

## Глава 16

# Свойства молекул

Займемся рассмотрением новых объектов микромира, которыми являются молекулы. В отличие от атомов молекулы состоят из нескольких тяжелых центров окруженных электронным облаком. Свойства этих электронов различны. Электроны, которые принадлежат внутренним оболочкам атомов, почти не отличаются от таких у свободных атомов. В свою очередь электроны, принадлежащие внешним оболочкам (валентные электроны), как раз и определяют химические свойства элементов и сильно отличаются от внешних электронов у свободных атомов.

### 16.1 Адиабатическое приближение. Электронные, вращательные и колебательные возбуждения в молекулах

Наличие нескольких тяжелых центров у молекул многое упрощает при анализе их свойств. Ввиду огромной разности масс у электрона и ядер последние можно считать квазинеподвижными и рассматривать поведение электронов в поле нескольких неподвижных заряженных центров. Такое приближение называют *адиабатическим*.

В рамках адиабатического приближения можно говорить о свойствах молекул, связанных с их вращением как целого. С другой стороны, рассматривая электроны окружающие ядра как облако образующее потенциал удерживающий ядра, можно говорить о колеба-

ниях ядер в молекуле.

В результате имеют место три типа возбуждений в молекулах. Первый, *электронный*, связан с возбуждением электронного облака в поле неподвижных ядер. Второй, *вращательный*, возникает при вращении молекулы как целого. И третий, *колебательный*, происходит при колебаниях ядер в удерживающем потенциале.

Далее ограничимся только рассмотрением двухатомных молекул.

Опыт и расчет показывают, что энергии возбуждения электронных, колебательных и вращательных мод в молекулах сильно отличаются друг от друга

$$E_{\text{эл.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{вр.}}. \quad (16.1)$$

В соответствии с этим имеются три типа спектров, которые являются результатом трех различных типов переходов:

1. переходов между вращательными уровнями, разность уровней порядка  $10^{-3}$  эВ;
2. колебательных переходов с разностью уровней порядка  $10^{-1}$  эВ;
3. переходов между разными уровнями электронов (энергия возбуждения порядка 1—10 эВ).

По порядку величины соответствующие энергии возбуждений соотносятся как

$$E_{\text{эл.}} : E_{\text{кол.}} : E_{\text{вр.}} = 1 : \sqrt{\frac{M_e}{M_{\text{я.}}}} : \frac{M_e}{M_{\text{я.}}}, \quad (16.2)$$

где  $M_e$  и  $M_{\text{я.}}$  — массы электрона и ядра.

Наиболее сложным является третий тип переходов. При таких переходах резко изменяется потенциал удерживающий ядра, а значит и происходит сильная перестройка колебательных и вращательных подуровней.

## 16.2 Вращательный спектр

Рассмотрим молекулу, состоящую из двух атомов с массами  $M$  и  $m$ , которые жестко связаны друг с другом (Рис. 16.1). Будем считать,

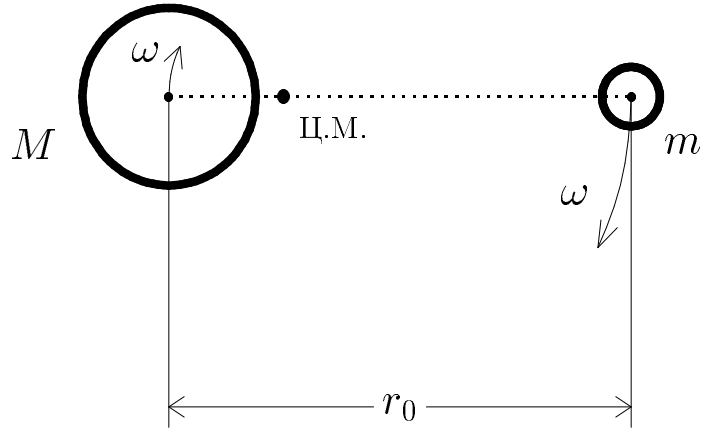


Рис. 16.1: Двухатомная молекула с массами ядер  $M$  и  $m$  вращается с угловой скоростью  $\omega$  относительно центра масс системы (ЦМ).

что ЦМ молекулы неподвижен и молекула вращается с угловой скоростью  $\omega$  относительно него. В классическом случае вращательная энергия такой молекулы есть

$$E_{\text{вр.}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{\vec{L}^2}{2I}, \quad (16.3)$$

где  $I = \mu r_0^2$  — момент инерции молекулы ( $\mu$  — ее приведенная масса), а  $\vec{L}$  — момент количества движения.

В квантовом случае момент количества движения квантуется и принимает значения

$$\vec{L}^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (16.4)$$

Тогда вращательную энергию можна записать в виде

$$E_{\text{вр.}} = \hbar B J(J+1), \quad B = \frac{\hbar}{2I}, \quad (16.5)$$

где  $B$  называют *постоянной вращения*.

