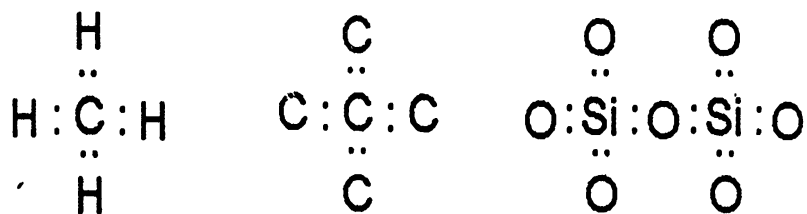


Ковалентная связь

При взаимодействии нескольких, например, двух атомов с не полностью заполненными электронными оболочками электрон имеет возможность переходить с одного атома на другой без существенного увеличения энергии. Возникающие квантовые состояния электрона соответствуют его делокализации между несколькими атомами, и волновые функции этих состояний называют *молекулярными орбиталями*. Согласно квантовомеханическому принципу неопределенности, при пространственной делокализации электрона его кинетическая энергия понижается. В связи с этим энергия основного состояния молекулы с делокализованными электронами, вообще говоря, меньше суммы энергий составляющих её атомов с локализованными на них электронами. Поэтому среди молекулярных орбиталей всегда есть состояния, заполнение которых приводит к понижению энергии сравнительно со свободными атомами, и это обычно приводит к связыванию атомов в молекулы. Такие орбитали называют *связывающими*, в то время как аналогичные орбитали, соответствующие состояниям с энергией, большей чем в отдельных атомах, называют *антисвязывающими*.



Связь	H-H	C-C	Si-Si	Ge-Ge	P-P	O-O	Te-Te	Cl-Cl
E_b , эВ	4.5	3.6	1.8	1.6	2.2	1.4	1.4	2.5

Природа ковалентной связи на упрощенном примере молекулы водорода

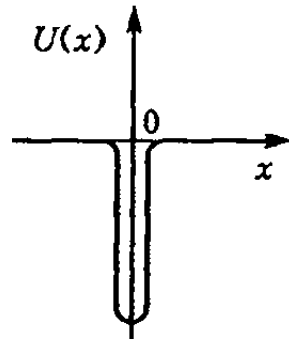
**Напоминание из квантовой механики (задача 2.7 из Галицкого):
частица в одномерной δ - яме**

определение δ - функции:

$$\delta(t) = \begin{cases} 0 & t \neq 0 \\ \infty & t = 0 \end{cases} \quad \int dt f(t) \delta(t) = f(0) \quad \delta(t) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-t^2/2\sigma^2}$$

Для одной потенциальной δ - ямы уравнение Шредингера имеет вид

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \kappa^2 \right) \psi_0(x) = g \delta(x) \psi_0(x) \quad \text{где} \quad g = 2mV/\hbar^2, \quad \kappa^2 = (-2mE/\hbar^2)$$



Интегрируя уравнение по x от -0 до $+0$ и используя определение δ - функции получаем скачок производной $\psi'_+(0) - \psi'_-(0) = -g\psi_0(0)$

Волновая функция: $\psi_-(x)$ есть $A \exp(\kappa x)$
 $\psi_+(x)$ есть $A \exp(-\kappa x)$ $\Rightarrow \kappa = g/2 = \kappa_0$,

что соответствует энергии связи $\varepsilon_0 = \hbar^2 \kappa_0^2 / 2m = mV^2 / 2\hbar^2$

Объяснение природы ковалентной связи на упрощенном примере молекулы водорода

Для качественного описания молекула водорода дается гамильтонианом одномерного движения электрона в потенциале двух δ -ям (ядер водорода):

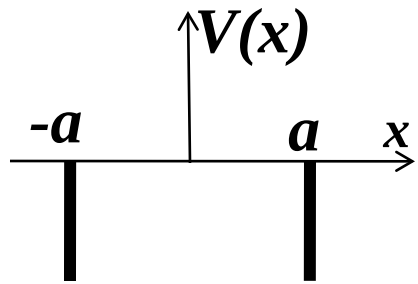
$$\hat{H}\psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V [\delta(x-a) + \delta(x+a)] \right\} \psi(x) = E\psi(x).$$

Симметричные и антисимметричные волновые функции в трех областях:

$$x < -a: \quad \psi_s = A_s \exp(\kappa x), \quad \psi_a = A_a \exp(\kappa x);$$

$$-a < x < a: \quad \psi_s = B_s \cosh(\kappa x), \quad \psi_a = B_a \sinh(\kappa x);$$

$$a < x: \quad \psi_s = A_s \exp(-\kappa x), \quad \psi_a = -A_a \exp(-\kappa x)$$

