Неизвестная константа устраняется нормировку
ψ - ф-цию можно умножить на фазовый мн-ль.

Система с 1 частицей.
(напр., атом H).

$V = V(x,y,z)$ (консерв. система)

$\psi(x,y,z,t) = \varphi(x,y,z)\cdot f(t)$

$$i\hbar\varphi\frac{df}{dt} = f\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\psi$$

$$\frac{i\hbar}{f}\cdot\frac{df}{dt} = \frac{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\varphi}{\varphi} = const$$ (т.к. ф-ции лев. части не влияют на правую и наоборот)

$\boxed{Const = E}$ $\boxed{\omega = \frac{E}{\hbar}}$

Тогда имеем 2 уравнения:

1) $$\frac{i\hbar}{f}\cdot\frac{df}{dt} = E$$

$$\frac{df}{dt} = -i\omega f \Rightarrow f(t) = \underset{1\,(\text{нормир.})}{C}e^{-i\omega t}$$

2) $$\frac{1}{\varphi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\varphi = E$$

$$\Delta\varphi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x,y,z)]\varphi = 0$$ - стационарное уравнение Шредингера.

Т.о. E - полная механическая энергия ~~си~~ частицы.

E не меняется во времени => E характеризует стационарное состояние.

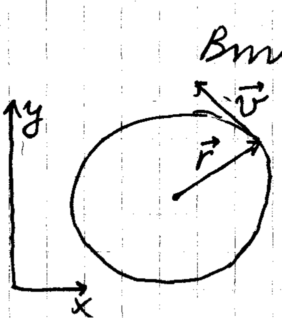
$$\psi(x,y,z,t) = \varphi(x,y,z)\cdot e^{-i\omega t}$$

Плотность вероятности:

$$w = |\psi|^2 = |\varphi|^2$$

Плотность вероятности стационарна.

Второй постулат Бора.



$\vec{M} = \vec{r}\times\vec{p}$ (в классике)

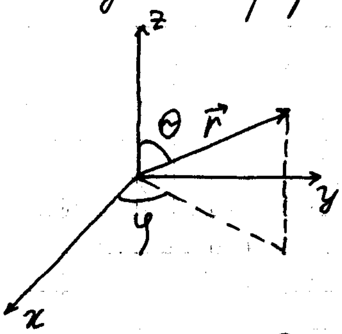
$\hat{M} = -i\hbar\,\vec{r}\times\vec{\nabla}$

$$\vec{r}\times\vec{\nabla} = \begin{vmatrix} e_x & e_y & e_z \\ r_x & r_y & r_z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix}$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\hat{M}_z\phi = m_z\phi$$

Введем сферическую систему координат:



$$z = r\cos\theta$$

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial x}{\partial\varphi}\cdot\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi}\cdot\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi}\cdot\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = -r\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial y} \pm$$

$$= -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} = x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\hat{M}_z}{i\hbar} \Rightarrow$$

$$\boxed{M_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}}$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\phi}{\partial\varphi} = m_z\phi$$

$$\phi(\varphi) = \exp\{im_z\varphi/\hbar\} = e^{\frac{im_z\varphi}{\hbar}} = \cos\frac{m_z\varphi}{\hbar} + i\sin\frac{m_z\varphi}{\hbar}$$

$$\phi(\varphi+2\pi) = \cos\frac{m_z}{\hbar}(\varphi+2\pi) + i\sin\frac{m_z}{\hbar}(\varphi+2\pi)$$

$\frac{m_z}{\hbar}$ – целое, т.е. $\frac{m_z}{\hbar} = n \Rightarrow \boxed{m_z = n\hbar}$ – второй постулат.

Точные значения физических величин можно измерить только если их опер. коммут.

Теорема 1:
Если $\exists$ полная сист. ортонорм. ф-ций, что

$\hat{\alpha}\psi = a\psi$ и $\hat{\beta}\psi = b\psi$, то $[\hat{\alpha},\hat{\beta}]=0$

$\hat{\alpha}\psi = a\psi \qquad \hat{\beta}\psi = b\psi$; $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ - линейные.

$\hat{\beta}\hat{\alpha}\psi = a\hat{\beta}\psi = ab\psi$

$\hat{\alpha}\hat{\beta}\psi = b\hat{\alpha}\psi = ba\psi$

$\hat{\alpha}\hat{\beta}\psi - \hat{\beta}\hat{\alpha}\psi = ab\psi - ba\psi = 0$, т.е.

$[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$ Доказано

<u>Теорема 2</u>: Если $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$, то есть сист. ф-ций, собств. для $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$

$\hat{\alpha}\psi_i = a\psi_i$

$\hat{\beta}\hat{\alpha}\psi_i = \hat{\beta}a\psi_i$

$\underbrace{\hat{\alpha}\hat{\beta}\psi_i}_{\varphi_i} = a\underbrace{\hat{\beta}\psi_i}_{\varphi_i}$

$\hat{\alpha}\varphi_i = a\varphi_i$

Такое может быть только если $\varphi_i = b\psi_i$

Т.к. $\varphi_i = \hat{\beta}\psi_i$, то $\hat{\beta}\psi_i = b\psi_i$

Значит, ψ_i - собств. для $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$. Доказано.

Отсюда следует, что одновременно нельзя точно знать:

1) коорд. и энергию

2) коорд. и импульс

3) кинет. и потенц. энергии.

<u>Задача №10</u>:
$$\left.\begin{array}{l} 1)\ [\hat{H}, \hat{x}] \neq 0 \\ 2)\ [\hat{p}_x, \hat{x}] \neq 0 \\ 3)\ \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, v(x)\right] \neq 0 \end{array}\right\}$$ определить коммутаторы.