Как и при переходах в атомах вращательная энергия молекулы меняется только скачками излучая или поглощая по одному кванту с частотой

$$\omega_{\text{вр.}} = \frac{E_{\text{вр.}}(J_1) - E_{\text{вр.}}(J_2)}{\hbar}. \quad (16.6)$$

Как и для атомов здесь справедливы правила отбора

$$\Delta J = \pm 1. \quad (16.7)$$

В итоге имеем следующие частоты переходов

$$\omega_J^{\text{вр.}} = \frac{E_{\text{вр.}}(J+1) - E_{\text{вр.}}(J)}{\hbar} = 2(J+1)B, \quad (16.8)$$

т.е. вращательный спектр молекулы состоит из эквидистантных линий.

Эксперимент это хорошо подтверждает показывая, что для многих молекул спектр в далекой инфракрасной области состоит из равноудаленных полос. Измеряя расстояние между полосами легко найти вращательную постоянную, а значит и расстояние  $r_0$  между ядрами в молекуле. Так для молекулы HCl оно оказывается равным  $1,29 \cdot 10^{-8}$  см.

Строго говоря расстояние между ядрами  $r_0$  зависит от действия центробежных сил и возрастает с увеличением  $J$ :

$$r_0^2 \rightarrow r_0^2[1 + aJ(J+1)], \quad (16.9)$$

что приводит к изменению вращательной энергии

$$E_J = \hbar B J(J+1)[1 - aJ(J+1)]. \quad (16.10)$$

Однако как правило эта поправка невелика и во многих задачах её можно пренебречь.

### 16.3 Колебательный спектр

Потенциальная энергия ядер  $V(r)$  в двухатомной молекуле имеет вид, изображенный на Рис. 16.2. В точке  $r = r_0$  она имеет минимум, что соответствует положению равновесия в классическом пределе. Ограничиваясь малыми колебаниями относительно этой точки потенциал можно разложить в ряд по отклонениям  $|r - r_0|$ :

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}\kappa(r - r_0)^2 + \dots, \quad (16.11)$$

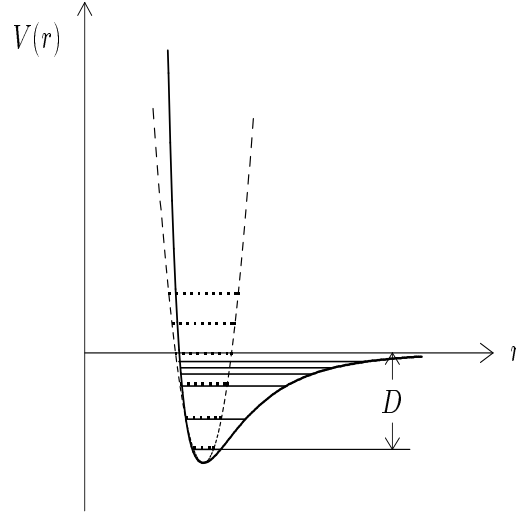


Рис. 16.2: Потенциал для двухатомной молекулы.

где  $\kappa = \left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{r=r_0}$  — коэффициент жесткости гармонического осциллятора. Получающийся в таком приближении потенциал изображен на рисунке пунктирной линией.

Соответственно спектр колебательных уровней будет

$$E_{\text{кол.}} = V(r_0) + \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (16.12)$$

где  $\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ , а  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  — целое число. На Рис. 16.2 эти уровни обозначены точечными линиями.

Величина  $D = |E_{\text{кол.}}(\nu = 0)|$  представляет ни что иное как энергию диссоциации молекулы. Отметим, что из-за нулевых квантовых колебаний энергия диссоциации оказывается несколько меньше, чем абсолютное значение межатомного потенциала в точке его минимума.

Очевидно, что использованное приближение может быть оправдано только для нижайших уровней. В реальном спектре следует учитывать более высокие члены разложения в (16.11), которые приводят к ангармоническим колебаниям. В результате возникает поправка к

колебательному спектру молекулы

$$E_{\text{кол.}} = V(r_0) + \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (16.13)$$

где  $x$  называется *константой ангармонизма*. Вследствии учета ангармонизма спектр смещается вниз и начинает сгущаться переходя в непрерывный (указаны горизонтальными линиями на Рис. 16.2).

Для чисто гармонических колебаний имеют место следующие правила отбора

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (16.14)$$

В случае ангармонических колебаний правила отбора изменяются

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16.15)$$

## 16.4 Вращательно–колебательный спектр

Мы уже говорили, что энергии вращательных возбуждений на несколько порядков меньше колебательных. Это значит, что вращательная мода не может существенно повлиять на колебательный спектр и происходит наложение вращательного спектра на колебательные линии. Поэтому спектр имеет линейно–полосатый вид.

