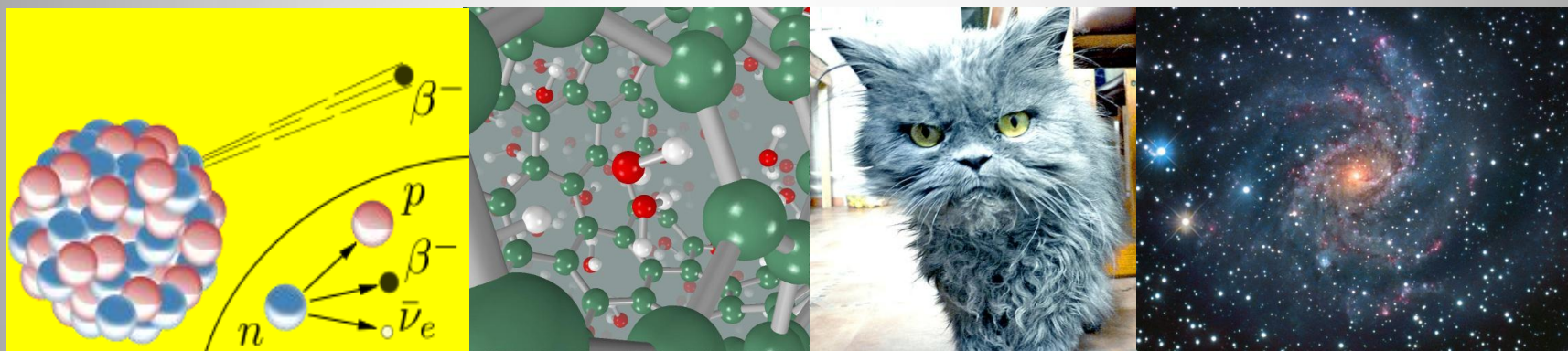


КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

(строение вещества, химическая связь)

Квантовая химия -раздел теоретической химии, который применяет законы квантовой механики и квантовой теории поля для решения химических проблем.



$\leq 10^{-15}\text{м}$

$10^{-10}-10^{-8}\text{м}$

0,5м

10^{21}м

Квантовая химия математически описывает фундаментальное поведение материи на молекулярном масштабе

Методы описания

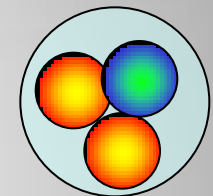


План курса

- 1. Элементарные частицы и атомное ядро**
- 2. Электрические свойства атомов и малых молекул**
- 3. Основные законы квантовой механики**
- 4. Адиабатическое приближение в теории молекул. Молекулярные колебания**
- 5. Метод валентных связей**
- 6. Метод Хюккеля и приближение Хартри-Фока**
- 7. Электронная корреляция и многоэлектронные методы квантовой химии**

Основы описания строения вещества

1. Поиск структурных элементов, из которых состоит вещество
2. Уровни организации атомных и субатомных частиц
3. Фундаментальные константы



Скорость света в вакууме $c=3.00 \cdot 10^8$ м/сек

Постоянная планка $h=6.63 \times 10^{-34}$ Дж×с

4. Элементарные частицы (электрон, протон, нейтрон и др.)

$$R \leq 10^{-13} \text{ см}$$

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} = pc^2 / v, \quad p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}$$

Элементарные частицы – фундаментальные составляющие материальных объектов

Первой открытой элементарной частицей был **электрон**–носитель элементарного электрического заряда. Электрон (e^-) имеет массу $m_e=9.11 \cdot 10^{-28}$ г и размеры $\leq 10^{-16}$ см. Заряд электрона отрицательный, равный по абсолютной величине $e= 4.8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ (1.6×10^{-19} Кл)

Элементарная частица **протон** представляет собой ядро атома водорода. Протон (p) имеет положительный заряд e , и массу m_p равную 1.67×10^{-24} г (~1840 масс электрона). Частица приблизительно такой же массы, но имеющая нулевой заряд получила название **нейтрон** (n).