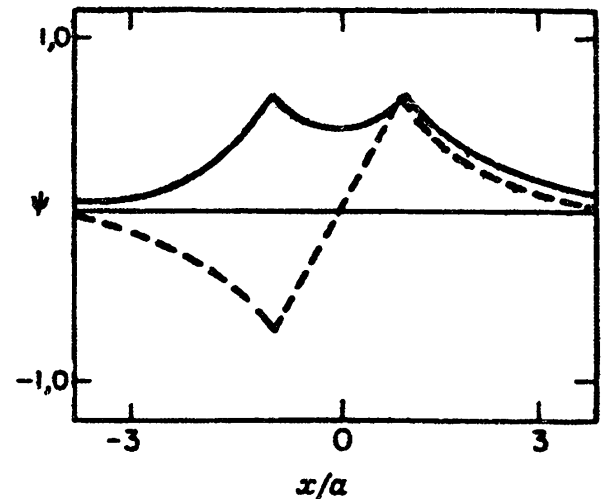
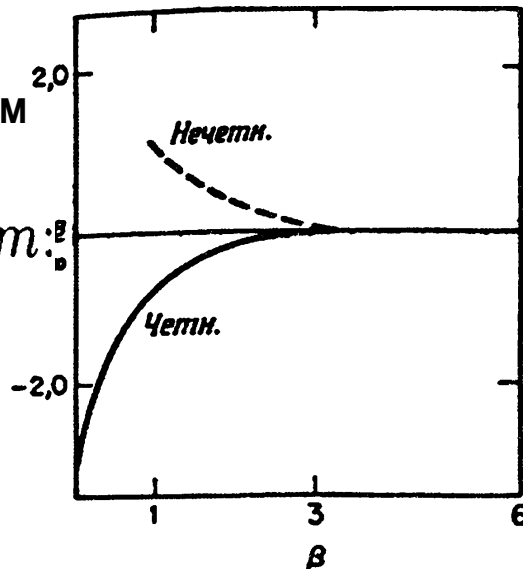


Сшивая волновые функции получим энергии связи двух состояний:

$$\epsilon_s = \hbar^2 \kappa_s^2 / 2m \text{ и } \epsilon_a = \hbar^2 \kappa_a^2 / 2m;$$

$$\text{где } \kappa_s = \frac{g}{1 + \text{th}(\kappa_s a)};$$

$$\kappa_a = \frac{g}{1 + \text{cth}(\kappa_a a)}$$



Другое решение задачи о двух ямах (в квазиклассическом приближении)

**Ландау & Лифшиц, *Квантовая механика* (3 том),
стр. 223-224 (задача 3 после параграфа 50)**

3. Поле $U(x)$ представляет собой две симметричные потенциальные ямы (I и II , рис. 16), разделенные барьером. Если бы барьер был непроницаем для частицы, то существовали бы уровни энергии, отвечающие движению частицы только в одной или в другой яме, одинаковые для обеих ям. Возможность перехода через барьер приводит к расщеплению каждого из этих уровней на два близких уровня, соответствующих состояниям, в которых частица движется одновременно в обеих ямах. Определить величину расщепления (поле $U(x)$ предполагается квазиклассическим).

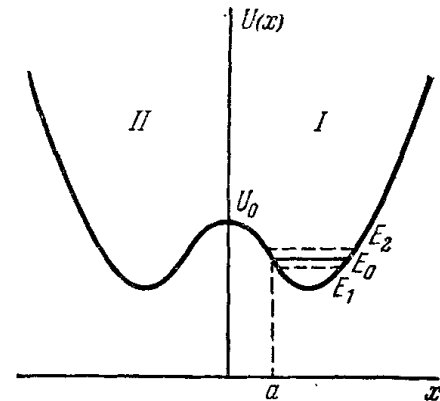


Рис. 16

Решение. Приближенное решение уравнения Шредингера в поле $U(x)$, отвечающее пренебрежению вероятностью перехода через барьер, строим с помощью квазиклассической волновой функции $\psi_0(x)$, описывающей движение (с некоторой энергией E_0) в одной яме (скажем, в яме I), т. е. экспоненциально затухающей в обе стороны от границ этой ямы; функция $\psi_0(x)$ предполагается нормированной так, что интеграл от ψ_0^2 по области ямы I равен единице. При учете малой вероятности туннелирования уровень E_0 расщепляется на уровни E_1 и E_2 . Правильные волновые функции нулевого приближения, отвечающие этим уровням, представляют собой симметричную и антисимметричную комбинации