Вследствии колебательных возбуждений меняется среднее расстояние между атомами молекулы и, следовательно, меняется момент инерции последней. В результате постоянная вращения начинает зависеть от  $\nu$  и вращательно–колебательный спектр имеет вид

$$E_{\text{вр.-кол.}} = V(r_0) + \hbar \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right] + \hbar B_\nu J(J+1), \quad (16.16)$$

где  $B_\nu = B - \alpha \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$ .

## 16.5 Комбинационное рассеяние

Изучение рассеяния света на молекулах показало, что в рассеянном свете помимо основной частоты, которая совпадает с частотой падающего света  $\omega_0$ , появляются дополнительные линии. Это явление

было названо *комбинационным рассеянием света*. Оно было открыто в 1928 г. советскими учеными Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом на кристаллах и Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном на жидкостях. Часто это явление также называют *эффектом Рамана*.

Для наблюдения комбинационного рассеяния света мощный пучок света (для получения последнего используются ртутные лампы или лазерные лучи) направляется на изучаемый кристалл или жидкость, а рассеянный свет фокусируется и затем фиксируется с помощью спектрального прибора.

Оказалось, что по абсолютному значению изменение частоты как правило совпадает с частотой колебательной моды

$$\omega_{\text{комб.}} = \omega_0 \pm \omega_{\text{кол.}} \quad (16.17)$$

Это показывает, что смещение частоты света связано с переходами между различными колебательными уровнями в молекуле. Линии с частотами  $\omega_{\text{комб.}} < \omega_0$  называют *стоксовскими*, а с  $\omega_{\text{комб.}} > \omega_0$  — *антистоксовскими*.

Измеряя частоты линий комбинационного рассеяния света можно определить частоты колебательного спектра молекул. Аналогичное явление имеет место и для вращательного спектра.

Комбинационное рассеяние света представляет результат двух квантовых переходов (см. Рис. 16.3). Сначала, вследствие взаимодействия электромагнитной волны падающего света с электронным облаком молекулы, происходит поглощение энергии  $\hbar\omega_0$ . При этом молекула, находящаяся в одном из колебательных состояний  $\nu_0$  или  $\nu_1$ , перейдет в электронное состояние  $\nu_e$ . Затем происходит второй квантовый переход — из состояния  $\nu_e$  в одно из колебательных состояний  $\nu_0$  или  $\nu_1$ . Если этот переход происходит в первоначальное состояние (см., например, левую схему на Рис. 16.3), то частота рассеянного света будет совпадать с частотой падающего света  $\omega_{\text{рас.}} = \omega_0$ . Если переходы происходят по правой схеме на Рис. 16.3, то  $\nu_1 = \nu_0 + 1$ . Разница частот рассеянного и падающего фотонов легко находится на основании формулы (16.13):  $\Delta\omega = -\omega_{\text{кол.}}$ . Таким образом образуется стоксовская частота. В случае нижней схемы образуется антистоксовская частота  $\Delta\omega = +\omega_{\text{кол.}}$ .

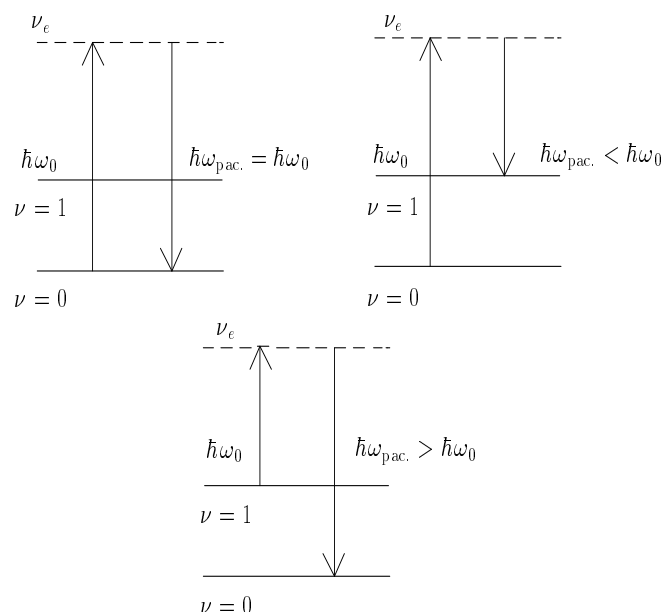


Рис. 16.3: Комбинационное рассеяние света. Левый верхний рисунок показывает схему перехода без изменения частоты, правый верхний — схему стоксовского и нижний — антистоксовского переходов.

## 16.6 Квантовая теория химических связей

### 16.6.1 Основные свойства химических связей

Мы уже говорили, что химические свойства элементов обусловлены в основном электронами из внешних оболочек. Действительно их характерная энергия связи порядка нескольких электронвольт, что по порядку величины сравнимо с энергией диссоциации молекул. В свою очередь энергия связи для внутренних электронов растет по закону близкому к  $Z^2 \times 10$  эВ и, следовательно, достигает величины  $10^3$ — $10^4$  эВ для тяжелых элементов.

