

מולקולת H2

נבדל לפי שני צורות, למס הקוונטה הדי-אלקטרוני, אנו פתרון אנליטי מפורט. התוצאה היא שיש המדויקת ביותר:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

↑ קבוע

נבדל לפי שני הצורות האלו:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_B|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

↑ המולקולה של H2+ עבור אלקטרון 1 ↑ המולקולה של H2+ עבור אלקטרון 2

בצורה מסוימת אנו ביצעו עבור אטום ה-He נבדל לפי שני צורות אלו. האטום הדי-אלקטרוני הוא הדי-אלקטרוני. התוצאה היא שיש המדויקת ביותר. הנוסף לכך - סכום של שני המולקולות של H2+ אשר אינם קושרים פתרון מפורט אנליטי ולפי פתרון מקורב אנו נשמע במספר. כיוון שהתוצאה היא פתרון קוונטי היא תהיה משפט מברסלר, נסבור:

עבור אטום ה-He נשמע את התוצאה האלו:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow \Psi_{\text{He}}^{(10)}(1,2) = 1s(1) 1s(2)$$

המולקולה של אטום הדי-אלקטרוני 1 עם פתרונות 1s, 2s, 2p, ...
 המולקולה של אטום הדי-אלקטרוני 2 עם פתרונות 1s, 2s, 2p, ...

עבור מולקולת H2 נשמע:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{AB}}$$

↑ המולקולה של מולקולת H2+ ↑ המולקולה של מולקולת H2+

$$\rightarrow \Psi_{\text{He}}^{(10)}(1,2) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

בלוועם, בדיווער לפתען העקורה בו הפתען זיגראטעם הייסנרז האטערה-He
 עפון תיזיק העסתקוסל פון העל היה מבעלת הפשוועת של העל הייסנרז של אטערה He⁺
 (מצב זא אפ 2-z), במולקולות H₂ העל זעלען הייסנרז האולפן מקורה
 ע"ז מבעלת של הפשוועת המולקולרעם של H₂⁺ כיוון שבהזעת האולטראקונה
 בין האלקטרוועם זאלעקטונן תס באולו הוא העל זעלען במולקולות H₂⁺:

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

בלוועם במעבר מטפול במדכפ אטומות עטאפול במדכפת מולקולרע
 האורביטאלעם האטומעם מותלפנס באורביטאלעם מולקולרעם. וס לעבור
 זיאת האורביטאלעם המולקולרעם נסמע בקומבוועע לינארע של אורביטאלעם אטומעם
 אוק אלו שומעו כבסוס בלכז לכרוע פון העל התדמולקולרע המולקולרעם באזר
 ובזלעם עבתור בסוס איתר עתאר אורביטאלעם המולקולרעם של מדכפת כלל אורביטאלעם
 אטומעם (זנוז, p, d, f, ...).

ככפי שפונקציע העל תקוע את עקרון פאולוי (אטו-סועטנוזיעה ביתס לפתלת אלקטרועם)
 עליע עכצולו התאר את אנהר הספון. בדיווער עטיפולעם האטערה He זעל כאן
 האוהר העסתקי סועטנוז עסתלת אלקטרועם זעל כן וס להכפולו בפונקציע ספין
 זו-אלקטרועם אטו-ס ומסרות עסתלת אלקטרועם לועם בסועקווע הסועעל.
 העל עתבל זאת האולפן אולטומטו זעל העל זעלען סליווער:

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

העלעלע פונקציע מקורבת זל העל עתסב כעל כאולפן וזוא ציונז אית אורלועת
 המדכפת העקורה. כיוון שפונקציע זל איתע מבעלת פועלרע אוקר עלישעמען
 עכצז וזולציעה, עק ψ_{1s} הוע פון וועם עתקזע כרועתם בהסס העמעלוי תקבועם
 מסוקולו סועטנוז, אנזי עק התדכפת של העמעלמטו סביה $\psi^{(0)}$ וועל העסתקולען
 העל ביתעם עעל עתבל בהסוס העמעלוי עתנוז (פון זא וועלעם על איתר העל
 העככעם העמעלוי במולקולרעם). העל העל כן עק העלעם זעל:

$$E = \frac{\langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle}{\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle$$