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x) + \psi_0(-x)], \quad \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x) - \psi_0(-x)].$$

Другое решение задачи о двух ямах (продолжение) (в квазиклассическом приближении)

Пишем уравнения Шредингера

$$\psi_0'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U) \psi_0 = 0,$$

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - U) \psi_1 = 0,$$

умножаем первое на ψ_1 , второе на ψ_0 ,
вычитаем почленно и интегрируем по dx

Имея в виду, что

при $x = 0$: $\psi_1 = \sqrt{2} \psi_0$, $\psi_1' = 0$

$$\text{и } \int_0^\infty \psi_0 \psi_1 dx \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\infty \psi_0^2 dx = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

находим

$$E_1 - E_0 = -\frac{\hbar^2}{m} \psi_0(0) \psi_0'(0)$$

и аналогично

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar^2}{m} \psi_0(0) \psi_0'(0).$$

В квазиклассическом приближении

$$\psi_0(0) = \sqrt{\frac{\omega}{2\pi v_0}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^a |p| dx\right)$$

$$\psi_0'(0) = \frac{mv_0}{\hbar} \psi_0(0), \quad v_0 = \sqrt{2(U_0 - E_0)/m}.$$

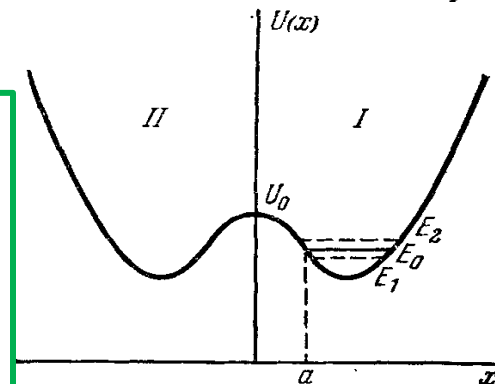
(a — точка поворота, отвечающая энергии E_0
 $\omega = 2\pi/T$ — частота классического периодического движения.)

Получаем ответ:

$$E_2 - E_1 = \frac{\omega \hbar}{\pi} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{-a}^a |p| dx\right)$$

$$p = \sqrt{2m(E - U)}$$

**Применение этих
формул к описанию
ковалентной связи
молекулы водорода
— возможная тема
курсовой работы!**



Возможные темы курсовой работы

1. Применение этих двух простых методов и полученных формул к описанию ковалентной связи молекулы водорода – возможная тема курсовой работы!

Нужно определить параметры потенциала (для δ -ямы) по известным значениям уровней атома водорода, и для этих параметров найти энергию связи $\varepsilon(r)$ как функцию расстояния между атомами, и минимизируя ее найти оптимальное расстояние и энергию связи, а затем сравнить с известными данными. Для квазиклассического подхода потенциал известен: e^2/r . Надо лишь использовать написанные формулы для вычисления энергии связи $\varepsilon(r)$ как функции расстояния между атомами, и минимизируя ее найти оптимальное расстояние и энергию связи.

Связь	H–H	C–C	Si–Si	Ge–Ge	P–P	O–O	Te–Te	Cl–Cl
E_b , эВ	4.5	3.6	1.8	1.6	2.2	1.4	1.4	2.5

Межъядерное
расстояние
молекулы H_2
 $R = 0,7416 \text{ \AA}$

2. Метод Гайтлера – Лондона описания ковалентной связи молекулы водорода (метод линейной комбинации атомных орбиталей): параграф 3.2 из книги Вакс В. Г. - Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах.

Возможные темы курсовой работы

2. Метод Гайтлера – Лондона описания ковалентной связи молекулы водорода (метод линейной комбинации атомных орбиталей, вариационный метод): параграф 3.2 из книги Вакс В. Г. - Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах.

Берется уже трехмерное уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}\psi = \left[\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + e^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = E\psi$$

Волновая функция берется в виде линейной комбинации атомных ВФ $\psi = \sum_i c_i \psi_i$

Полная энергия $E = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij}}$ где $H_{ij} = \int d\Gamma \psi_i^* \hat{H} \psi_j$, $S_{ij} = \int d\Gamma \psi_i^* \psi_j$

Минимизируем полную энергию по коэффициентам c_i : $\delta E / \delta c_i = 0$ или $\delta E / \delta c_i^* = 0$. This gives a system of linear equations: $\sum_j (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0$, $\Rightarrow \det ||H_{ij} - ES_{ij}|| = 0$

