

Т.12

Строение молекул

1. Взаимодействие атомов в молекуле. Ван-дер-Ваальсовы силы.
2. Ионная и ковалентная связь.
3. Расщепление энергетических уровней ϵ изолированных атомов при образовании молекул.
4. Возникновение энергетических зон при образовании кристалла.

Для детального изучения микромира физики в первую очередь приступили к решению проблемы строения атомов. Решение этой

проблемы способствовало развитию представлений о сложном электронном строении атомов и атомных спектров, объяснению периодической системы элементов, возникновению таких фундаментальных концепций, как спин электрона и принцип Паули, а также наглядно продемонстрировало сколь обширна область применения квантовой теории.

Однако окружающий нас мир построен из объектов, образованных из гигантского числа атомов, в виде твердых тел, жидкостей и газов. Нашим следующим шагом будет изучение того, как атомы взаимодействуют друг с другом, образуя молекулы, а затем и макроскопическое вещество. При переходе от микроскопических к макроскопическим явлениям мы избавимся от квантовомеханических эффектов. Действительно, квантовомеханическая природа вещества сказывается на многочисленных свойствах макрообъектов. Тот факт, что медь является хорошим проводником электричества, а кварц и тефлон - плохие проводники, обусловлен квантовым эффектом. Существование сверхпроводящих материалов, приобретающих всё большее практическое значение, также представляет собой прекрасный пример действия квантовомеханических эффектов в макром мире.

1

Молекулы - наименьшие частицы вещества, обладающие его основными химическими свойствами. Они состоят из одинаковых или различных атомов, соединенных между собой в одно целое междуатомными связями. Само существование молекул как устойчивых систем показывает, что химические связи атомов в молекулах должны быть обусловлены наличием между атомами некоторых сил взаимодействия, связывающих атомы в молекулах друг с другом. Чтобы разъединить молекулу на составляющие её атомы, необходимо совершить определенную работу. Это означает, что образование молекулы сопровождается выделением энергии. Так, например, два атома водорода в свободном состоянии обладают большей энергией, чем те же атомы, соединенные в двухатомную молекулу. Это является доказательством наличия сил, связывающих атомы в молекулах, причем энергия, выделяющаяся при образовании молекулы, является мерой тех сил взаимодействия, которые соединяют атомы в молекулах.

Для объяснения физического смысла важнейших закономерностей проявляющихся при образовании из нейтральных атомов устойчивой молекулы, ограничимся рассмотрением простейших двухатомных молекул, состоящих из одинаковых или различных атомов.

Экспериментальные факты показывают, что силы межатомного взаимодействия в молекулах возникают между внешними электронами (валентными). Об этом свидетельствуют, в первую очередь, резкое изменение оптического спектра атомов при вступлении их в химическое соединение и, наоборот, сохранение неизменным рентгеновского характеристического спектра атомов независимо от рода химических соединений.

В процессе химического взаимодействия в механизме образования химических связей принимают участие те электроны, для изменения состояния которых требуется сравнительно небольшая энергия. Ими являются внешние электроны атомов, потенциалы ионизации которых значительно меньше, чем у электронов, находящихся на внутренних застроенных слоях. Атом в целом электронейтрален. Будем считать в среднем однородным электронное облако. Это облако в среднем обладает сферической симметрией.

При сближении атомов происходит перераспределение электронных оболочек. И если у одиночного атома можно считать, что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают и $\vec{p} = e\vec{r}=0$, то при сближении их возникает индуцированный дипольный момент у каждого атома.

а) отдельные атомы $\vec{p} = 0$

(Рисунок)

б) $\uparrow\downarrow \vec{p} \neq 0$

(Рисунок)

в) $\uparrow\uparrow \vec{p} \neq 0$

(Рисунок)

Между атомами возникает диполь-дипольное взаимодействие, что приводит к образованию молекулы. Силы взаимодействия, возникающие в этом случае, получили название Ван-дер-Ваальсовых

сил. Они малы, поэтому молекулы, созданные таким образом, нестабильны. Такое соединение характерно для сжиженных газов. Нагревание газа приводит к разрыву связей и происходит переход к системе изолированных атомов.