↑
מגדלת $\psi^{(0)}$

לבסוף שנה את התמונת אנרגיה:

$$\hat{H}_d = \hat{H}_{e, H_2^+}(1) + \hat{H}_{e, H_2^+}(2) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{AB}}$$

כעת התמונת אנרגיה אינה תלויה בספין האלקטרונים $\langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle$ התלוי בספין מניב

"טריפלט" של פונקציות סימטריות עם זרימה נכונה למען $\langle S | S \rangle = 1$
↑
singlet

$$\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] | \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \rangle = \frac{1}{2} [\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle + \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle - \langle \alpha(2) | \beta(2) \rangle \langle \beta(1) | \alpha(1) \rangle + \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle] = 1$$

למה שנה את התמונת האנרגיה המסתובבת:

$$\begin{aligned} & \langle \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) | \hat{H}_{e, H_2^+}(1) + \hat{H}_{e, H_2^+}(2) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{AB}} | \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) \rangle = \\ & = \langle \sigma_{g1s}(1) | \hat{H}_{e, H_2^+}(1) | \sigma_{g1s}(1) \rangle \langle \sigma_{g1s}(2) | \sigma_{g1s}(2) \rangle + \\ & + \langle \sigma_{g1s}(2) | \hat{H}_{e, H_2^+}(2) | \sigma_{g1s}(2) \rangle \langle \sigma_{g1s}(1) | \sigma_{g1s}(1) \rangle + \\ & + \langle \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) \rangle - \frac{e^2}{R_{AB}} \langle \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) | \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) \rangle = \end{aligned}$$

זאת שם האנרגיה היא שונה כבר קיבלנו ביטוי מפורט כאשר טיפסנו במולקולות H_2^+ :

$$\langle \sigma_{g1s}(1) | \hat{H}_{e, H_2^+}(1) | \sigma_{g1s}(1) \rangle = \langle \sigma_{g1s}(2) | \hat{H}_{e, H_2^+}(2) | \sigma_{g1s}(2) \rangle = E_g(H_2^+) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} = E_{1s} + \frac{J+K}{1+S}$$

↑
התלכדות משונה
אלקטרונית $r_1 - r_2 = R_{AB}$

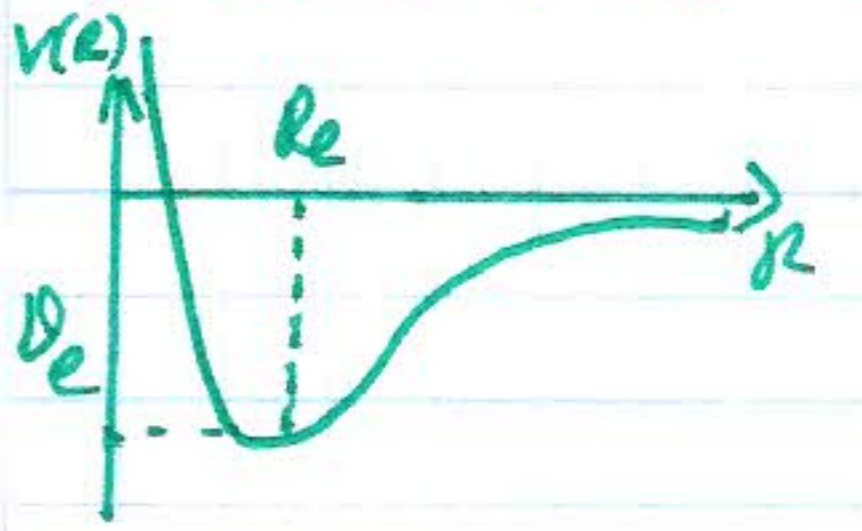
ואכן אנרגיית הנוקליאה במולקולת H_2 מתן לפי המודל ספיתמט

$$= 2E_{1s} + 2 \frac{J+K}{1+S} - \frac{e^2}{R_{AB}} + \langle \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) \rangle$$

את המודל האנרגטי האנליטי נעזר לתפוס מודלים או אנליטות והתעלמה הסוגיות מתן אנרגיה

הנוקליאה בתוספת לזמן קצר העיונית של רשת היוצרת את המולקולות. דרך כש והיה כמובן

תלויה פרמטרים במשתק הבין-לציון עקב קירוב הורן אופטימי. כאשר נצורה אנרגיה



כאשר שני של המשתק הבין-לציון נקבע את הצדקונה הבטוחה:

הקוונה לצדקונה שקיבלנו עבור H_2^+ .