With symmetric and anti-symmetric wave functions one obtains the energy shift

$$\Phi^{(0)} = \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_\alpha + \Phi_\beta; \quad \Phi^{(1)} = \Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_\alpha - \Phi_\beta.$$

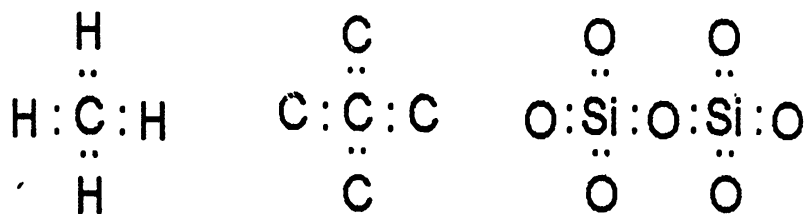
$E_s = \frac{H_{ss}}{S_{ss}};$

$E_a = \frac{H_{aa}}{S_{aa}}$

Межъядерное расстояние молекулы H_2 $R = 0,7416 \text{ \AA}$, энергия связи 4.5 eV .

Ковалентная связь

При взаимодействии нескольких, например, двух атомов с не полностью заполненными электронными оболочками электрон имеет возможность переходить с одного атома на другой без существенного увеличения энергии. Возникающие квантовые состояния электрона соответствуют его делокализации между несколькими атомами, и волновые функции этих состояний называют *молекулярными орбиталями*. Согласно квантовомеханическому принципу неопределенности, при пространственной делокализации электрона его кинетическая энергия понижается. В связи с этим энергия основного состояния молекулы с делокализованными электронами, вообще говоря, меньше суммы энергий составляющих её атомов с локализованными на них электронами. Поэтому среди молекулярных орбиталей всегда есть состояния, заполнение которых приводит к понижению энергии сравнительно со свободными атомами, и это обычно приводит к связыванию атомов в молекулы. Такие орбитали называют *связывающими*, в то время как аналогичные орбитали, соответствующие состояниям с энергией, большей чем в отдельных атомах, называют *антисвязывающими*.



Связь	H-H	C-C	Si-Si	Ge-Ge	P-P	O-O	Te-Te	Cl-Cl
E_b , эВ	4.5	3.6	1.8	1.6	2.2	1.4	1.4	2.5

Валентность химических элементов и ковалентная связь

Приставка ко- часто имеет то же значение, что и **со-**: совместность, совместимость

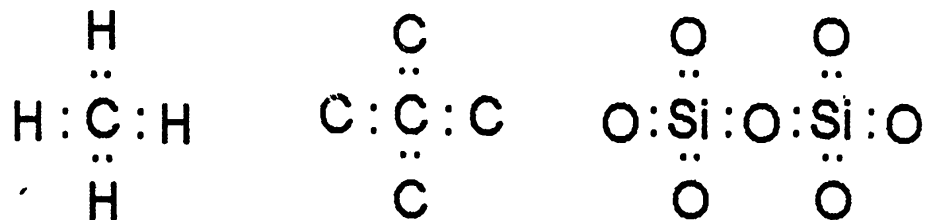
Table 1 Cohesive energies

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev.

Li 158. 1.63 37.7		Be 320. 3.32 76.5		Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev.										B 561 5.81 134	C 711. 7.37 170.	N 474. 4.92 113.4	O 251. 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46																										
Na 107. 1.113 25.67		Mg 145. 1.51 34.7		←————— kJ/mol —————→ ←————— eV/atom —————→ ←————— kcal/mol —————→										Al 327. 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85																										
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178. 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468. 4.85 111.8	V 512. 5.31 122.4	Cr 395. 4.10 94.5	Mn 282. 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424. 4.39 101.3	Ni 428. 4.44 102.4	Cu 336. 3.49 80.4	Zn 130 1.35 31.04	Ga 271. 2.81 64.8	Ge 372 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68																												
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.57 174.5	Mo 658 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80																												
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At — — —	Rn 19.5 0.202 4.66																												
Fr — — —	Ra 160. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98.	<table><tr><td>Ce 417. 4.32 99.7</td><td>Pr 357. 3.70 85.3</td><td>Nd 328. 3.40 78.5</td><td>Pm — — —</td><td>Sm 206. 2.14 49.3</td><td>Eu 179. 1.86 42.8</td><td>Gd 400. 4.14 95.5</td><td>Tb 391. 4.05 93.4</td><td>Dy 294. 3.04 70.2</td><td>Ho 302. 3.14 72.3</td><td>Er 317. 3.29 75.8</td><td>Tm 233. 2.42 55.8</td><td>Yb 154. 1.60 37.1</td><td>Lu 428. 4.43 102.2</td></tr><tr><td>Th 598. 6.20 142.9</td><td>Pa — — —</td><td>U 536. 5.55 128.</td><td>Np 456. 4.73 109.</td><td>Pu 347. 3.60 83.0</td><td>Am 264. 2.73 63.</td><td>Cm 385. 3.99 92.1</td><td>Bk — — —</td><td>Cf — — —</td><td>Es — — —</td><td>Fm — — —</td><td>Md — — —</td><td>No — — —</td><td>Lr — — —</td></tr></table>															Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm — — —	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2	Th 598. 6.20 142.9	Pa — — —	U 536. 5.55 128.	Np 456. 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385. 3.99 92.1	Bk — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lr — — —
Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm — — —	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2																																
Th 598. 6.20 142.9	Pa — — —	U 536. 5.55 128.	Np 456. 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385. 3.99 92.1	Bk — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lr — — —																																