Мюоны (μ^+ , μ^-), **пионы** (π^+ , π^-), **нейтрино** (ν), **резонансы**, античастицы: **позитрон** (e^+), **антипротон** и др. Античастицы существуют для всех частиц кроме фотона



Возможность рождения и уничтожения частиц в процессах их столкновений и самопроизвольного распада является одним из главных свойств элементарных частиц.

Классификация элементарных частиц.

Четыре вида взаимодействий элементарных частиц:
сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное

Сильные взаимодействия осуществляются между частицами, которые называются **адронами**. Переносчики взаимодействия - **глюоны**.



Частицы не вступающие в сильные взаимодействия называются **лептонами**. Каждому заряженному лептону (электрон, мюон и **тау частица**) соответствует нейтральная частица нейтрино- электронное, мюонное или тау-нейтрино. Общее число лептонов равно 12.

Кварки и стандартная модель.

Адроны состоят из более фундаментальных частиц – **кварков**, имеющих дробный электрический заряд, кратный $e/3$, и размеры меньше $0,5 \times 10^{-19}$ м. Кварки существуют только внутри адронов и не наблюдаются как изолированные частицы. Различают 6 типов кварков.

Стандартная модель:

Все вещество состоит из 12 фундаментальных частиц – 6 лептонов и 6 кварков.

Кварки участвуют в сильных, слабых и электромагнитных взаимодействиях; заряженные лептоны – в слабых и электромагнитных; нейтрино – только в слабых взаимодействиях.

Атомное ядро

Число нуклонов A в ядре называется **массовым числом ядра**. Радиус ядра r должен быть пропорционален $A^{1/3}$, (эмпирическая формула: $r = 1.2 A^{1/3} \cdot 10^{-13}\text{см}$).

Число протонов Z определяет общий заряд ядра, равный Ze , и порядковый номер химического элемента в периодической таблице элементов. В природе встречаются элементы с порядковыми номерами от **1** до **92** (кроме технеция **Tc** и прометия **Pm**).

Для обозначения ядер принята символика ${}^A_Z\text{X}$, где **X** - химический символ элемента. Нижний индекс иногда опускают. Например, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{15}_7\text{N}$ и т. п. Ядра с одинаковым числом Z , но разными A , называются **изотопами** (${}^{16}\text{O}$ и ${}^{17}\text{O}$ и др.), с одинаковым A , но разными Z - **изобарами** (${}^{10}\text{Be}$ и ${}^{10}\text{B}$). Существуют ядра с одинаковыми Z и A , но различными периодами полураспада τ (${}^{80}\text{Br}$ с $\tau=4.4$ ч. и ${}^{80}\text{Br}$ с $\tau=18$ мин.). Такие ядра называют **изомерами**.

Полный момент количества движения ядра принято называть спином ядра I . Он равен векторной сумме орбитальных и спиновых моментов нуклонов, составляющих ядро.

Z и A четные - $I=0$: (${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$).

Z нечетное, A четное - I -целое: ${}^2\text{H}$, ${}^{14}\text{N}$ ($I=1$); ${}^{10}\text{B}$ ($I=3$).

A нечетное - I – полуцелое, не превышающее значения $9/2$: ${}^1\text{H}$, ${}^{15}\text{N}$ ($I=1/2$)

Ядерный магнитный резонанс

Устойчивость атомных ядер

Дефект массы:

$$M(A,Z) = Z m_p + (A-Z) m_n - \Delta M$$

Удельная энергия связи:

$$B = \frac{\Delta M c^2}{A}$$

Наименьшую величину B имеют легкие ядра, а наибольшую - элементы от хрома до цинка ($A \sim 50-60$).

В обычных условиях слиянию легких ядер препятствуют кулоновские силы отталкивания между ядрами. Для преодоления этих сил ядрам необходимо сообщить дополнительную кинетическую энергию, соответствующую температуре $T \sim 10^8 \text{K}$. Такие условия реализуются на Солнце, где активно происходит синтез ядер. Реакции подобного типа называют **термоядерными реакциями**.