Типы химических связей, объединяющих атомы в молекулы, разнообразны. Однако они обладают рядом общих свойств, которые необъяснимы с точки зрения классической физики. Кратко перечислим их.

1. Если атомы находятся на “больших” расстояниях  $r > r_{\text{эф.}}$ , то



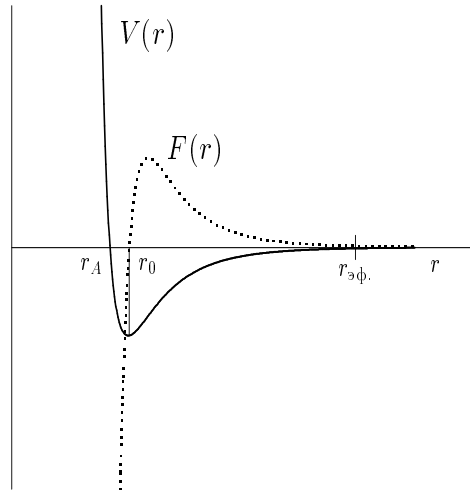


Рис. 16.4: Потенциал  $V(r)$  и сила взаимодействия  $F(r)$  между атомами в молекуле.

они практически не взаимодействуют друг с другом. При сближении атомов до расстояний порядка размера атома возникают силы притяжения, однако когда расстояние достигает некоторой точки  $r_0$  силы притяжения уравниваются силами отталкивания (см. Рис. 16.4). Потенциал в этой точке достигает минимума. При дальнейшем сближении атомов между ними имеет место отталкивание и в некоторой точке  $r = r_A$  потенциал становится положительным.

2. Каждый атом способен взаимодействовать с ограниченным числом других атомов. Это свойство называют свойством *насыщения химических связей*.
3. Химические связи не являются изотропными и осуществляются в фиксированных направлениях (*направленность химических связей*).

Последовательное объяснение этих и ряда других свойств химических связей удастся дать только в рамках квантовой теории.

## 16.6.2 Основные типы химических связей

Теперь рассмотрим основные типы химических связей.

### 1. Ионная связь

Простейший тип связи имеет место, когда у взаимодействующих атомов возникают противоположные заряды. Такой тип связи называют *гетерополярным* или *ионным*. Атомы вступившие в гетерополярную связь называют *ионами*. Ионная связь характерна для молекул, объединяющих металлы с наиболее типичными неметаллами. Примером может служить молекула поваренной соли NaCl.

Для того, чтобы отщепить от атома Na его одиннадцатый электрон, который находится на внешней орбите, необходима энергия 5,1 эВ. В свою очередь, при присоединении 18-го электрона к атому Cl выделяется энергия 3,8 эВ. В результате перемещения электрона от атома натрия к атому хлора образуются два иона — положительно заряженный  $\text{Na}^+$  и отрицательно заряженный  $\text{Cl}^-$ , между которыми возникнет электростатическое притяжение. Это притяжение имеет минимум при определенном расстоянии между ионами, причем энергия притяжения оказывается больше энергии, израсходованной на перемещение электрона от одного атома к другому  $5,1 - 3,8 = 1,3$  эВ.

### 2. Ковалентная связь

Рассмотрим другой тип связи, который, в частности, возникает при образовании молекулы, состоящей из одинаковых атомов, например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Этот тип связи называют *ковалентным* или *гомеополярным*.

Природа ковалентной связи имеет чисто квантовомеханический характер. В качестве примера рассмотрим простейшую систему — молекулу водорода  $\text{H}_2$ . Соответствующий расчет был впервые проделан В. Гайтлером и Ф. Лондоном (1927 г.) и явился важным этапом в развитии квантовой механики.

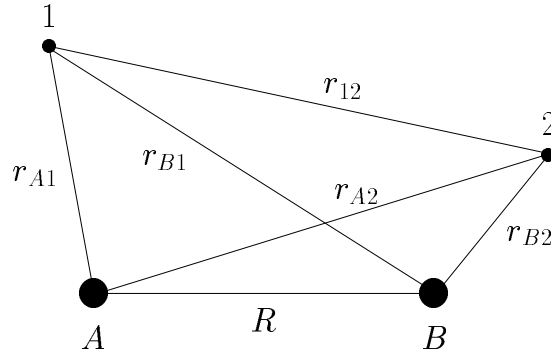


Рис. 16.5: Молекула водорода.

Молекула  $\text{H}_2$  (Рис. 16.5) состоит из двух протонов,  $A$  и  $B$ , и двух электронов, 1 и 2. Тогда гамильтониан молекулы будет

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & -\frac{\hbar^2}{2M_e} (\Delta^{(1)} + \Delta^{(2)}) - \\ & -q_0^2 \left[ \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right], \end{aligned} \quad (16.18)$$

где  $\Delta^{(1)} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_1^2}$  и  $\Delta^{(2)} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_2^2}$ . Остальные обозначения очевидны из Рис. 16.5.