Рассмотрим типы связей.

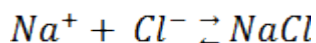
2

При определении типа связей атомов в молекуле используют принцип Франка:

если молекулы при диссоциации распадаются на ионы, то в такой молекуле между атомами существует ионная (или гетерополярная) связь;

если молекулы при диссоциации распадаются на нейтральные атомы, то в такой молекуле атомы связаны ковалентной (или гомеополярной) связью.

Типичным примером ионной связи может служить молекула NaCl (поваренной соли):



Взаимодействие ионов носит в основном кулоновский характер. Ионная связь имеет поэтому ненаправленный характер.

Na - внешний электрон, энергия ионизации 5,1 эВ.

Cl - захватывает, находящиеся вблизи него электроны и заполняет третий слой, образовав Cl^{-} . При этом освобождается энергия 3,7 эВ.

Ковалентная химическая связь образуется в результате обобществления электронов. В классической физике был известен лишь один тип сил, действующих между электронейтральными частицами - гравитационные силы. Однако эти силы оказываются слишком слабыми чтобы ими можно было объяснить взаимодействие между атомами в гомеополярной молекуле. Кроме того, ковалентная связь обладает свойством насыщения, которое выражается в наличии определенной валентности атомов. Атом водорода, например, может быть связан только с одним атомом водорода

.....

Свойство насыщения совершенно чуждо классическим силам (гравитационным, электрическим, магнитным). Свойство насыщения

существенно не классический эффект, что исключает возможность объяснения химических связей гравитационными силами.

Задача о построении (образовании) ковалентной связи может быть решена с точки зрения квантовой механики, то есть в представлении де Бройля о волновом характере квантовых частиц.

Будем, для простоты, считать, что вокруг ядра движется только один электрон. Тогда

(Рисунок)

$\omega = |\psi|^2$ - плотность вероятности.

При сближении атомов, можно предположить

(Рисунок)

В действительности, всё будет выглядеть иначе (это показывает опыт и).

(Рисунок)

Плотность электронного облака в области перекрытия волновых функций будет больше. Этот эффект получил название обменного взаимодействия.

Как описать это на языке квантовой механики?

Сноска на полях

(Рисунок)

если $l \sim 50\text{\AA}$, то $\bar{e}$ может быть обнаружен в области l 1 раз за 10^{12} лет;
если $l \sim 2\text{\AA}$ - 1 раз за 10^{-14} с, то система электронов стала общей.

3

Для описания поведения электронов запишем уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E_0\psi, \text{ где } \hat{H} - \text{оператор Гамильтона: } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r).$$

Тогда для атома А и В будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\psi_A^1 &= E_0\psi_A^1 \\ \hat{H}\psi_B^2 &= E_0\psi_B^2 \end{aligned} \right\} E_0 - \text{одинаково, поскольку состояния } \bar{e} \text{ те же.}$$

$U(r)$ описывает взаимодействие $\bar{e}$ с ядром (в изолированном атоме).

При сближении атомов нужно учесть и другие взаимодействия, то есть электрон движется в поле двух ядер, кроме того движение $1\bar{e}$ происходит в переменном поле $2\bar{e}$. Движение $1\bar{e}$ меняет характер движения $2\bar{e}$. Точно решить такую задачу нельзя. Можно считать, что $1\bar{e}$ движется в некотором, усредненном по времени, поле. Уравнение Шредингера в этом случае будет более сложным:

$$(1) \quad \hat{H}\psi = E\psi \quad (\psi - \text{в формуле } 1\bar{e})$$

Как выглядит $\hat{H}$ для этой задачи? Он должен выглядеть так, чтобы были учтены все взаимодействия (Для изолированного атома - только прямое кулоновское взаимодействие).