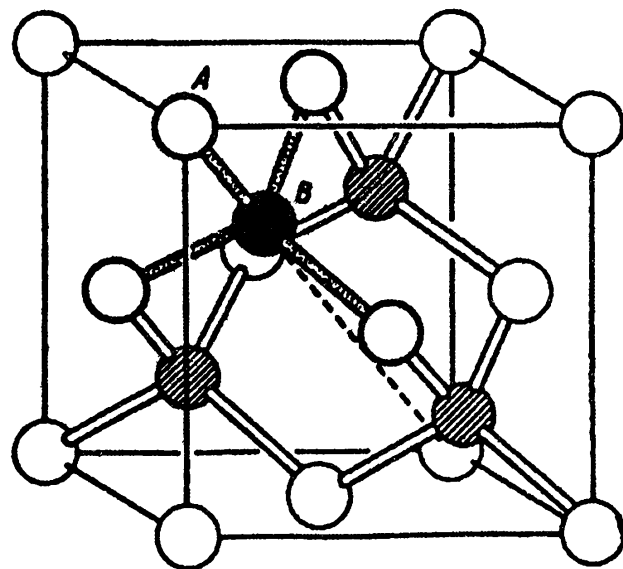
Ковалентные связи в кристаллах

Приставка ко- часто имеет то же значение, что и со-: совместность, совместимость

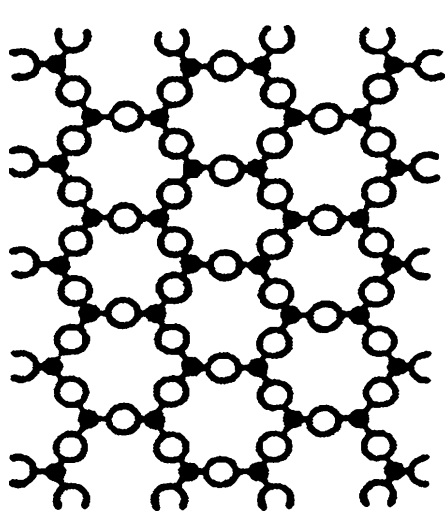


энергия связи	Ge	Si	C	SiO ₂
E_c , эВ/мол.	3.9	4.6	7.4	17.6

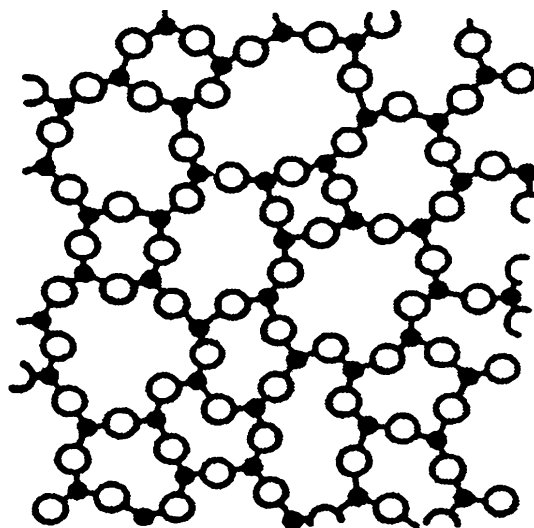
Схематическое изображение ковалентных связей в метане, алмазе и оксиде кремния (кварце).



Тетраэдрические ковалентные связи в структуре алмаза



а



б

Рис. 8.3: Схематическое изображение кристаллической и аморфной структуры из ковалентно связанных атомов (двумерные аналоги кристаллического и аморфного кварца): а – кристалл, б – стекло.