מדידת שיונו המסקר שנתנה (אורך הקשר) 0.84 \AA לעומת 0.74 \AA שהוא הדדק
 הניסוי המשוער. תוצאת הקשר (דומק בקור הפוטנציאל) המתפרסמת $255 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$ אומרת
 הדדק המשוער של $458 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$.

$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.04 \text{ eV}}$

השערה השנייה שקובלת נבדקת מעטף ארימין:

האנרגיה הממוצעת
 בצורת כו
 והצדק המדויק
 וההתאמה
 מן המודל
 ש ק אומרים ש
 הכוונת אנרגיה
 בין קשר הקשר
 זא קשר
 זא אטומיות
 אוקטאון
 זקרון הנוראה
 הקשר לנעמה
 זא קשר
 אוקטאון
 היותם לנעמה
 בו אן אלקטרוני

1. פונקציות הניקוח הניקוחות מבטות את הקורלציה בין האלקטרוני (המורכבות)
 בקורת, \hat{H}_0 לעל האונט הניקוחה בין האלקטרוני ולען היא רשומה במבט (א).
2. הבסיס בו הסתמטאפרוסר האורבוטאלים המולקולרונים הוא בסטאניוואלי
 שטול אורבוטאל אטומי ומודל של אפר מן המכפלים האטומים.
3. אם הסתמטאפרוסר הקורוב בוקן-אופנהיימס
 בבסיס האורבוטאלים האטומים.

הזורים הפונקציונלי לשניה אותם קובלת הוא הבסיס הקטן בו הסתמטאפרוסר
 הזכרת הקורלציה. נעם להבין זאת מעט הדוברה שטס עבר מדכפת
 H_2^+ שבה אין קורלציה שם הוא מדכפת בצאלקטרוני, קובלת סטא משהדמות
 בין הדדק המשוער לבסיס הניסויי סטא זא נבדק ברובה מן הבסיס
 הקטן בו הסתמטאפרוסר זקב קורוב בוקן-אופנהיימס.

כפול העל
 ישנה כפוליה
 הצדק המדויק
 ע את אית
 הווי סטיו
 זמנא ע שני
 הניקוחה
 במידה
 אם כן אין האור
 של הקורלציה
 בפול לנעמה
 זא

נעל לספר את הקורוב ע"י הצבת הבסיס האטומי (או הניסויי וניאציה
 על המסדנים העמונים זאפתימוסק טוק צפר זס ונדוא אותם מתפע הנוראה צנה
 הניאיות). אולם עוצבת הכרס בשטמס הפתסן זס נפאה כווצ נותן לספר
 את הקורוב במשגרת הבסיס המינימאלי. כל זאת ע"י שביח
 משגרת פונקציות זל רב אלקטרוני בצורה של מפעלם אפר מצבת את
 הקורלציה האלקטרוני והוספת קורלציה לפול העל.

זסם כס, נציה מפריסת את הכוונת האורבוטאלים המולקולרונים
 הפונקציות העל הרה אלקטרוני. הביטוי עבר האורבוטאל המולקולרונים
 המאכלס הבסיס האורבוטאלים האטומיים $15_A - 15_B$ היות:

$$\psi_{15} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (15_A + 15_B)$$

$$\psi_{g_1^{(1)}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_A(1) + \psi_B(1))$$