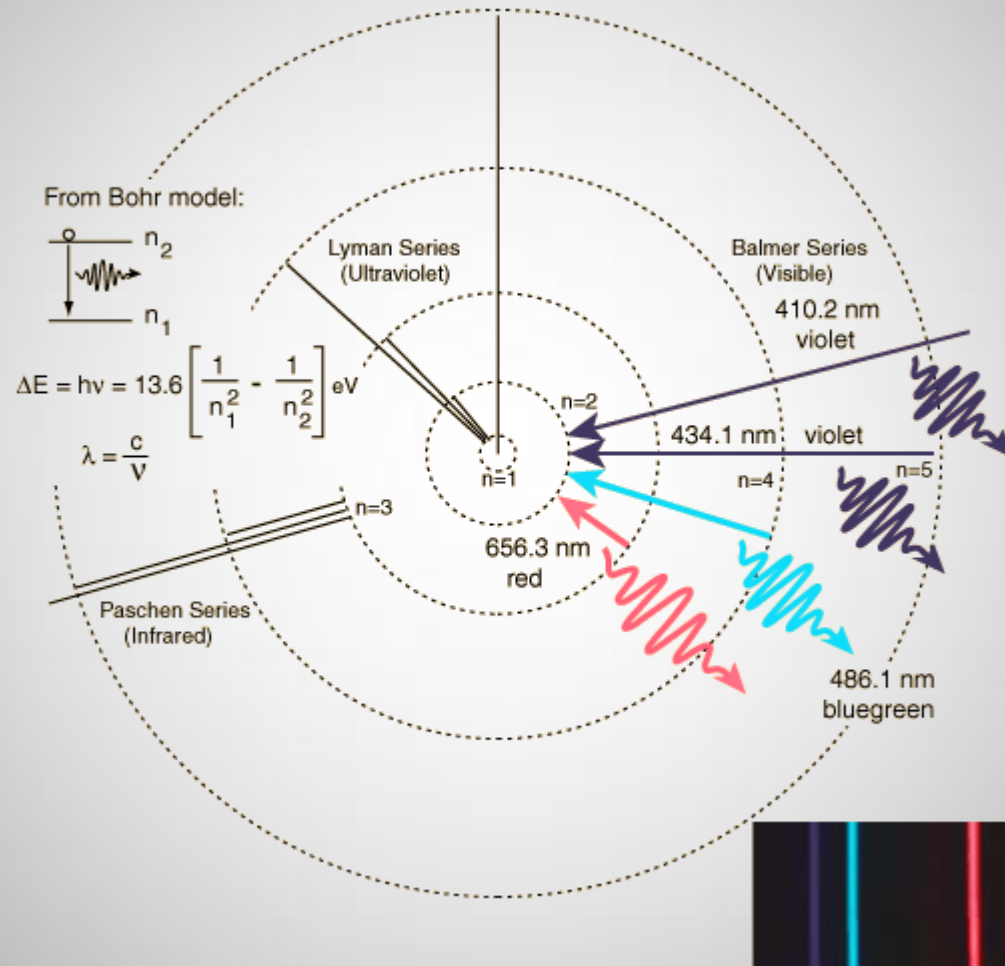
Наличие в природе стабильных ядер с $A > 60$ объясняется тем, что для их деления необходимо затратить дополнительную энергию, называемую энергией активации. Тяжелое ядро может получить такую энергию, захватив нейтрон. Этот процесс используется в ядерных реакторах.

Магические числа: 2, 8, 20, 28, 50...