<u>Теорема 3</u>: Решение у. Ш. приводит к волн. ф-циям, которые либо действ., либо попарно компл. сопряж.

Для стацион. системы $\hat{H}$ действ.

$\hat{H}\psi = E\psi$

$\hat{H}^*\psi^* = E^*\psi^*$

$\hat{H}$ эрмитов, значит

$\hat{H}\psi^* = E\psi^*$ (т.к. собств. ф-ции эрмитового оператора эрмитовы).

Значит, либо ψ и ψ^* различны – тогда имеем вырожден.;
либо $\psi = \psi^*$

~~Доказано.~~

В случае вырождения $\psi \pm \psi^*$ тоже решение.

Тогда одно из них чисто действ., другое чисто мнимое.

$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$; $\theta = 90^\circ$, тогда $e^{i\theta} = i$

Домножая на фазовый множитель i, получаем из мнимого решения.

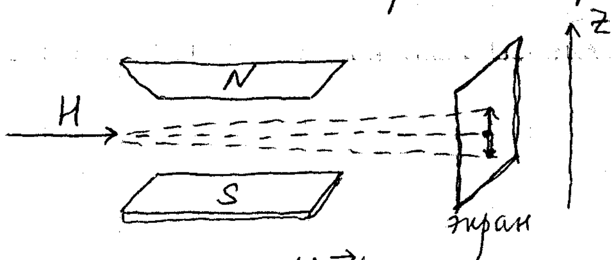
Доказано.

Лекция №4.

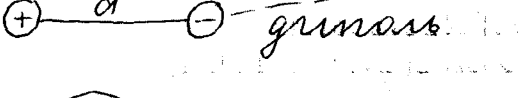
Спин электрона.

spin – „веретено", „кручение".

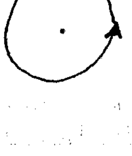
Опыт Штерна–Герлаха.



$$F_z = \mu_z \frac{d|\vec{H}|}{dz}$$



$$E = \frac{q}{r^2} - \frac{q}{(r+d)^2} \simeq \frac{2qd}{r^3} = \frac{2P_d}{r^3}$$ (электр. дипол. мом.)



Закон Био-Савара-Лапласа: $\vec{H} = \frac{2J\cdot S}{cr^3} = \frac{2\mu_d}{r^3}$

$\boxed{\mu_d = \frac{J\cdot S}{c}}$ магнитн. момент

$M_z = m_q r v \qquad (\vec{r}\times\vec{v}) = |r||v|\vec{e}_z \sin\theta$

(угловой момент)

$$\frac{\mu_d}{M} = \frac{1}{c}\cdot\frac{q\cdot v}{2\pi r}\pi r^2 \cdot \frac{1}{m_q r v} = \frac{q}{2m_q c} = \frac{Ne}{2Nm_e c} = \frac{e}{2m_e c}$$

$\boxed{\frac{\mu_d}{M} = \frac{e}{2m_e c}}$ – гиромагнитное отношение для электрона.

$\gamma_e \equiv \frac{e}{2m_e c}$

$\mu_d = \gamma_e M \qquad M = \sqrt{l(l+1)}$

$\mu_z = \gamma_e M_z \qquad (2l+1)$

$\hat{\mu}_z = \gamma_e \hat{M}_z$

$\hat{\mu}_s = \gamma_e \hat{S}$, $\hat{S}$ – оператор спинового момента.

У спина нет классического аналога.

Постулаты:

1. Алгебра операторов спинового момента такая же, как и у операторов углового момента.

$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$

$\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z$

$\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x$

$\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y$

$[\hat{S}_z \hat{S}^2] = 0$

$\hat{S}_{xe}^{(полн.)} = \sum_{j=1}^{N} S_{x_j}$

$\hat{S}_{ye}^{(полн.)} = \sum_{j=1}^{N} S_{y_j}$

$\hat{S}_{ze}^{(полн.)} = \sum_{j=1}^{N} S_{z_j}$

Спиновые операторы являются эрмитовыми.

$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$

$\hat{M} = -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}$

$m_z = \hbar m_e$

$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$

$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$

$S_z = \hbar m_s$

$2s+1$ значений; $2S+1 = 2$ (пучки)

$S = 1/2$

$m_s = 1/2$ до $-1/2$ через единицу.
(ат. единицы)

2. Для одного электрона операторы $\hat{S}^2$ и $\hat{S}_z$ имеют общую систему, состоящую только из двух собственных ф-ций α и β.

$$\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$

$$\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha$$

$$\hat{S}^2\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta$$

Аналитическую форму α и β вывести не удается, но известно, что они нормированы и ортогональны.

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

Спин можно мыслить как вектор, а значит

$$S_z = |S|\cos\Theta$$

$$\cos\Theta = \frac{\pm\hbar/2}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}} = \pm\frac{\sqrt{3}}{3}\hbar$$

$\Theta = 54{,}9^\circ \quad \Theta = 125{,}1^\circ$

$|\alpha(\Theta)|^2$ – вероятность обнаружить данную ориентацию спина

$|\beta(\Theta)|^2$ – – " –

$\Theta = 54{,}9^\circ \quad |\alpha(\Theta)|^2 = 1$

$\Theta = 125{,}1^\circ \quad |\beta(\Theta)|^2 = 1$

Все другие ориентации: $|\alpha(\Theta)|^2 = |\beta(\Theta)|^2 = 0$.

Т.о. ориентации квантованы.

3. Электрон со спином ведет себя как магнит, у которого величина дипольного момента:

$$|\mu_s| = 2\beta_M\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} \qquad \beta_M \equiv \frac{e\hbar}{2m_eC}$$ – магнитон Бора.