Ввиду того, что масса ядер  $M$  приблизительно в 2000 раз больше массы электрона, расчет можно произвести в адиабатическом приближении. С этой целью вычислим среднее значение гамильтониана (16.18) по электронным волновым функциям при фиксированном значении  $R$ :

$$E(R) = \langle \hat{H}_0 \rangle. \quad (16.19)$$

Допустим, что электрон в каждом из атомов находится в  $1s$  состоянии. Тогда величина

$$\Delta E(R) = E(R) - 2E_{1s} \quad (16.20)$$

имеет смысл потенциальной энергии взаимодействия между атомами в молекуле  $\text{H}_2$ . Здесь  $E_{1s}$  — энергия свободного атома водорода в состоянии  $1s$ .

При расчете величины  $E(R)$  необходимо учитывать принцип Паули для электронов. Подобно тому, как это было для орто- и парагелия, пространственная часть волновой функции  $\Phi(1, 2)$  должна иметь симметрию относительно перестановки электронов противоположную симметрии спиновой волновой функции  $\chi(1, 2)$ :

$$\begin{aligned}\Psi_{\uparrow\uparrow} &= \chi_S(1, 2)\Phi_A(1, 2) \quad (\text{триплет}), \\ \Psi_{\uparrow\downarrow} &= \chi_A(1, 2)\Phi_S(1, 2) \quad (\text{синглет}).\end{aligned}\tag{16.21}$$

Первое состояние имеет полный момент  $J = S = 1$ , а второе —  $J = S = 0$ . Волновые функции  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  могут быть записаны следующим образом через одноэлектронные функции  $\varphi_A(1)$ ,  $\varphi_B(2)$  и  $\varphi_A(2)$ ,  $\varphi_B(1)$ :

$$\begin{aligned}\Phi_S &= N_S[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)], \\ \Phi_A &= N_A[\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_B(1)\varphi_A(2)].\end{aligned}\tag{16.22}$$

В (16.22)  $N_S$  и  $N_A$  — нормировочные коэффициенты получаемые из условия

$$\int d^3r_{A1}d^3r_{B2}|\Phi_{A,S}|^2 = 1.\tag{16.23}$$

Волновые функции  $\varphi_A(2)$ ,  $\varphi_B(1)$  представляют волновые функции атомов водорода  $A$  и  $B$ , где электроны 1 и 2 поменялись местами, т.е. получаются из  $\varphi_A(1)$ ,  $\varphi_B(2)$  заменой  $r_{A1} \rightarrow r_{A2}$  и  $r_{B2} \rightarrow r_{B1}$ , соответственно. Используя результаты расчета для свободного атома водорода эти волновые функции можно записать в виде

$$\begin{aligned}\varphi_A(1) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_{A1}/a_0), \\ \varphi_A(2) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_{A2}/a_0), \\ \varphi_B(2) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_{B2}/a_0), \\ \varphi_B(1) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_{B1}/a_0),\end{aligned}\tag{16.24}$$

где  $a_0$  — боровский радиус. Теперь полную энергию  $E(R)$  в синглетном и триплетном состояниях можно получить как средние значения

$$\begin{aligned}E^{\uparrow\uparrow}(R) &= \int d^3r_{A1}d^3r_{B2}\Phi_A^*\hat{H}_0\Phi_A = N_A^2(Q + A), \\ E^{\uparrow\downarrow}(R) &= \int d^3r_{A1}d^3r_{B2}\Phi_S^*\hat{H}_0\Phi_S = N_S^2(Q - A).\end{aligned}\tag{16.25}$$

Первый член в правой части выражения (16.25),  $Q$ , называют *интегралом кулоновского взаимодействия*. Он равен

$$Q = \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} \varphi_A(1)^2 \varphi_B(2)^2 \left\{ \frac{q_0^2}{r_{12}} - \frac{q_0^2}{r_{A2}} - \frac{q_0^2}{r_{B2}} + \frac{q_0^2}{R} \right\}. \quad (16.26)$$

Его физический смысл прост: первое слагаемое в (16.26) есть среднее значение кулоновской энергии взаимодействия между электронами по плотности электронного облака двух невзаимодействующих атомов. Второе слагаемое  $-\int d^3r_{A1} \varphi_A(1)^2 \frac{q_0^2}{r_{B2}}$  представляет среднее значение кулоновской энергии взаимодействия второго электрона с ядром первого атома. Третье слагаемое — то же, что и второе, только для первого электрона и второго атома. Четвертое слагаемое очевидно равно  $\frac{q_0^2}{R}$  и является ни чем иным, как кулоновским взаимодействием между ядрами атомов.