В новом гамильтониане $\hat{H}$ функции $U(r)$ должна включать в себя:

$$\begin{aligned} 1) \text{ взаимодействие ядер A и B } & V_{AB}(r_{AB}) = \frac{e^2}{r_{AB}} \\ 2) 1\bar{e} \rightarrow \text{с } 2\bar{e} & V_{12}(r_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}} \\ 3) A \rightarrow \text{с } 2\bar{e} & V_{A2}(r_{A2}) = -\frac{e^2}{r_{A2}} \\ 4) B \rightarrow \text{с } 1\bar{e} & V_{1B}(r_{1B}) = -\frac{e^2}{r_{1B}} \end{aligned}$$

Нас интересует поведение $\bar{e}$ в области между атомами. Из-за неразличимости электронов в этой области необходимо учесть V_{A2} . Получили уравнение, учитывающее все взаимодействия с двумя неизвестными ψ и E . Это уравнение точно не решается. Можно построить приближённое решение и каждый раз контролировать точность этого приближения. (В классической механике возникает та же ситуация при описании движения многих тел).

$\psi_A^{(1)}$, $\psi_B^{(2)}$ - волновые функции $1\bar{e}$ и $2\bar{e}$ в изолированных атомах.

! Постулируется, что результирующая в функции может быть представлена в виде:

$$\psi_I^{(1,2)} = \psi_A^{(1)} \cdot \psi_B^{(2)} \quad \text{или} \quad \psi_{II}^{(1,2)} = \psi_A^{(2)} \cdot \psi_B^{(1)};$$

ψ_I и ψ_{II} - частные решения уравнения Шредингера. Общее решение в соответствии с принципом суперпозиции может быть найдено в виде линейной комбинации этих решений, т.е.

$$\psi_c = \psi_I + \psi_{II} \quad (2) = \psi_A^1 \psi_B^2 + \psi_A^2 \psi_B^1 \quad \uparrow\uparrow$$

$$\psi_a = \psi_I - \psi_{II} \quad (3) = \psi_a^1 \psi_B^2 - \psi_A^2 \psi_B^1 \quad \uparrow\downarrow$$

В квантовой механике показано, что ψ_c соответствует $\uparrow\uparrow$, а ψ_a - $\uparrow\downarrow$. Энергии E тоже будут другими, чем в изолированном атоме. Если провести решение уравнения (1) до конца, то

$$E_{(c)} = 2E_0 + W_1(r)$$

$E_{(a)} = 2E_0 + W_2(r)$, где $W_1(r)$ и $W_2(r)$ - некоторые функции, отличающиеся друг от друга. Эти функции должны обладать свойством:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} W_1(r) = 0 \text{ и } \lim_{r \rightarrow \infty} W_2(r) = 0$$

$$W_1 = \frac{H_1 S + H_2}{1 + S^2}; \quad W_2 = \frac{H_1 S - H_2}{1 - S^2}$$

H_1, H_2, S - зависят от расстояния

$H_1 = \int \left| \psi_A^{(1)} \right|^2 V \left| \psi_B^{(2)} \right|^2 d\tau_1 d\tau_2$ - интегрирование ведется по объему,

U

занимаемому 1 и 2 $\bar{e}$ - описывает кулоновское взаимодействие между $\bar{e}$ и A и B.

$$H_2 = \int \psi_A^{(1)*} \psi_A^{(2)} \cdot V \cdot \psi_B^{(1)*} \psi_B^{(2)} d\tau_1 d\tau_2 -$$

U

описывает обменное взаимодействие

S - плотность электронного облака:

$$S = \int \psi_A^{(1)*} \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)*} \psi_B^{(2)} d\tau_1 d\tau_2$$

К каким результатам приводит этот анализ?

Покажем на рис. поведение $E_c(r)$ и E_a

(Рисунок)

Какое взаимодействие реализуется при образовании молекулы?

Пусть $\uparrow\uparrow$. Может ли в этом случае образоваться молекула?

Вычислим силу взаимодействия между атомами.

$$F = - \frac{dE}{dr}$$

Во всех точках симметричного решения $F > 0$, то есть действие силы F совпадает с направлением оси z .