Вектор μ_s направлен антипараллельно спину.

$\vec{\mu}_e = \frac{e}{2m_e c} \qquad \vec{M} = \frac{e}{2m_e c}(\vec{r} \times \vec{F})$

$|\vec{\mu}_e| = \frac{e}{2m_e c}\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\beta_M$

$\vec{\mu}_z = \gamma_e \vec{S}$

$\vec{\mu}_s = -g_s \gamma_e \vec{S} \qquad g_s = 2$

$\vec{\mu}_e = -g_e \gamma_e \vec{M} \qquad g_e = 1$

$\hat{\vec{\mu}}_e = \frac{e}{2m_e c}\hat{\vec{M}} = \frac{1}{\hbar}\beta_M \hat{\vec{M}}$

$\hat{\vec{\mu}}_s = 2\,\frac{1}{\hbar}\beta_M \hat{\vec{S}}$

$(\hat{\vec{\mu}}_s)_z = \frac{2}{\hbar}\beta_M \hat{S}_z$

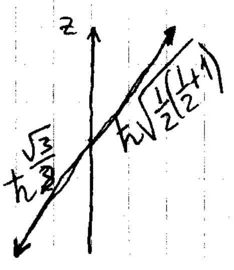
$\hat{S}_z|\sigma\rangle = m_s\hbar|\sigma\rangle$

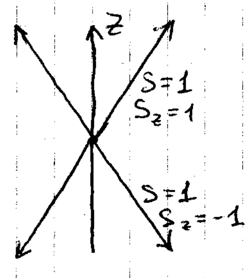
$(\hat{\mu}_s)_z|\sigma\rangle = \frac{2}{\cancel{\hbar}}\beta_M m_s \cancel{\hbar}|\sigma\rangle$

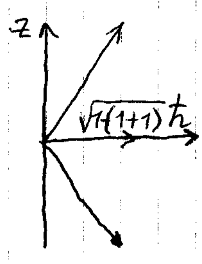
$(\mu_s)_z = \pm\beta_M$

Система с двумя электронами.

$S=0 \qquad S_z=0 \qquad\qquad S=1 \qquad S_z \; -1;\,0;\,1$







синглет

$\left|\frac{1}{2};\,\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\alpha\rangle$

$\left|\frac{1}{2};\,-\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\beta\rangle$

α и β не являются собственными для $\hat{S}_x$ и $\hat{S}_y$.

$\hat{S}_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle \qquad \hat{S}_y|\alpha\rangle = \frac{i}{2}\hbar|\beta\rangle$

$\hat{S}_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle \qquad \hat{S}_y|\beta\rangle = -\frac{i}{2}\hbar|\alpha\rangle$

Оператор повышения: $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$

Оператор понижения: $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$

$\hat{S}_+ |\alpha\rangle = 0$

$\hat{S}_+ |\beta\rangle = \hbar|\alpha\rangle$

$\hat{S}_- |\alpha\rangle = \hbar|\beta\rangle$

$\hat{S}_- |\beta\rangle = 0$

$$\left.\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_+\hat{S}_- - \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2 \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_-\hat{S}_+ + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2 \end{aligned}\right\} *$$

<u>Задача № 11</u>: 1) Подтвердить (*), введя базис из α и β и определив матрицы для $\hat{S}_+, \hat{S}_-, \hat{S}_z$.

2) Показать, что если $\hat{A}$ и $\hat{B}$ эрмитовы, то операторы $\hat{A}+i\hat{B}$ и $\hat{A}-i\hat{B}$ – не эрмит.

Функция состояния зависит от спина.

$\psi = \psi(x, y, z)$

$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ – чтобы ψ определяла вер. в опред. точке пр-ва с опред. спином.

$\psi(x,y,z) = \psi_1(x,y,z)\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2(x,y,z)\cdot\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$\psi(x, y, z, m_s) \quad m_s = \pm\frac{1}{2}$

$\psi(x, y, z, \frac{1}{2}) = \psi_1(x, y, z)$

$\psi(x, y, z, -\frac{1}{2}) = \psi_2(x, y, z)$

Релятивистское уравнение Дирака: (требов.)

1) $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$
2) Лоренц-инвариантность
3) В ур-нии должны фигурировать только произв. 1 порядка по временным и простр. перем.
4) Уравнение должно быть линейным.
5) $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$

$\hat{H}^2 = c^2\hat{p}^2 + m^2c^4$ – релятивистский гамильтониан

Это уравнение описывает состояние и электрона и позитрона.

Принцип Паули.

С учетом спина электрон имеет 4 степени свободы: $\vec{r}, \theta$

$$\int \alpha^*(\theta)\alpha(\theta)d\theta = \int \beta^*(\theta)\beta(\theta)d\theta = 1 = \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle$$

$$\vec{x} \equiv \{\vec{r}, \theta\}$$

$$\psi = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_n)$$

n электронов абсолютно тождественны.

Если переставить любые две частицы в системе, то состояние системы не изменится.

Физическое состояние системы:

$$|\psi|^2$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Гамильтониан инвариантен относительно перестановки обобщ. координат двух частиц и не зависит от спина.

Оператор перестановки: $\hat{P}_{kj}$

$\hat{P}_{kj}$ коммутирует с $\hat{H}$, а значит, у них общая система функций, а значит, собств. ф-ции $\hat{P}_{kj}$ — это волновые ф-ции.

$$\hat{P}_{kj}\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n) = P_{kj}\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n)$$
$$= \psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n)$$

Т.о. $\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n) = P_{kj}\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n)$

$$|\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n)|^2 = P_{kj}^2|\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n)|^2$$

$$P_{kj}^2 = 1$$

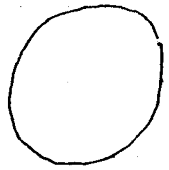
$$P_{kj} = \pm 1.$$

Гипотеза Паули: фермионы (частицы с полуцел. спином) должны обладать антисимметричными волновыми ф-циями.

$$\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n) = -\psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n)$$

Частицы с целыми спинами (бозоны), напротив, имеют симметричные волновые функции.

