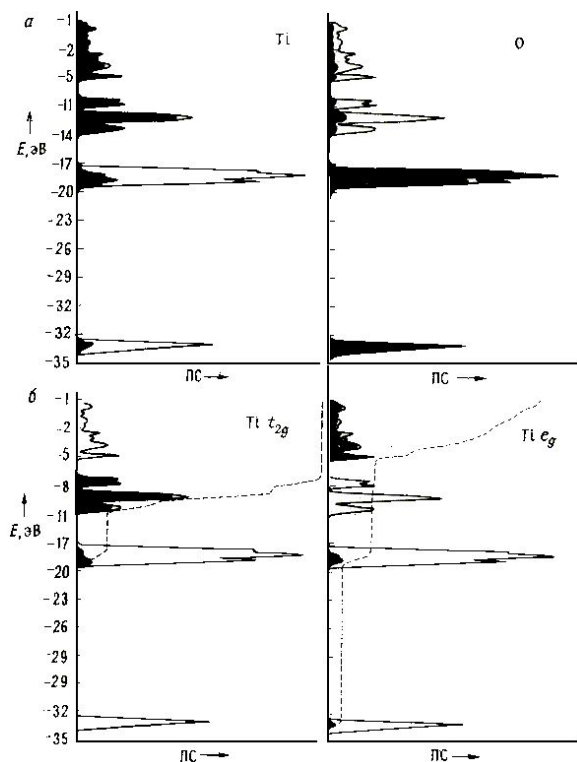
Заселенность перекрывания.

Малликен предложил “демократически” поделить поровну

Можно проделать для всех молекулярных орбиталей

В случае кристалла процедура позволяет рассчитать локальную плотность состояний.

В случае кристалла процедура позволяет рассчитать локальную плотность состояний.



Удвоенный (спин) интеграл от локальной плотности состояний по энергиям до уровня Ферми дает полную электронную заселенность на данном атоме, Т.е. заряд данного атома.



Электроны с низкой  $E$  концентрируются на атомах  $O$

Высокоэнергетичные электроны в основном на  $Me$

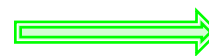
Заселенность перекрывания позволяет оценить вклад орбитали в величину связи,

Интеграл перекрывания  $S$  всегда может быть выбран положительным

Если  $c_A$  и  $c_B$  имеют одинаковые знаки



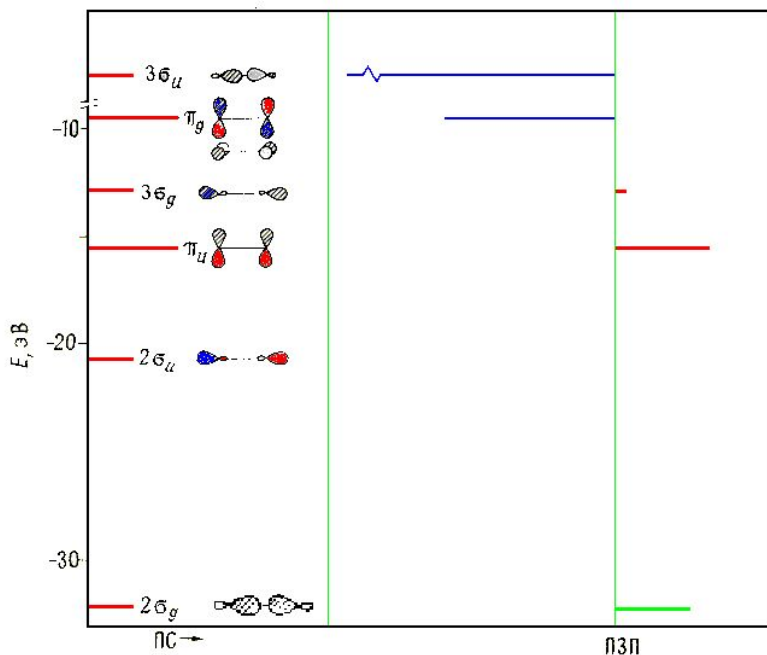
Заселенность перекрывания  $> 0$



Имеет место связывание

# Молекула $N_2$

## Молекула $N_2$



- ❖ Уровни  $1\sigma_g 1s$  и  $\sigma_u^* 1s$  практически не перекрываются. Вклад в образование связи ничтожен
- ❖ Орбиталь  $\sigma_g 2s$  активно участвует в образовании связи.
- ❖  $\sigma_u^* 2s$  и  $\sigma_g 2p$  практически не дают вклада в связь - неподеленные электроны
- ❖  $\pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p$  – сильная связь
- ❖ Орбитали  $3\sigma_u$  и  $\pi_g$  являются сильно разрыхляющими