Второй член в в правой части выражения (16.25)

$$A = \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} \varphi_A(1) \varphi_B(1) \varphi_A(2) \varphi_B(2) \times \\ \times \left\{ \frac{q_0^2}{r_{12}} - \frac{q_0^2}{r_{A2}} - \frac{q_0^2}{r_{B2}} + \frac{q_0^2}{R} \right\} \quad (16.27)$$

не имеет столь простой интерпретации и носит чисто квантовый характер. Его наличие есть прямое следствие принципа Паули. Энергию (16.27) принято называть *обменной энергией*.

Наличие обменной энергии в выражении для энергии связи является решающим для существования связанного состояния. Действительно для этого необходимо, чтобы энергия связи была отрицательна. Как кулоновская энергия  $A(R)$ , так и обменная энергия  $Q(R)$ , оказываются положительно определенными интегралами. Поэтому между атомами водорода находящимися в триплетном состоянии всегда имеет место отталкивание. В синглетном спиновом состоянии обменная энергия входит со знаком минус. Следовательно, только в синглетном спиновом состоянии может быть область значений межъядерных расстояний  $R$ , где энергия взаимодействия отрицательна. Очевидно, что если обменная энергия равна нулю, то связанного состояния молекулы получить невозможно.

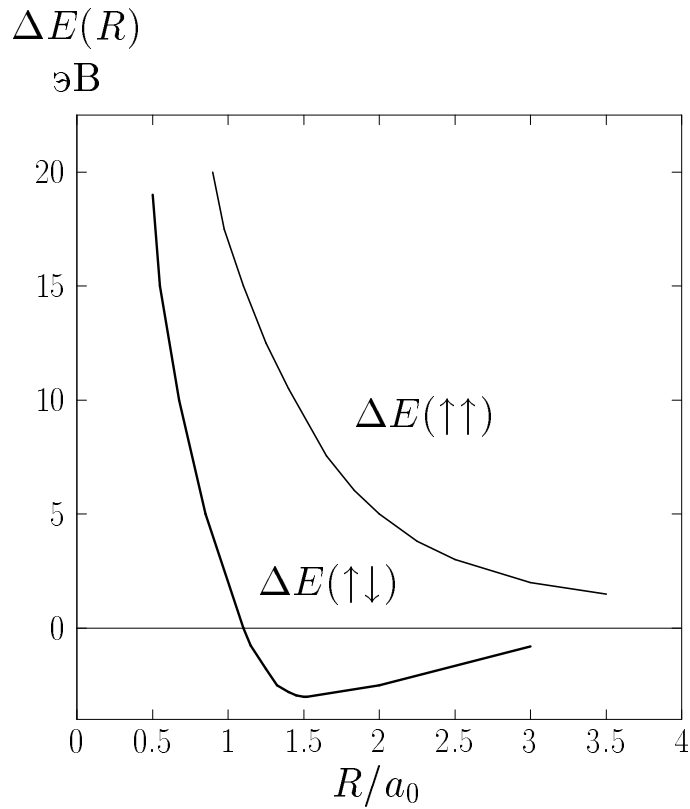


Рис. 16.6: Качественное поведение потенциала молекулы водорода  $\text{H}_2$  в синглетном и триплетном состояниях.

Зависимость энергии взаимодействия между атомами  $\Delta E(R)$  от расстояния  $R$  для синглетного и триплетного состояний изображена на Рис. 16.6.

Качественно эта теория правильно описывает характер взаимодействия между атомами в молекуле  $\text{H}_2$ . Однако количественное описание не достаточно хорошее. Так расчет приводит к минимуму энергии синглетного состояния при  $R_{\text{мин.}} = 1,51a_0 = 0,80\text{\AA}$ , в то время как его экспериментальное значение полученное на основе спектроскопического анализа оказывается равным  $R_{\text{мин.}} = 0,7395\text{\AA}$ . Это расхождение связано с тем, что реальные одночастичные электронные волновые функции (16.24) в молекуле сильно отличаются от электронных волновых функций для свободных атомов. Расчеты с использованием более сложных волновых функций (которые осуществляются на основе так называемого вариационного метода Ритца; его подробное изложение будет дано в курсе квантовой меха-

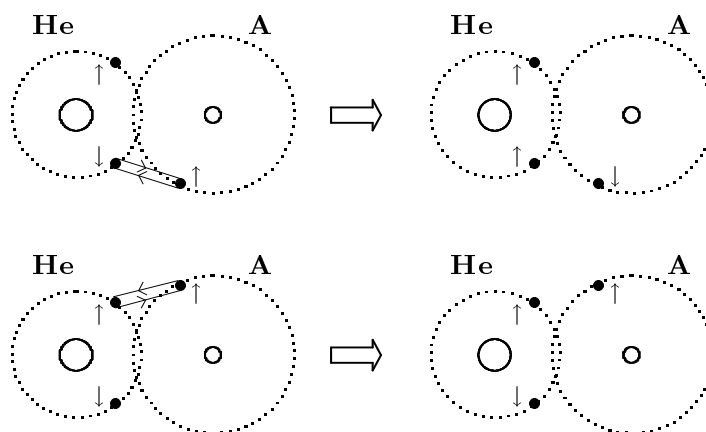


Рис. 16.7: Причина отсутствия ковалентной связи у атома гелия: в результате обмена электронов с параллельными спинами нет связанного состояния (верхний рисунок), в случае обмена электронов с антипараллельными спинами не может быть удовлетворен принцип Паули (нижний рисунок).