Атом He в триплетном состоянии.



$\psi(r_1, r_2, r_{12})$

Там, где $\psi = 0$ – узловая поверхность

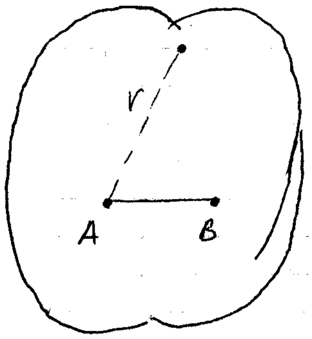
$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = -\psi(r_2, r_1, r_{21})$

Если $r_1 = r_2$, то $\psi = 0$

Следовательно, на сфере (эквипотенциальной поверхности) запрещено находится двум электронам с параллельными спинами.

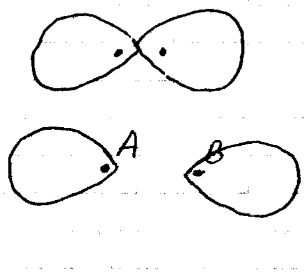
Молекула водорода:

$r \gg R$



почти сфера

Уменьшаем r:



Атомная единица

„Естественная" система: $h = c = G = k = 1$

Релятивистская: $c = m_e = \hbar = 1$

СИ: $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r^2}$

$$dB = \frac{\mu_0 \mu I dl \sin\alpha}{4\pi r^2}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$

Система Хартри (атомных единиц)

	CGS	А.е.
Масса	$m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г	$m_e = 1$ $m_p = 1836$
Длина	$a_0 = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ см (Боров. рад.)	$a_0 = 1$
Скорость	$v_e = 2{,}2 \cdot 10^8$ см/с	$v_e = 1$ $c = 137$
Действие	$h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с	$\hbar = 1$
Энергия	$\frac{e^2}{a_0} = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$ эрг	п.и.(Н) $= \frac{1}{2}$
Заряд	$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ э.с.е.	$e = -1$

1 а.е. длины $= 0{,}529$ Å

1 а.е. энергии $= 27{,}2$ эВ $= 627{,}5$ ккал/моль

1 эВ $= 23$ ккал/моль

Q (в СИ) $= Q'$ (в а.е.) $\cdot X$ (SI), где X – конверт. фактор.

длина	a_0	$5{,}29 \cdot 10^{-11}$ м
масса	m_e	$9{,}11 \cdot 10^{-31}$ кг
заряд	e	$1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Кл
энергия	ε	$4{,}40 \cdot 10^{-18}$ Дж
угловой момент	$\hbar$	$1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

Атом водорода и водородоподобные ионы (Li^{3+}, C^{5+} и т.п.)

Интегралы движения: T_x T_y T_z

M M_z

Схема точного решения ур-ния Шредингера:

1) $\hat{H}\psi = E\psi$

$\hat{H}\psi(r,\Theta,\varphi) = E\psi(r,\Theta,\varphi)$

$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_r + \frac{1}{2r^2}\hat{M}^2 + \hat{V}(r)$ (в системе атомных единиц)

$\Delta_r \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$

$\hat{M}^2 \equiv -\cancel{\hbar^2}\Delta_{\Theta,\varphi} = -\left[\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\Theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

$M_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$

$\hat{M}^2 = -\Delta_{\Theta\varphi} = \left[-\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) + \hat{M}_z^2\cdot\frac{1}{\sin^2\Theta}\right]$

2) $\hat{M}^2\psi = M^2\psi$

3) $\hat{M}_z\psi = m_z\psi$

$m_z = m\hbar$ $(m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \infty)$

$\Phi_{(m)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$ – собств. ф-ции M_z.

$\psi = R(r)\cdot F(\Theta)\Phi_m(\varphi)$

$Y_{em}(\Theta,\varphi) = F_e(\Theta)\Phi_m(\varphi)$

$\hat{M}^2 Y_{em}(\Theta,\varphi) = M^2 Y_{em}(\Theta,\varphi)$

$-\Delta_{\Theta,\varphi} Y_{em}(\Theta,\varphi) = M^2 Y_{em}(\Theta,\varphi)$

Имеются хорошие решения, если $M^2 = l(l+1)$
$l = 0, 1, 2, \ldots, \infty$

$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$

$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$

$\langle M^2\rangle = \langle M_x^2\rangle + \langle M_y^2\rangle + \langle M_z^2\rangle$

$\langle M_x^2\rangle = \langle M_y^2\rangle = \langle M_z^2\rangle \Rightarrow \langle \bar{M}^2\rangle = 3\langle M_z^2\rangle$
в силу сферической симметрии

$M_z \le |M|$ максим. значение L

$M_z = l\hbar, (l-1)\hbar, \ldots, 0, \ldots, (-l\hbar)$

$\langle M_z^2\rangle = \hbar^2\frac{l^2 + (l-1)^2 + \ldots + 0^2 + \ldots + l^2}{l(l+1)}$

$\langle M_z^2\rangle = \hbar^2\cdot 2\frac{1}{2l+1}(1^2 + 2^2 + \ldots + l^2) = \frac{2\hbar^2}{\cancel{(2l+1)}}\cdot\frac{l(l+1)\cancel{(2l+1)}}{6}$

$\langle M^2 \rangle = \hbar^2 \cdot l(l+1)$

$Y_{lm} = N_{l|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$

$N_{l|m|} = \sqrt{\dfrac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \dfrac{2l+1}{4\pi}} \Rightarrow$

$l \geq m \Rightarrow m_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l.$

Нормировка:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$$

l - азимутальное (орбитальное) квантовое число.