Связывание максимально, когда молекула содержит 7 пар электронов ( $1\sigma_g + 1\sigma_u + 2\sigma_g + 2\sigma_u + \pi_u + 3\sigma_g$ ).



Уменьшение или увеличение числа электронов приведет к понижению полной заселенности перекрытия и, соответственно, к уменьшению энергии связи

Уменьшение или увеличение числа электронов приведет к понижению полной заселенности перекрытия и, соответственно, к уменьшению энергии связи

Если просуммировать заселенность перекрытия по всем имеющимся у системы орбиталям с учетом их заполнения электронами



Полная заселенность перекрытия. По смыслу близка к порядку связи

Твердое тело



Большая молекула, имеющая большое число электронных состояний.

Плотность состояний



$\rho(E)dE = \text{числу уровней между } E \text{ и } E+dE.$

Соседние уровни располагаются на одинаковом расстоянии по оси  $k$



$$\frac{\pi}{aN}$$

Длина волны электрона в металле

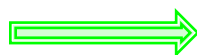


$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

При  $k \rightarrow 0$



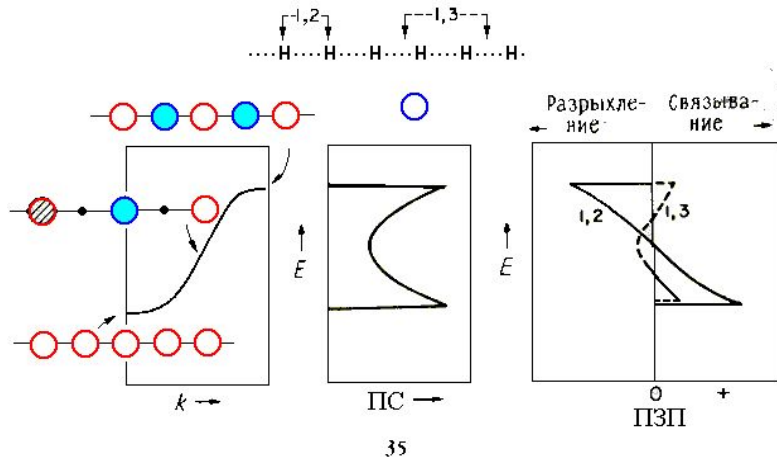
$\lambda \rightarrow \infty$



С положительно и максимально



Максимальный вклад в связь



$$k = \frac{\pi}{2a} \implies \lambda = 4a$$

$\psi$  меняет знак через атом

$S \approx 0 \implies$  Электроны не участвуют в связи

$$k = \frac{\pi}{a} \implies \lambda = 2a$$

$\psi$  имеет разные знаки на соседних атомах



Заселенность перекрытия отрицательна и имеет большую абсолютную величину, что соответствует разрыхлению

Если учитывать взаимодействие только ближайших соседей (1-2), энергия связи максимальна в том случае, если зона разрешенных состояний заполнена до середины.

Учет взаимодействия (1-3) трансформирует связь

Аналогичный анализ может быть выполнен и в случае трехмерного кристалла

Аналогичный анализ может быть выполнен и в случае трехмерного кристалла

### Связь атомов $d$ -металла

Орбитали  $s$ - и  $p$ -типа  
сильно перекрываются



Широкая зона разрешенных состояний.

Взаимодействие  $d$ -орбиталей  
существенно меньше  
вследствие более слабого  
перекрывания электронов



Меньше ширина разрешенной зоны,  
генетически происходящей из этих состояний

### Модель жестких зон

Зонная структура и ПЗП должны быть  
аналогичными для любого переходного  
металла

Максимальной энергией связи должны  
обладать металлы у которых заполнены  
все состояния, соответствующие  
положительному значению ПЗП.