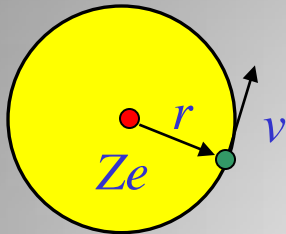


Атом водорода

${}^1\text{H}$



Теория Бора



$$\begin{cases} \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \\ mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \end{cases} \longrightarrow v = \frac{Ze^2}{n\hbar}, \quad r = \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}$$

Оценка полного числа химических элементов в таблице Менделеева

$$\max Z = \frac{\hbar c}{e^2} \sim 137$$

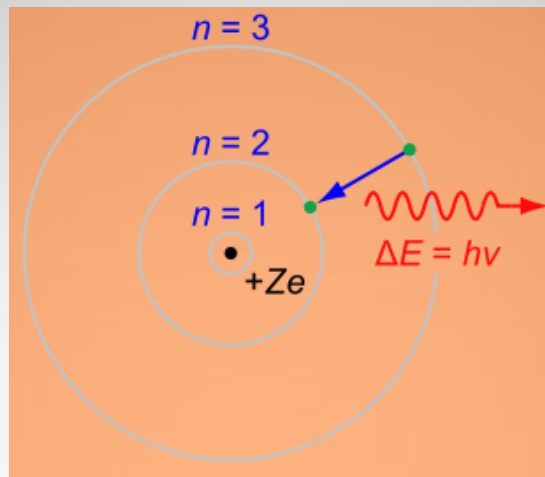
Оценка радиуса атома водорода

$$\min r = \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0.53 \times 10^{-10} \text{ м}$$

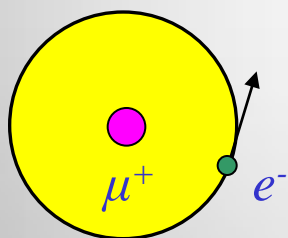
$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} \longrightarrow E = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} \longrightarrow E \approx -13,6\text{eV} \times \left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

$$\tilde{\nu}_{m,n} = \frac{1}{hc} (E_n - E_m) = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad R \sim 11 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$$

Мезоатомы, мюоний и позитроний

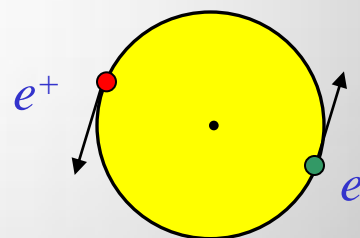


Мезорентгеновские спектры



мюоний

$$r = r_B$$



позитроний

$$r = 2r_B$$

Типичные задачи

1. Определите химический элемент, в атоме которого при переходе электрона с пятой на четвертую боровскую орбиту выделяется энергия $\sim 2,75$ э.В.
2. Может ли существовать атом, у которого скорость движения электрона по пятой боровской орбите составляет треть скорости света.
3. Определите химический элемент, мезоатом которого содержит один пион на второй боровской орбите и энергия этого пиона равна ~ 21700 э.В.
4. Может ли существовать мезоатом ^{12}C , у которого на второй боровской орбите находится антипротон?
5. Определите какую энергию нужно затратить на перевод атома мюония из первого во второе возбужденное состояние.

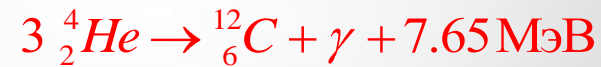
Эволюция звезд

Превращение водорода в гелий-4
(водородный цикл, $T \sim 10^7 \text{K}$)

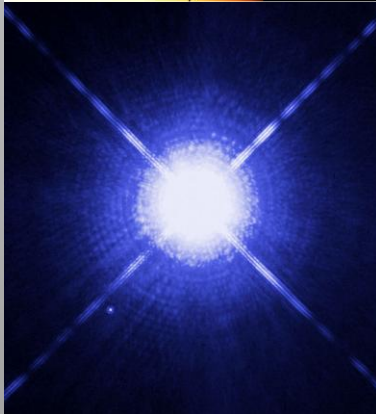
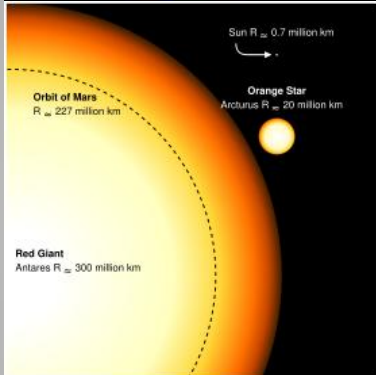