Лекция № 5.

12.03.2004 г.

1) $\hat{M}_z \psi = m_\varphi \psi \qquad \hat{M}_z = -i \dfrac{\partial}{\partial \varphi} \qquad \Phi_m(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \cancel{\pm\infty} \pm l$

2) $\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi \qquad \hat{M}^2 = -\Delta_{\theta,\varphi} \qquad Y_{lm}(\theta, \varphi) \qquad M^2 = l(l+1)$

(*)

$l = 0, 1, 2, \ldots \cancel{\infty}\ n-1$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \underbrace{F(\theta)\Phi(\varphi)}_{Y_{lm}(\theta, \varphi)}$$

3) $\hat{H}\psi = E\psi$

$$-\frac{1}{2}\Delta_r R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) + \frac{1}{2r^2}\hat{M}^2 R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) + \hat{V}(r) R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) = E R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\frac{r^2}{R(r)}\Delta_r R(r) - 2r^2 V(r) + 2r^2 E = \frac{1}{Y_{lm}(\theta,\varphi)}\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = const = l(l+1)$$

(т.к. меняя r слева, справа ничего не меняет, наоборот с θ и φ)

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = M^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$const = M^2 = l(l+1)$$

$$\Delta_r R(r) + 2\left[E - \hat{V}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2}\right] R(r) = 0$$

центробежный потенциал

$F_{ц.б.} = \dfrac{m_e v_e^2}{r_n} = \dfrac{M^2}{m_e r^3}$ (в классике)

$V_{ц.б.} = -\int F \, dr = \dfrac{M^2}{2m_e r^2} = \dfrac{l(l+1)}{2r^2}$ (в кв. м.) (в атомн. сист.)

$$\hat{V}_{эф.} = \hat{V}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$$

$$\Delta_r R(r) + 2\left[E - V_{эф.}(r)\right] R(r) = 0$$

Уравнение решается методом степенных рядов.

$$E_{вн} = -\frac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2} \qquad \underset{\Uparrow}{E_{вн}} \approx -\frac{1}{2n^2} \quad (\text{в атом. единицах})$$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2^{\ell+1}}{n^{\ell+2}}\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{[(n+\ell)!]^3}} \cdot (r)^\ell e^{-\frac{r}{n}} \underbrace{L_{n+1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{n}\right)}_{}$$

полиномы Легера (присоед.)

Чтобы ф-ция была хорошей $\ell \leq (n-1)$ (*)

Условие нормировки:

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^2 dr = 1$$

$$R_{10}(r) = 2e^{-r} \qquad (1s)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{r}{2}\right)e^{-\frac{r}{2}} \qquad (2s)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}} \qquad (2p)$$

Полиномы Лежандра:

$Y_{\ell m}$	Сферическая СК	Декартова СК
Y_{00}	1	1
Y_{10}	$\cos\Theta$	$\frac{z}{r} \equiv P_z$
$Y_{1\pm1}$	$\left.\begin{matrix}\sin\Theta\sin\varphi \\ \sin\Theta\cos\varphi\end{matrix}\right\}$ $e^{\pm i\varphi}$	$\frac{y}{r} \equiv P_y$
		$\frac{x}{r} \equiv P_x$

$$\psi_{n\ell m}(r, \Theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\Theta, \varphi)$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin\Theta \, dr \, d\Theta \, d\varphi = 1 \quad (\text{условие нормировки})$$

$$\psi_i \equiv \psi_{n\ell m}(r, \Theta, \varphi) \qquad i = 1 \Rightarrow n_1, \ell_1, m_1$$

Обозначение: nl_m

l	0	1	2	3	4
обозн.	s	p	d	f	g

$1s_0$ $2p_1$ $2p_0$ $2p_{-1}$ и т.п.

i Водородоподобные атомы.

$n=1$ $E=-\frac{Z^2}{2}$ $1s_0=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Zr}$ (Z - заряд ядра)

$$n=2 \quad E=-\frac{Z^2}{8} \quad \begin{cases} 2s_0=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{32\pi}}(2-Z\cdot r)e^{-\frac{Zr}{2}} \\ 2p_0=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{32\pi}}\cdot Z\cdot r\cdot e^{-\frac{Zr}{2}}\cdot\cos\theta \\ 2p_{\pm1}=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{64\pi}}\cdot Z r\cdot e^{-\frac{Zr}{2}}\cdot\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi} \end{cases}$$

вырождение. $e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta$

$\frac{1}{2}(2P_1+2P_{-1})=f(r)\sin\theta\cos\varphi\equiv 2p_x$

$-\frac{i}{2}(2P_1-2P_{-1})=f(r)\sin\theta\sin\varphi\equiv 2p_y$

$2p_x$ и $2p_y$ не собств. ф-ции M_z

Классификация электронных конфигураций. Правило Гунда.

$n=1,2,3,\dots$

$l=0,1,2,3,\dots,n-1$

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

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+\dots+[2(n-1)+1]=\frac{2(n-1)+1+1}{2}\cdot n=n^2$$

Т.о. кратность вырождения уровня равно n^2

n	Число ф-ций	
1	1	$1s_0$
2	4	$2s_0, 2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	9	$3s_0, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$

С учетом спина $2(2I+1)$. Для атома водорода 4-х кратное вырождение.

Многоэлектронные атомы.

В атоме в каждом состоянии может находиться один электрон.

Электронная оболочка – набор состояний с одним n.

