

9. Квантово-механическое описание молекул и статистика частиц

Из курса школьной химии известно, что есть два вида связи между атомами в молекуле:

- Ионная (или гетерополярная) – осуществляется кулоновским электростатическим взаимодействием ионов противоположных знаков, например NaCl (Na^+Cl^-) или KBr (K^+Br^-). Электрон в этом случае в среднем локализован около одного из атомов, а связь имеет в основном электростатическую природу
- Ковалентная (или гомеополярная) – образуется парами электронов с противоположными спинами в таких молекулах, как O_2 , N_2 , CN , электроны значительную часть времени проводят в пространстве между атомами и являются «общими» для обоих ядер

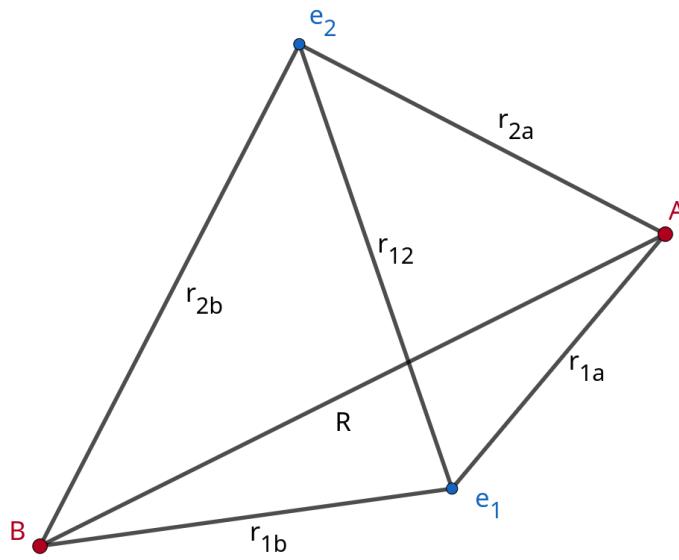
Рассмотрим подробнее, как возникает ковалентная связь на примере молекулы водорода. При сближении атомов водорода наступает перекрывание электронных областей и возникает новое состояние, которое не свойственно системе изолированных атомов

Однако на самом деле происходит перераспределение плотности вероятности, и вероятность того, что электрон находится между ядрами, близка к единице. Именно это приводит к уменьшению энергии системы: электроны экранируют кулоновское отталкивание протонов и одновременно притягиваются к обоим ядрам

Здесь принцип Паули утверждает, что в одной области не может быть электронов с теми же квантовыми числами, то есть эти два электрона, находящиеся на одном уровне, должны отличаться спином

Если спины электронов противоположны, полная волновая функция системы оказывается симметричной по пространственным координатам, и плотность вероятности между ядрами велика – связь образуется. Если же спины электронов одинаковы, пространственная часть волновой функции становится антисимметричной. В этом случае волновая функция обращается в нуль в области между ядрами, вероятность нахождения там электронов резко уменьшается, и энергетически выгодной связи не возникает

Составим уравнение Шредингера для ковалентной связи в молекуле H_2



Тут e_1 и e_2 – электроны, а A и B – протоны. Функция потенциала будет выглядеть так: $U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right)$. Здесь r_{12} – расстояние между электронами, R – расстояние между протонами, а r_{1a} – расстояние между электроном и ядром

А уравнение Шрёдингера будет выглядеть так: $\Delta_1\Psi + \Delta_2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$

Здесь волновая функция Ψ зависит от координат обоих электронов. Собственные значения энергии зависят от расстояния между ядрами R :

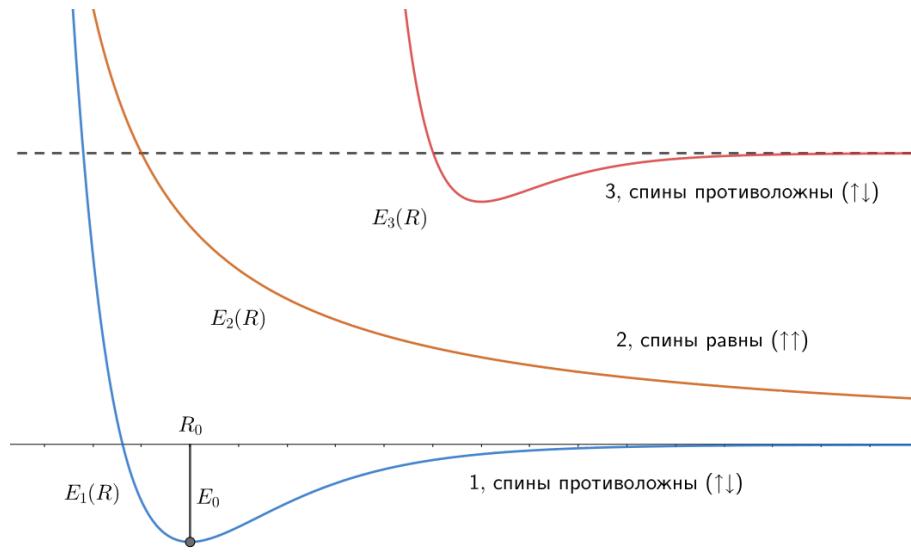


График $E(R)$ имеет минимум, соответствующий устойчивой молекуле. Глубина этого минимума определяет энергию диссоциации E_0 – энергию, которую необходимо сообщить молекуле, чтобы разорвать связь и получить два свободных атома водорода