($m=0.1-0.4M$)

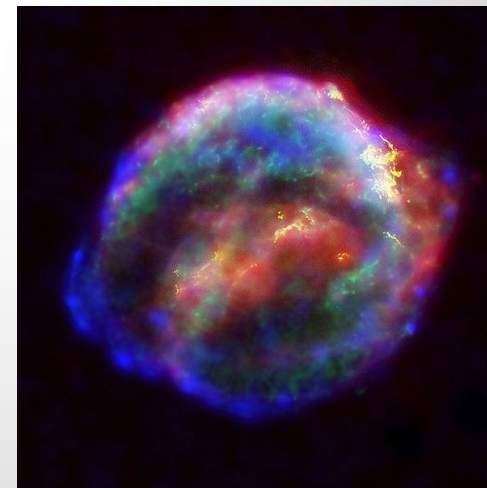
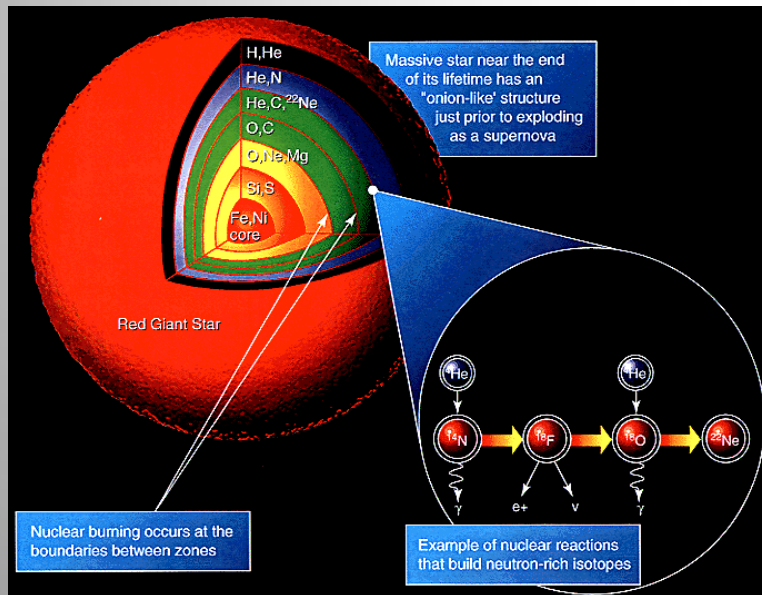
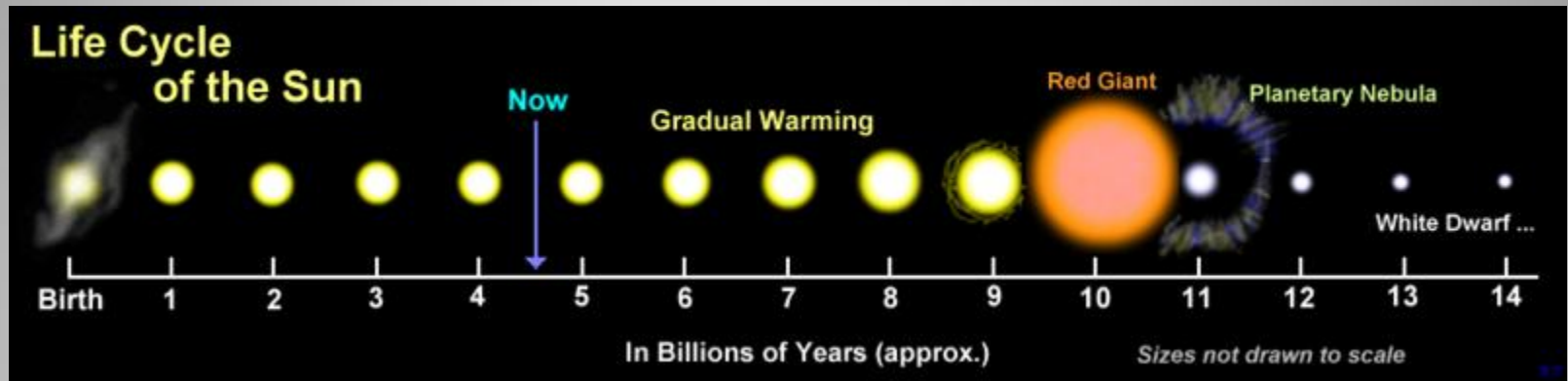
Взрыв внешней оболочки звезды и
ее превращение в красный гигант