ники) позволяют довольно точно описать как величину  $R_{\text{мин.}}$ , так и значение энергии связи в атоме водорода.

### 16.6.3 Понятие о валентности

Изложенные выше понятия о ковалентной (гомеополярной) химической связи остаются справедливыми и для других молекул и делают более ясным анализ самого понятия валентности. В общем случае валентность есть ни что иное, как число неспаренных электронов во внешней оболочке атома, которые могут участвовать в обменах с неспаренными электронами внешних орбит других атомов. При этом, как и в молекуле водорода, спины обменивающихся электронов должны быть антипараллельными. Если в определенной комбинации атомов таковых не окажется, то соответствующая молекула образовываться не может. Например, этого не может быть у инертных газов. Покажем это примере взаимодействия между атомом гелия He и какого-нибудь другого атома A.

В случае, когда расстояние между атомами достаточно мало между ними возникает обменное взаимодействие. В атоме гелия име-

ются два электрона на одном энергетическом уровне  $1s$ , которые, в силу принципа Паули, имеют противоположно направленные спины. Если атомы обмениваются электронами с параллельными спинами, то, как и в случае молекулы водорода  $H_2$ , вклад обменной энергии положителен и между атомами возникает отталкивание (Рис. 16.7, верхний). Обмен же электронами с антипараллельными спинами невозможен (Рис. 16.7, нижний), т.к. в этом случае на один энергетический уровень атома He попадают два электрона с параллельными спинами, что явно противоречит принципу Паули. Таким образом атом гелия не может вступить в химическую связь с другими атомами и следовательно его валентность равна нулю.

Аналогичным образом получаем, что у всех других атомов с полностью заполненными электронными оболочками (инертные газы) валентность равна нулю.

Теперь рассмотрим причину насыщения химических связей. Сделаем это на конкретном примере: покажем, что три атома водорода не могут образовать связанного состояния, т.е. молекула  $H_3$  не существует. Действительно, как мы установили, в молекуле воды  $H_2$  спины электронов антипараллельны. Если теперь попытаться присоединить еще один атом водорода к этой молекуле, то при обмене электронов с параллельными спинами возникает отталкивание. При обмене же электронов с антипараллельными спинами в молекуле  $H_2$  окажется два электрона с параллельными спинами и она не будет стабильной.

Обсудим еще проблему направленности химических связей. В 1861 г. русский химик А.М. Бутлеров установил понятие структуры молекулы, согласно которому атомы в молекуле имеют строго определенное взаиморасположение. Например, в молекуле воды  $H_2O$  атомы расположены по вершинам равнобедренного треугольника, а в молекуле углекислого газа  $CO_2$  они выстроены вдоль прямой.

Оказывается это явление тесно связано с тем, какой орбитальный момент  $L$  имеет электрон. Действительно, если  $L = 0$ , то волновая функция такого электрона пропорциональна  $Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$  и следовательно вероятность распределения электрона являет-



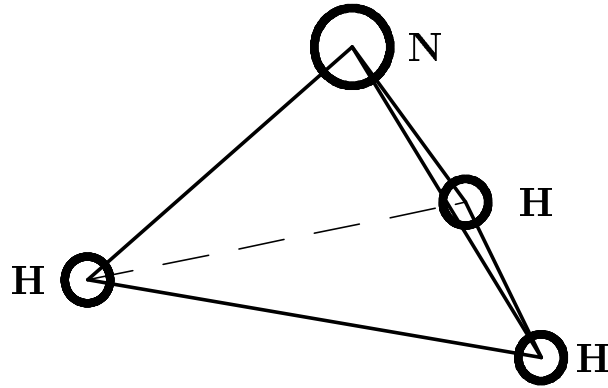


Рис. 16.8: Структура молекула аммиака.

ся сферически-симметричной. Совсем иная картина имеет место при  $L = 1$ . В этом случае

$$Y_{10} \sim \frac{z}{r}, \quad Y_{11} + Y_{1-1} \sim \frac{x}{r}, \quad Y_{11} - Y_{1-1} \sim \frac{y}{r}. \quad (16.28)$$

Отсюда заключаем, что волновая функция в состоянии с  $L = 1$  ориентируется вдоль той или иной оси в зависимости от магнитного квантового числа  $M$ . Таким образом обмен электроном с образованием химической связи более вероятен в этих направлениях.