3-ье состояние – это возбужденное состояние, в котором расстояние между ядрами больше, электроны находятся на орбиталах высоких порядков, что позволяет молекуле держаться при большем расстоянии между ядрами

В газе молекулы, помимо электронных состояний, обладают поступательным, вращательным и колебательным движением. Каждому виду движения соответствуют свои квантованные энергетические уровни. Вращательные уровни связаны с квантуемым моментом импульса молекулы, а колебательные — с квантованием движения ядер около положения равновесия. В результате каждому электронному уровню соответствует большое число близко расположенных уровней вращения и колебаний

В адиабатическом приближении волновую функцию молекулы можно представить в виде произведения трёх независимых сомножителей: $\Psi = \psi_e \cdot \psi_v \cdot \psi_r$

Электронная часть волновой функции ψ_e описывает распределение электронов в поле практически неподвижных ядер. В этой функции межъядерное расстояние R выступает как параметр, а не как динамическая переменная. Решение электронного уравнения Шрёдингера даёт собственные значения энергии $E_e(R)$, которые зависят от R и образуют потенциальную кривую взаимодействия ядер

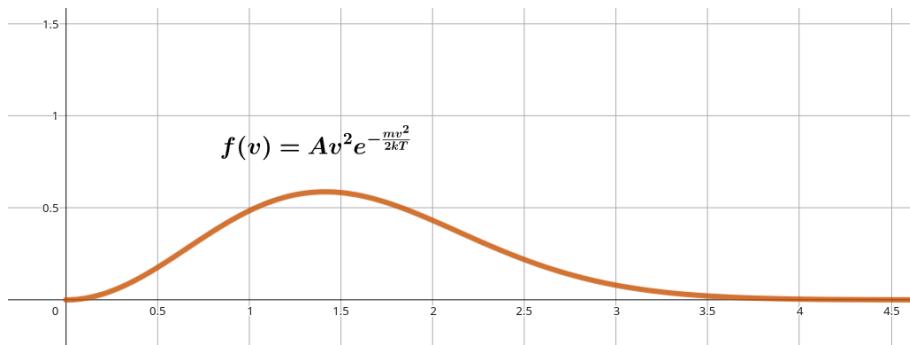
Колебательная волновая функция $\psi_v(R)$ описывает движение ядер вдоль линии связи, то есть колебания молекулы около равновесного межъядерного расстояния R_0 , соответствующего минимуму потенциальной кривой $E_e(R)$. Вблизи этого минимума потенциал можно разложить в ряд по $(R - R_0)$ и в первом приближении считать гармоническим. Тогда колебательные уровни энергии имеют вид $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$, $v = 0, 1, 2, \dots$, что соответствует квантовому гармоническому осциллятору

Вращательная волновая функция $\psi_r(\theta, \varphi)$ описывает вращение молекулы как целого вокруг центра масс. Для двухатомной молекулы эта задача эквивалентна вращению жёсткого ротора, и вращательные уровни энергии определяются выражением $E_r = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$, где I — момент инерции молекулы. Собственные функции вращательного движения выражаются через сферические гармоники

Таким образом, полная энергия молекулы в этом приближении представляется суммой электронной, колебательной и вращательной энергий: $E \approx E_e + E_v + E_r$

Переходы между этими уровнями сопровождаются поглощением или испусканием фотонов, что приводит к сложным спектрам поглощения и пропускания, например, переходы электронных энергии дают фотоны с длиной волны в ультрафиолетовом диапазоне и так далее. Анализ таких спектров позволяет определить межъядерные расстояния, моменты инерции молекул, силовые константы связей и массы ядер. Например, спектр пропускания молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ содержит характерные полосы, связанные с колебательно-вращательными переходами

Описать движение молекул газа с помощью методов классической механики представляет из себя сложной задачей из-за числа уравнений. Поэтому используются статистические методы. В XIX веке физик Максвелл создал теорию того, как распределяется скорость молекул газа:



Функция плотности распределения выглядит так: $f(v) = Av^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$, где m – масса молекулы, T – температура, k – постоянная Больцмана, а A – коэффициент нормировки