$\rho = 10^6 - 10^7 \text{ г/см}^3 \rightarrow$ белый карлик



Эволюция звездной материи



$T \sim 10^{10} \text{K}$

$m > 1.4M$

Сверхновая звезда

Нейтронные звезды и черные дыры

Нейтронная звезда



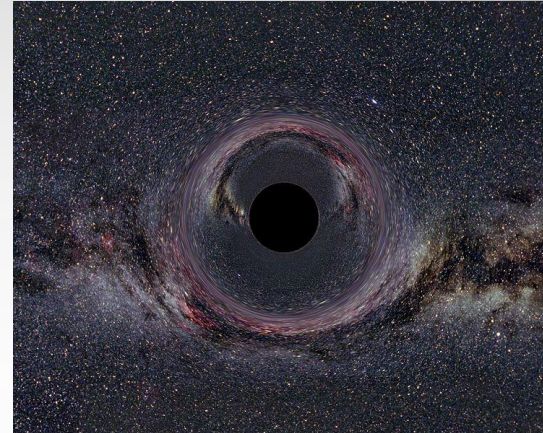
$$m < 1.7 M, \rho \sim 10^{15} \text{ г/см}^3$$

(плотность ядерной материи)

Кварковая звезда

(разрушение нуклонов при высоких давлениях и температуре)

Черная дыра



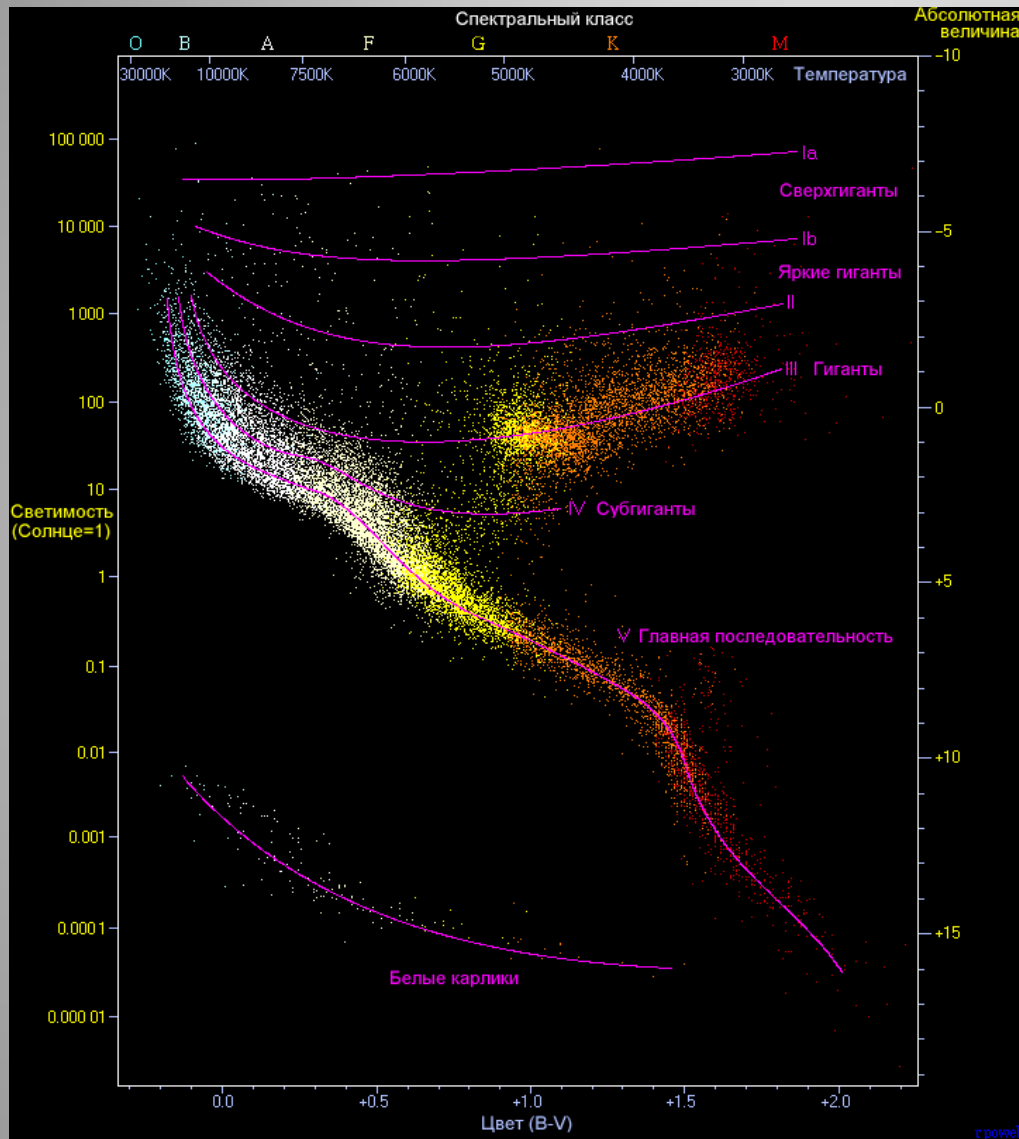
$$m \geq 1.7 M, \rho \rightarrow \infty$$