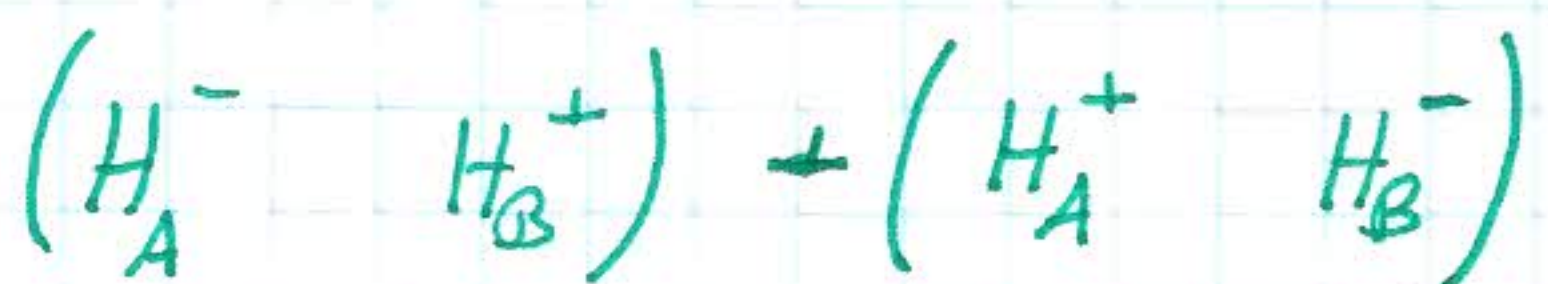
נציב זאת בפונקציית הגל הריב (3) אלקטרונית:

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2(1+S)} [\psi_A(1) + \psi_B(1)] [\psi_A(2) + \psi_B(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \\ &= \left\{ \frac{1}{2(1+S)} [\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)] + \frac{1}{2(1+S)} [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)] \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

לפונקציה הזו יש סימטריה מתחלפת ביחס:

האיבר הראשון מוכיח מ- $\psi_A(1)\psi_B(2)$ ומ- $\psi_B(1)\psi_A(2)$. כלומר שיש סימטריה חלקית

מולקולה אורביטל ψ ז"ל אינו הברזילי. צורה זו:



מבחינת פונקציות משלב זה אנו רוצים לתת לקשר הכימי.

האיבר השני בסוגריים הוא הסימטריה של המולקולה. כלומר שיש סימטריה חלקית

מולקולה אורביטל ψ ז"ל אינו הברזילי. צורה זו:

מראה קוולנטי:



משלב זה אנו רוצים לתת מן המשלב היוני לקשר הכימי.

כפי שאתם רואים, הפונקציית הגל המתקבלת שבתור היא סימטרית

המדפסת המשלב היוני ובמשלב הקוולנטי היוני צורת $\frac{1}{4(1+S)^2}$.

~~במקרה של סימטריה חלקית~~

כפי שאתם רואים, במולקולה הזו יש סימטריה חלקית

במולקולה הזו יש סימטריה חלקית. כלומר שיש סימטריה חלקית

(קשר צו-אטומי הוא מולקולה - איון המדיה מטען כחול - אטומים צמודים).

באופן כללי, הקשר הוא מולקולה. כלומר שיש סימטריה חלקית

המשלב היוני, המולקולה הזו היא מולקולה. כלומר שיש סימטריה חלקית

שהיא ψ_{AB} .

לפונקציה הזו יש סימטריה חלקית. כלומר שיש סימטריה חלקית

ואם כן תחלק המרחב של פולינמי ψ להיות יומן:

$$\psi_{\text{מרחבי}}^{(0)} = \frac{1}{2} [1\psi_A(1)1\psi_A(2) + 1\psi_B(1)1\psi_B(2)] + \frac{1}{2} [1\psi_A(1)1\psi_B(2) + 1\psi_B(1)1\psi_A(2)]$$

כלומר גם המבול הזה לפני העל ישנום שונה לחלק היום ולחלק הקוולט, כלומר התאור שפולינמי המקורית בה השתמשנו ~~היא~~ היא תואר לא פיזיקלי.