Электронная конфигурация – набор оболочек с указанием их заселенности.

$$V_{эф}(r) = \underbrace{V(r)}_{-\frac{Z}{r}} + \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

За счет $V_{цб}$ вырождение снимается

$V_{цб}$ имеет разные знаки.

За счет $V_{цб}$ может нарушаться естественный ход заполнения оболочек.

Электроны с одинаковыми m_l остаются вырожденными (в отсутствие магнитного поля).

$n=1$ H $1s^1$ He $1s^2$

$n=2$ Li $1s^2 2s^1$ Be $1s^2 2s^2$ B $1s^2 2s^2 2p_0^1$ $\mu = 2S+1$

В атоме B $\uparrow$ — —

Далее: ? $\uparrow$ $\uparrow$ —

или $\uparrow\downarrow$ — —

<u>Правило Гунда</u> (для "l-s связи", $Z \leq 30$): при прочих равных условиях наиболее устойчивым является состояние с max мультипл.

Из двух состояний с одинаковой мультиплетностью устойчивее то, чей угловой орбит. момент больше

Задавая L, S, M_L, M_S мы задаем терм.

1) $M_L = \sum_{j=1}^{N} m_{l_j}$

$$2p^2 \quad M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = \underbrace{\begin{cases} 1 + (1 \;\; 0 \;\; -1) \\ 0 + (1 \;\; 0 \;\; -1) \\ -1 + (1 \;\; 0 \;\; -1) \end{cases}}_{\text{микросостояния, которые могут быть в этом случае}} \qquad M_L = -2; -1; 0; 1; 2$$

Т.о. $L_{max} = 2$

$$M = \hbar\sqrt{L(L+1)}$$

2) $M_S = \sum_{j=1}^{N} m_{s_j}$

$$2p^2 \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = \underbrace{\begin{cases} \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right) \\ -\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right) \end{cases}}_{\text{всевозможн. микросост.}} \qquad M_S = 1; 0; -1$$

Т.о. $S_{max} = 1$

Состояния: S (L=0) Мультипл. 1 (S=0)
P (L=1)
D (L=2) 3 (S=1)

С учетом принципа Паули и принципа тождеств. частиц, здесь могут быть состояния

^3P ^1D ^1S

По прав. Гунда основное состояние ^3P; ближайшее возбужденное — ^1D.

ПСХЭ: $2n^2$

I	2	(2)	$1s^2$	K-оболочка
II	8	(8)	$2s^2 2p^6$	L-оболочка
III	18	(8)	$3s^2 3p^6$	M-оболочка
IV	32	(18)	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	NMN-оболочка

Причина расхождения заключается в $V_{эб}$

Если верхняя оболочка построена как ns np, то может быть всего 8 элементов

Если np nd, когда все заполнено, восстанавлив. сферич. симметрия:

$\bar{M}_{ср} = \int \psi^* \hat{M} \psi \, d\tau = 0 \quad \bar{M}_{ср} = \sqrt{L_{ср}(L_{ср}+1)}$

Вследствие этого восстанавливается естеств. порядок заполнения:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d <$

сверху вновь оказывается ns np, max эл-тов 8, поэтому и групп в ПСХЭ 8.

$\frac{1}{8}[2n+3+(-1)^n]^2$

n =	1	2	3	4	5	6	7	8	(N периода)
	2	8	8	18	18	32	32	50	!?

Валентности в квантовой химии.

По Льюису: R:H

Все зависит от того, как пара e сдвинута:

H:H H:Cl Cs^+ F^-

Валентность равна числу неспаренных электронов

			E (разр. э-э)
Li	$1s^2 2s^1$	$v_{Li} = 1$!	1,1 эВ
Be	$1s^2 2s^2$	$v_{Be} = 0$?	0,1 эВ
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$v_B = 1$?	3,1 эВ
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$v_C = 2$?	6,3 эВ
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$v_N = 3$!	9,9 эВ
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$v_O = 2$!	5,2 эВ
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$v_F = 1$!	1,7 эВ
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$v_{Ne} = 0$!	

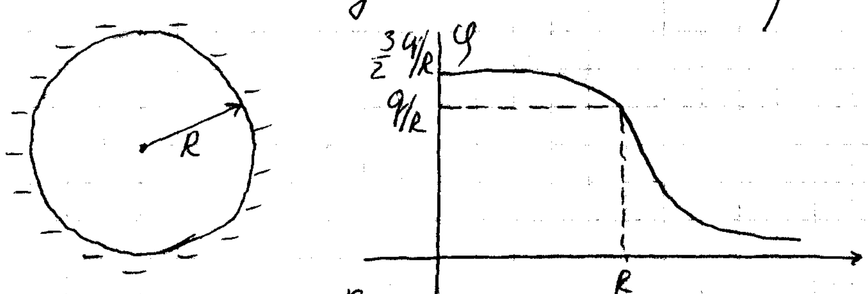
Концепция промотирования атома в валентное состояние:

Be $1s^2 2s^2 \xrightarrow{62\ кк/м} 1s^2 2s^1 2p^1$ $\mu = 3$ $v_{Be} = 2$

B $1s^2 \underset{\mu=2}{2s^2} 2p^1 \xrightarrow{127\ кк/м} 1s^2 2s^1 2p^2$ $\mu = 4$ $v_B = 3$

C $1s^2 \underset{\mu=3}{2s^2} 2p^2 \xrightarrow{96\ кк/м} 1s^2 2s^1 2p^3$ $\mu = 5$ $v_B = 4$.

Модель атомных орбиталей.



$$V \simeq -\frac{Z^A}{r_{iA}} + \frac{q^{-r_i}}{r_{iA}} = -\frac{Z_i^A}{r_{iA}}$$

$Z_i^A = Z^A - q^{-r_i}$ $\quad Z_i^A$ – эф. заряд ядра.