Применим это к ряду конкретных примеров.

### 1. Молекула аммиака.

Эта молекула состоит из атома азота N и трех атомов водорода:  $\text{NH}_3$ . В свою очередь атом азота имеет  $Z = 7$  и его 7 электронов распределены по двум оболочкам — два электрона на первой (полностью заполненной) оболочке  $1s$  и пять на второй (незаполненной) оболочке. При этом на второй оболочке имеются два электрона на полностью заполненной подоболочке  $2s$ , которые не участвуют в химических связях. Оставшиеся три валентных электрона находятся в подоболочке  $2p$  и, согласно (16.28), ориентированы вдоль трех осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Соответственно химические связи этого атома направлены

вдоль этих осей. Действительно опыт показывает, что молекула аммиака имеет структуру изображенную на Рис. 16.8. Правда углы в вершине оказываются равными приблизительно  $107^\circ$ , что несколько больше, чем прямые углы. Это находит простое объяснение. В приведенных выше чисто качественных рассуждениях мы пренебрегли отталкиванием между ядрами водорода. Очевидно, что его учет приведет к увеличению углов в вершине.

Отметим, что если внешнее электрическое поле отсутствует, то имеются два равноценных расположения атома азота относительно плоскости, в которой находятся ядра водорода. В одной из них азот находится выше этой плоскости, в другой — ниже. Однако при включении внешнего электрического поля ситуация меняется. Дело в том, что из-за несимметричной структуры молекулы аммиака последняя обладает ненулевым дипольным моментом

$$\vec{d} = \sum_i q_i \vec{r}_i, \quad (16.29)$$

где  $q_i$  — заряды ядер и электронов, а  $\vec{r}_i$  — их радиус-векторы; линия означает среднее значение соответствующего произведения.

Взаимодействуя с внешним электрическим полем дипольный момент приводит к расщеплению этих двух вырожденных состояний. В результате возникает возможность квантовомеханических переходов между этими состояниями, которые используются в молекулярных генераторах СВЧ. Впервые молекулярный генератор был создан в 1954 г. советскими физиками Н.Г. Басовым и А.М. Прохоровым и независимо от них американскими учеными Ч. Таунсом, Дж. Гордоном и Х. Цайгером.

## 2. Молекула воды.

Кислород имеет порядковый номер 8 в таблице Менделеева. Его 6 электронов внешней оболочки расположены по подоболочкам  $2s$  (2 электрона) и  $2p$  (4 электрона). Первые спарены и поэтому химически неактивны. Среди четырех электронов  $2p$  подоболочки два тоже спарены. В результате в химических реакциях могут участвовать только два электрона ориентированные под углом  $90^\circ$ . Таким образом

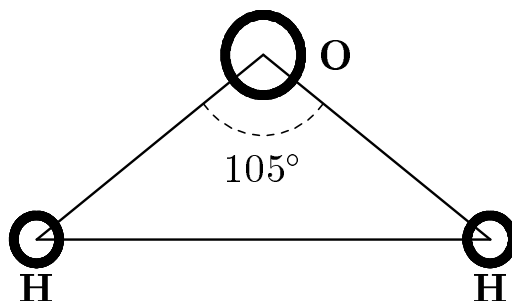


Рис. 16.9: Структура молекула воды.

молекула воды имеет вид равнобедренного треугольника (Рис. 16.9). Как и в случае молекулы аммиака из-за дополнительного отталкивания между ядрами водорода угол в верхней вершине несколько больше прямого угла.

При замене атома кислорода аналогичным атомом из 3-го и 4-го периодов размеры молекул увеличиваются и отталкивание водородных ядер уменьшается, что приводит к приближению угла к “идеальному” значению  $90^\circ$ .

# Литература

## Основная литература

1. М.У. Белый и Б.А. Охрименко, Атомная физика. К.: “Вища школа”, 1984.
2. Берклиевский курс физики, т. IV. Э. Вихман, Квантовая физика. М.: “Наука”, 1986.
3. Макс Борн, Атомная физика. М.: “Мир”, 1970.
4. А.С. Давыдов, Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
5. И.С. Иродов, Задачи по квантовой физике. М.: “Высшая школа”, 1991.
6. А.Н. Матвеев, Атомная физика. М.: “Высшая школа”, 1989.
7. Э.В. Шпольский, Атомная физика. т. I и II. М.: “Наука”, 1974.

## Дополнительная литература

1. Дж.Д. Бьёркен и С.Д. Дрелл. Релятивистская квантовая теория, т.1. М.: “Наука”, 1978.
2. М. Джеммер, Эволюция понятий квантовой механики. М.: “Наука”, 1985.
3. В.Е. Кузьмичев, Законы и формулы физики. К.: “Наукова думка”, 1989.