משהוא ליתרון בעזרת כל המרחב פונקציות לא מהצורה:

$$\psi_{\text{מרחבי}}^{(0)} = \frac{C_1}{2(1+S)} [1\psi_A(1)1\psi_A(2) + 1\psi_B(1)1\psi_B(2)] + \frac{C_2}{2(1+S)} [1\psi_A(1)1\psi_B(2) + 1\psi_B(1)1\psi_A(2)]$$

פונקציה כל היום צריך סוגיות לשימוש אלקטרוני ולכן המבול הפונקציות ספון סימטיות 3-אלקטרונית.

המקדמים C_1 ו- C_2 אשר ייקבעו את היותם בן השוואת היונים ל-1 הקוולט ייקבעו מתוך עקרון הנורמליזציה וצירוף הטרמור. מימיוצגת של אנטי סימטיות הנורמליזציה היותם למקדמים C_1 ו- C_2 המבול הוא $\psi_B \rightarrow \psi_A$ המבול את המקדמים $C_1=0$ כלומר את שונות האקורם היונים ונגמ $C_2=1$.

כאשר מצויים את הדקות השלם והמצומם ויואוציה עם עכק של ψ_B מתבלש דקות קוסדת מתקנת שבה עומק בור המטאלטאל הוא $386 \frac{KJ}{mole}$ (הבה נעם הרבה עכק הטסוי של $458 \frac{KJ}{mole}$) וערתק שוויו המסקל המתקבל הוא $0.748 A$ (צדומת $0.74 A$ הדפף המצומם). כלומר שופיט באופן משמעותי

את הקורוב:

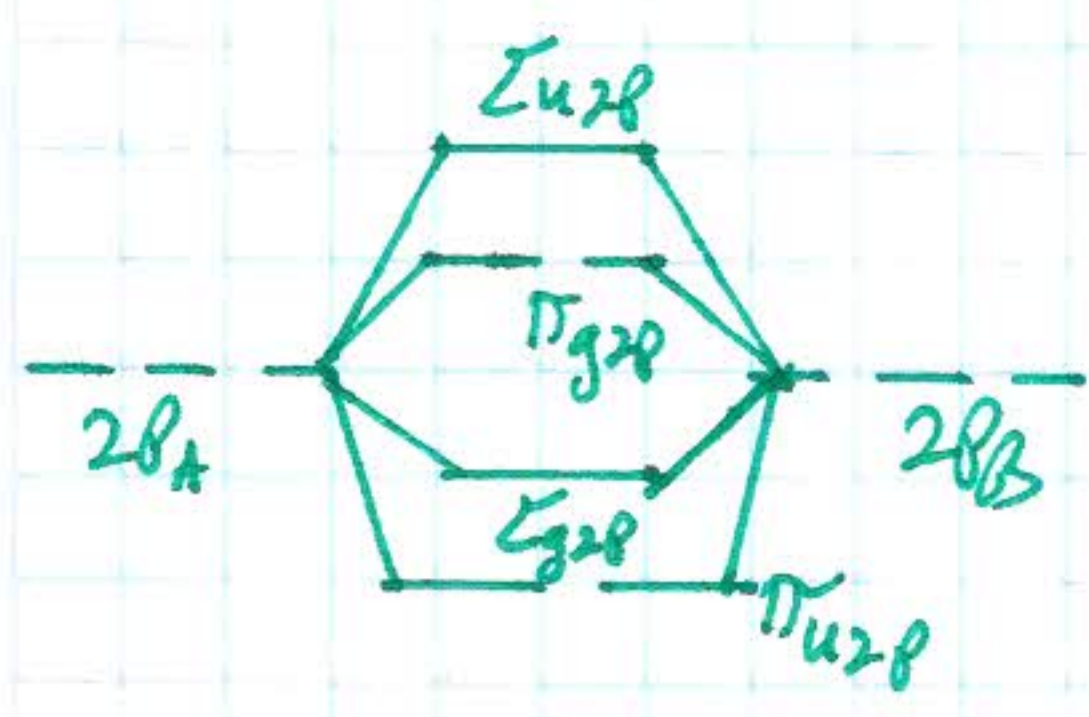
exp.	$\psi_{\text{מרחבי}}^{(0)}$	$\psi^{(0)}$	
0.74	0.748	0.84	Re(A)
458	386	255	De ($\frac{KJ}{mole}$)

באופן אפקטיו, הכנסת המקדמים C_1 ו- C_2 , הכנסו קורלציות אלקטרוניות באופן פונקציות העכק פונקציות העל אוים יתר מצורה של מבפלה והסכנו למצונו בה את אלקטרונו את צ המצומם משוימת במחיתה ולנו בהסתברות אלקטרונית הולקטרונוק השט המצומם כלשהי במחיתה.