К. Шварцшильд (1916 г.)

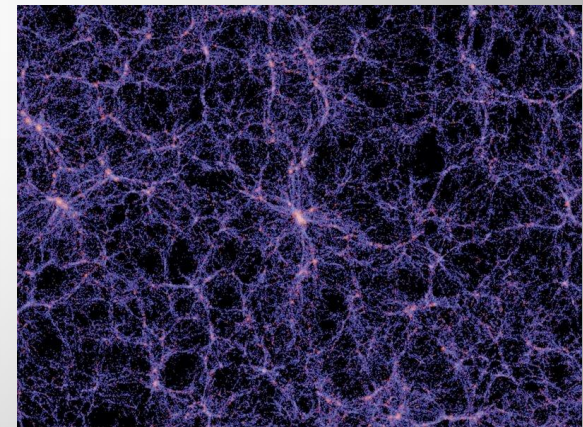
$$R = 2Gm / c^2$$

(Черные дыры в основном расположены в центрах галактик)

Звезды и галактики



Туманность Андромеды



Великая стена
(500 млн световых лет)

Возникновение и распространение химических элементов

1. Космологический нуклеосинтез.

Синтез ядер на раннем этапе эволюции Вселенной (до образования звезд). Хорошо объясняет наблюдаемое изобилие ^4He в астрофизических объектах.

2. Синтез ядер в звездах и во время взрывов звезд

Ядра элементов **C - N** образуются в недрах звезд при реакциях термоядерного синтеза. Ядра более тяжелых элементов появляются в массивных звездах и при взрывах звезд в результате реакций захвата нейтронов.

3. Нуклеосинтез под действием космических лучей

Взаимодействие галактических космических лучей с межзвездной средой: быстрые протоны и **альфа-частицы** (ядра атомов гелия) бомбардируют ядра **C**, **N** и **O** межзвездной среды, вызывая их расщепление на более легкие ядра (^6Li , ^7Li , ^9Be , ^{10}B и ^{11}B). В результате, в космических лучах содержание этих элементов приблизительно на пять порядков больше, чем в звездах.