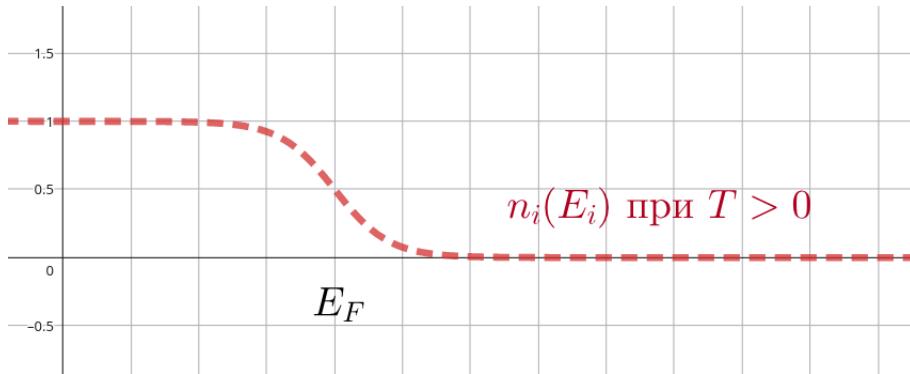
Это распределение показывает, что в газе существует наиболее вероятная скорость, а также медленные и быстрые молекулы

Другой, более общий подход предложил Больцман. Частицы подчиняются разными статистическими закономерностями в зависимости от того, целый ли его спин или полуцелый. Если при перестановке координат двух частиц выполняется $|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2$, то получаем $\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$ или $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$

То есть волновая функция частиц с целым спином симметрична (то есть первое решение) – такая статистика называется статистикой Бозе-Эйнштейна, а рассматриваемые частицы – бозоны. Для бозонов вероятность того, что при добавлении в систему нового бозона он займет i -ое состояние, пропорциональна корню из числа заполнения этого состояния $p_i \sim \sqrt{N_i}$

Если частицы имеют полуцелый спин, то она называются фермионами, функция получается антисимметричной, а статистика называется статистикой Ферми-Дирака, функция распределения для нее выглядит так: $n_i(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}$, где n_i – среднее число фермионов в системе с энергией E_i

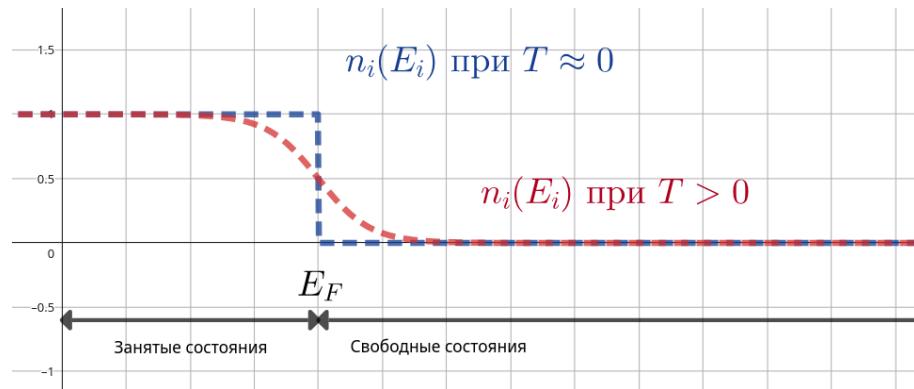
Для фермионов справедлив принцип Паули: если две частицы находятся в одинаковом состоянии, то их волновая функция не может менять знак при их перестановке. Из-за этого $0 \leq n_i \leq 1$



Важной величиной в статистической физике является химический потенциал $\mu = \frac{dE}{dN}$, который показывает, на сколько изменяется энергия системы при добавлении одной частицы. Для

ферми-газа при температуре $T \rightarrow 0$ все состояния с энергией $E < \mu$ заняты ($n_i(E) \rightarrow 1$), а состояния с $E > \mu$ свободны ($n_i(E) \rightarrow 0$)

При $T = 0$ статистика имеет такой вид:



Здесь значения разлома функции называется энергией Ферми. До нее состояния считаются занятыми (то есть вероятность найти фермион с $E < E_F$ высока), а после нее свободными (то есть новый фермион свободно может занять его)

$$\text{Энергия Ферми равна } E_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Если разделить E_F на постоянную Больцмана k , получим $T_F = \frac{E_F}{k}$ – температура Ферми. Для металлов, например, температура Ферми примерно равна $T_F = 10^6 \text{ K}$

При повышении температуры резкий переход в распределении Ферми–Дирака сглаживается: электроны вблизи уровня Ферми могут переходить на более высокие энергетические уровни за счёт тепловой энергии

Эти квантово-статистические эффекты лежат в основе работы многих современных устройств, в том числе полупроводниковых приборов и светодиодов