כעת הכסוי לשפר את הפתרון ניתן להציל את הכסוי המורכב של המלומם ואם לקחת בחשבון המקדמים שיהיום בין השוואת קוולטיות ליתומה ויטור.

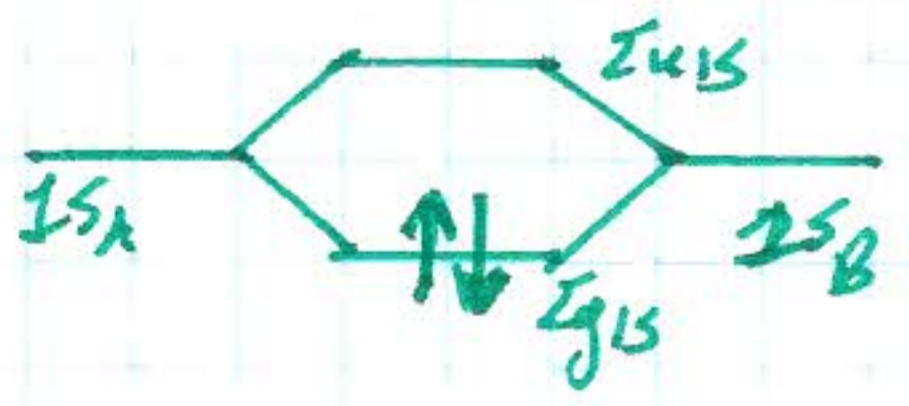
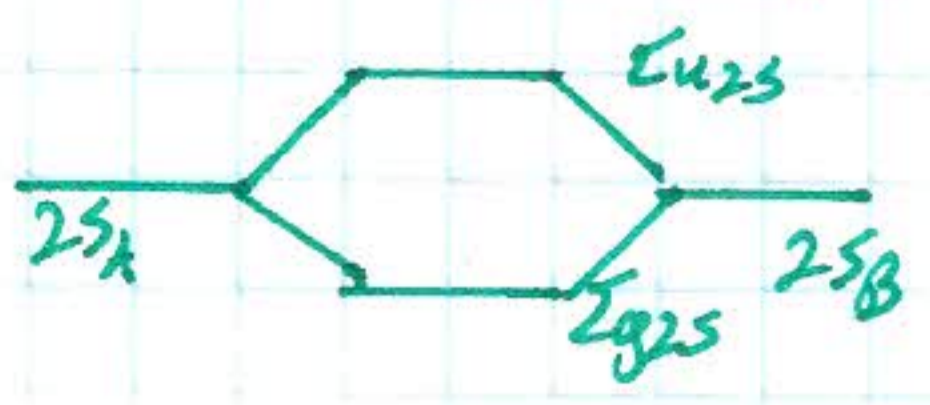
191.

בדיאלקט הרמות, תמונה של מולקולת H_2 והיה:



נתן להצורה פונקציה של סדר הקשר.

סדר הקשר הוא - מספר האלקטרונים האורביטלים קושרים פחות מספר האלקטרונים האורביטלים אנטי-קושרים תהיו שניים.



$\cdot B.O. = \frac{2-0}{2} = 1$

סדר הקשר במולקולת H_2 הוא

$\cdot B.O. = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$

סדר הקשר במולקולת H_2^+ הוא

תאריך 20
11:52:31

ביום הקישר במולקולת H_2^+ תלם יותר מספר האורביטלים של H_2 סדר הקשר במולקולת H_2^+ קטן מצב במולקולת H_2 וסדר הקשר מצבו של וצויבת אנטי-קשר.