$\boxed{Z_i^A = Z^A - S_i^A}$, $\quad S_i^A$ – конст. экранирования.

Если оставить в полиномах Лагерра только старшие по R члены, то водородоподобные орбитали перейдут в орбитали слейтеровского типа.

$$\varphi_{(i)} = r^{n^*-1} \cdot e^{-(Z-S)\frac{r}{n^*}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (STO)$$

Но если $1s \perp 2s$ в водородоподоб. орбиталях, то

в STO $1s \not\perp 2s$; $2p \not\perp 3p$ и т.д.

Правила выбора n^* и S:

1) | $n=1$ | $n=2$ | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| $n^*=1$ | $n^*=2$ | 3 | 3,7 | 4 | 4,2 |

(эф. квант. число)

2) $(1s)$, $(2s\,2p)$, $(3s\,3p)$, $(3d)$, $(4s\,4p)$, $(4d)$, ...

а) по 0 от электронов на внешн. от-но данного уровня.

б) по 0,35 от e электронов в той же группе кроме данного, для 1S 0,30

в) ns и np АО по 0,85 от каждого электр. на $(n-1)$ обол. по 1,00 от каждого e на еще более глубоких АО.

г) nd и nf АО по 1 от каждого e ~~от~~ на всех внутр. оболочках.

Задача №12: Fe $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^2)$

Найти S (постоянные экранир.) для $1s$, $2s$, ~~2p~~, $3s$, $3d$, $4s$.

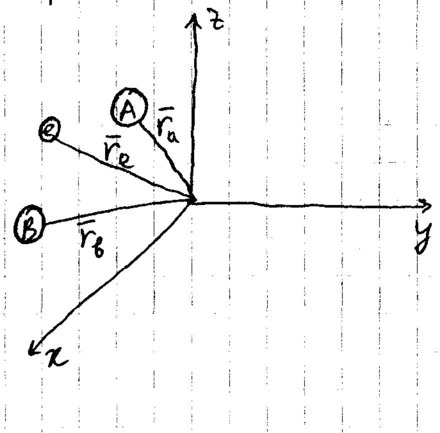
Для STO в ат. единицах $E=-\frac{1}{2}\left[\frac{z-S}{n^*}\right]^2$

Лекция №6. 19.03.2004г.

GTF – Gauss Type Function

1S функция φ_{1s}^{STO}

Орбиталь слейтеровского типа.



$$1s=\varphi_{1s}^{STO}(\xi,\bar r_e-\bar R_a)=\sqrt{\xi^3/\pi}\,e^{-\xi|\bar r_e-\bar R_a|}$$

$$\text{GTF: } g_{1s}^{GTF}(\alpha,\bar r_e-\bar R_a)=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\cdot e^{-\alpha|\bar r_e-\bar R_a|^2}$$

$\xi>0$ и $\alpha>0$

ξ и α определяют диффузность

Чем они меньше, тем орбиталь диффузнее.

$r_e=0$, $r_e=\infty$ $\left|\left(\frac{d}{dr}e^{-\xi r}\right)_{r=0}\neq 0\right.$

$\left(\frac{d}{dr}e^{-\alpha r^2}\right)\Big|_{r=0}=0$ (это находится в противоречии с экспер.)

При $r \to +\infty$ GTF спадает намного быстрее STO

„Реальная" Хартри-Фоковская АО:

$$\psi_i^{HF} = \sum_{\mu=1}^{K^{STO}} c_{\mu i} \varphi_i^{STO}$$

$$\psi_i^{HF} = \sum_{\mu=1}^{K^{GTF}} d_{\mu i}\, g_i^{GTF}$$

Чтобы получить одну и ту же точность $K^{STO} < K^{GTF}$

Точным решением 1s является именно STO при $\xi = 1$.

К GTF обращаются потому, что в них легко считаются двухэлектронные интегралы.

$$(\varphi_\mu^A \varphi_\nu^B | \varphi_\lambda^C \varphi_\sigma^D) = \iint \varphi_\mu^A(\bar{r}_1) \varphi_\nu^B(\bar{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda^C(\bar{r}_2) \varphi_\sigma^D(\bar{r}_2)\, d\bar{r}_1\, d\bar{r}_2$$

Подход контрактаций.

$$\varphi_\mu^{CGTF}(\bar{r} - \bar{R}_A) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\, g^{GTF}(\alpha_{p\mu}, \bar{r} - \bar{R}_A),$$ L – длина контракт.

При соотв. выборе L, $d_{p\mu}$ и $\alpha_{p\mu}$ можно добиться удовлетворит. приближения хорошей функции.

Т.о. с помощью ξs GTF можно сымимитировать p.

Разложение STO-LG – каждая слейтеровская орбиталь представл. в виде L функций GTF.

$$\varphi_{1s}^{STO} \simeq \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO\text{-}1G) \equiv g_{1s}^{GTF}(\underset{L=1\quad 1s}{\alpha_{11}})$$

$$\varphi_{2s}^{STO} \simeq \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO\text{-}2G) \equiv d_{12}\, g_{1s}^{GTF} + d_{22}\, g_{1s}^{GTF}(\alpha_{22})$$

$$\varphi_{1s}^{STO} \simeq \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO\text{-}3G) \equiv d_{13}\, g_{1s}^{GTF}(\alpha_{13}) + d_{23}\, g_{1s}^{GTF}(\alpha_{23}) + d_{33}\, g_{1s}^{GTF}(\alpha_{33})$$

$$I = \int d\bar{r} \left[\varphi_{1s}^{STO}(\xi=1, \bar{r}) - \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO\text{-}LG, \bar{r})\right]^2$$

$$S_{STO, CGTF} = \int d\bar{r}\, \varphi_{1s}^{STO}(\xi=1, \bar{r})\, \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO\text{-}LG, \bar{r})$$

(интеграл перекрывания) $S\uparrow$; $I\downarrow$

! $\alpha_{11} = 0{,}27$ (посчитать, пока Maple'у не поплохеет).