Отсюда $\rightarrow$ молекула не может быть образована, если $\uparrow\uparrow$.

В случае, когда $\uparrow\downarrow$, есть некоторая область (от r_0 до ∞), в которой $F < 0$.

При $r=r_0$ $\frac{dE_a}{dr} = 0$ и $\vec{E}_a = 0$ - это равновесное расстояние между атомами в молекуле.

То есть, только для антисимметричного расположения спинов электронов реализуется ситуация, ведущая к образованию молекулы.

Мы рассмотрели случай, когда в атомах А и В только электрону. Если электронов в атоме больше, то каждый из электронов взаимодействует со всеми остальными. Каждому такому взаимодействию соответствует какое-то решение уравнения Шредингера и E . Поэтому при объединении **многоэлементных** атомов соответствующее значение энергетического уровня расщепляется на большое количество подуровней (из уравнения Шредингера получаем решения, которые описываются различными комбинациями **в ϕ .**)

(Рисунок)

r - толщина **пот.** Барьера, $r \approx 30 \text{ \AA}$ переход электрона $3S$ от атома к атому возможен 1 раз в 10^{20} лет.

(Рисунок)

$3S$ электроны обобществляются. Их называют свободными, а их совокупность - электронным газом.

Расстояние между подуровнями в зоне шириной $\sim 1+2 \text{ эВ}$ примерно равно 10^{-28} эВ то есть зоны можно считать практически непрерывными. Однако число уровней в зоне конечно.

Наибольшее влияние поле решетки оказывает на
валентные электроны атомов. Поэтому состояние этих электронов в кристалле претерпевает наибольшее изменение, а энергетические зоны, образованные из энергетических уровней этих электронов, оказываются наиболее широкими. Внутренние электроны, сильно связанные с ядром, испытывают лишь незначительное возмущение от

соседних атомов, и их энергетические уровни в кристалле остаются практически столь же узкими, как и в изолированных атомах.

Схема образования зон.

(Рисунок)

E_d - запрещенная зона

С увеличением энергии электрона в атоме ширина **разрешенных** зон увеличивается, ширина запрещенных - уменьшается.

(Рисунок)

ширина зоны ~ 1 эВ; расстояние между подуровнями $\sim 10^{-28}$ эВ.

То есть зоны можно считать практически непрерывными.

E_d - запрещенные зоны.

С увеличением энергии электрона в атоме ширина разрешенных зон увеличивается, ширина запрещенных зон уменьшается.

(Рисунок)

Аналогичная картина наблюдается у других элементов главной подгруппы второй группы таблицы Менделеева.

Несколько иначе происходит образование зон у химических элементов типа Здесь зоны возникающие из уровней S и P, перекрываясь разделяются на две зоны так, что в каждой из них содержится по 4 **составляющих** на атом:

Одно S - сост. и три P - сост. Эти зоны разделены запрещенной зоной.

(Рисунок)

E_v - валентная зона,

E_c - зона проводимости,

E_d - запрещенная зона.

Сближение атомов при образовании кристалла приводит к понижению высоты потенциального барьера и уменьшению его толщины.

Вследствие этого свободу перемещения по кристаллу получают не только валентные электроны, но и электроны, расположенные на других энергетических уровнях. Перемещение происходит путем туннельного перехода электронов сквозь барьеры, тем полнее осуществляется обобществление электронов и тем они являются более свободными.

По мере сближения изолированных атомов и образования из них **решетк**, каждый атом попадает во все возрастающее поле своих соседей, с которыми он взаимодействует. Это приводит к снятию и каждый энергетический уровень, не в изолированном атоме, расщепляется на N близко расположенных друг от друга подуровней, образующих энергетическую зону.

$(2l+1)$ - степень изолированного атома

$N(2l+1)$ - количество подуровней в энергетической зоне

S - уровень - S-зону с N подуровнями ($2N$ -)

P - уровень - P-зону с $3N$ подуровнями ($6N$ -)