Если $\xi \neq 1$, тогда

$$\xi'/\xi = \sqrt{\alpha'/\alpha},$$

т.е. $\boxed{\alpha' = \alpha(\xi=1)\cdot \xi'^2}$ т.н. операция масштабирования.

Масштабирование применимо при любых L.

$$g_{1s}(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_{2p_x}(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} \cdot x \cdot e^{-\alpha r^2}$$

$$g_{3d_{xy}}(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} \cdot x \cdot y\, e^{-\alpha r^2}$$

Любая STO с S-симм. выражается лишь через g_{1s}.

Аналогично для p через g_{2p}, то же для d.

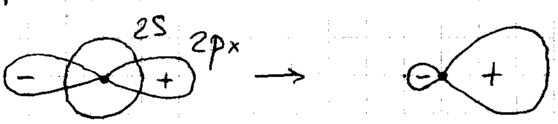
$$\varphi_{2s}^{CGTF}(\xi=1) = \sum_{i=1}^{L} d_{i2s}\, g_{1s}^{GFT}(\alpha_{i,2sp})$$

$$\varphi_{2p}^{CGTF}(\xi=1) = \sum_{i=1}^{L} d_{i2p}\, g_{2p}^{GTF}(\alpha_{i,2sp})$$

Направленность валентностей и гибридиз. АО

Концепция гибридизации.

sp-гибридизация



$$\varphi_{di}^{(1)} = a_1 S + b_1 \overset{(\rightarrow)}{p_x}$$

$$\varphi_{di}^{(2)} = a_2 S + b_2 \overset{(\rightarrow)}{p_x}$$

Условия: 1) $\int |\varphi_{di}^{(1)}|^2 d\tau = 1$; 2) $\int |\varphi_{di}^{(2)}|^2 d\tau = 1$.

3) $\int \varphi_{di}^{(1)} \varphi_{di}^{(2)} d\tau = 0$

$$\int (a_i S + b_i \overset{(\rightarrow)}{p_x})^2 d\tau = a_i^2 \int S^2 d\tau + b_i^2 \int \overset{(\rightarrow)}{p_x}{}^2 d\tau + 2a_i b_i \underbrace{\int S p_x d\tau}_{0}$$

Т.о. $\begin{cases} a_1^2 + b_1^2 = 1 \\ a_2^2 + b_2^2 = 1 \end{cases}$

$$\int \varphi_{di}^{(1)}\varphi_{di}^{(2)}\,d\tau = 0 = a_1a_2\int s^2 d\tau + a_2b_1\underbrace{\int s p_x d\tau}_{0} + a_1b_2\underbrace{\int s p_x d\tau}_{0} + b_1b_2\int p_x^2 d\tau$$

Т.о. $a_1a_2 + b_1b_2 = 0$

4) Поскольку связи эквивалентны, то электронное распределение одинаково, тогда:

$|a_1| = |a_2|$ и $|b_1| = |b_2|$

Итого:
$$\begin{cases} a_1^2 + b_1^2 = 1 \\ a_2^2 + b_2^2 = 1 \\ a_1a_2 + b_1b_2 = 0 \\ |a_1| = |a_2| \\ |b_1| = |b_2| \end{cases}$$

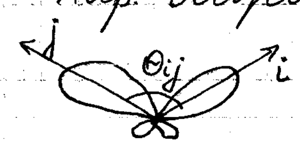
Отсюда получаем:

$$\varphi_{di}^{(\rightarrow)(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \qquad \varphi_{di}^{(\rightarrow)(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

Так устроена т.н. линейная гибридизация.

Гибридная орбита в общем виде:

$\varphi_i^{(\rightarrow)h} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda_i^2}}(s + \lambda_i \overset{(\rightarrow)}{p_i})$; λ_i - пар. гибрид.



$$\varphi_j^{(\rightarrow)h} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda_j^2}}(s + \lambda_j \overset{(\rightarrow)}{p_j})$$

Представляя $\overset{(\rightarrow)}{p_i}$ как вектор:

$\int \overset{(\rightarrow)}{p_i}\overset{(\rightarrow)}{p_j}\,d\tau = \cos\theta_{ij}$ (т.к. $\overset{(\rightarrow)}{p_i}$ и $\overset{(\rightarrow)}{p_j}$ норм.)

Из условия ортогональности φ_i и φ_j:

$$\int (s + \lambda_i \overset{(\rightarrow)}{p_i})(s + \lambda_j \overset{(\rightarrow)}{p_j})\,d\tau = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \lambda_i \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} s\overset{(\rightarrow)}{p_i} d\tau}_{0} + \lambda_j \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} s\overset{(\rightarrow)}{p_j} d\tau}_{0} +$$

$$+ \lambda_i\lambda_j \int_{-\infty}^{+\infty} \overset{(\rightarrow)}{p_i}\overset{(\rightarrow)}{p_j}\,d\tau = 1 + \lambda_i\lambda_j\cos\theta_{ij}$$

Если гибридные орбиты эквивалентны, это означает, что $\lambda_i = \lambda_j$, а тогда

$$1 + \lambda_i^2\cos\theta_{ij} = 0 \Rightarrow \cos\theta_{ij} < 0 \Rightarrow \theta_{ij} > 90°$$