

Следовательно, при образовании молекулы излишек энергии должен быть отдан. Механизмы отдачи энергии различны. Мы отметим лишь два из них. Энергия, отдаваемая при образовании молекулы, может выделиться в виде фотона электромагнитного излучения. Если в момент сближения взаимодействующих атомов на расстояние $r \approx r_0$ с ними сталкивается еще какая-нибудь третья нейтральная (т. е. не реагирующая) частица M , то эта частица может воспринять и унести с собой избыток энергии и тем самым стабилизировать образовавшуюся молекулу. Такими третьими нейтральными частицами в некоторых случаях могут быть молекулы твердой стенки. Например, в водородной горелке используется реакция рекомбинации атомарного водорода в молекулы:



Атомы водорода, полученные в дуговом разряде, выдуваются из последнего на твердую поверхность, где и рекомбинируют. Энергия реакции (54.7) отдается стенке. Эта энергия ΔE составляет около $4,6 \cdot 10^5$ кдж/кмоль и разогревает поверхность до очень высоких температур, необходимых для расплавления и сварки металлов.

§ 55. Уровни энергии и спектры молекул

В образовавшейся молекуле атомные ядра не сохраняют относительной неподвижности. В силу того, что масса атомного ядра в тысячи раз превышает массу электрона, движение ядер можно рассматривать как бесконечно медленное по сравнению с движением электронов. Это позволяет считать, что при каждом данном расстоянии r между ядрами успевает установиться стационарное распределение электронной плотности — стационарная ψ -функция. Полная энергия движения и взаимодействия всей совокупности электронов U определяется взаимным расположением ядер и является функцией их расстояния: $U = U(r)$. Вся энергия системы E включает еще кинетическую энергию движущихся ядер, т. е.

$$E = \sum_i \frac{M_i V_i^2}{2} + U(r). \quad (55.1)$$

Отсюда видно, что по отношению к ядрам функцию $U(r)$ можно рассматривать как потенциальную энергию их взаимодействия. Величина

$$F = -\frac{dU}{dr} \quad (55.2)$$

будет тогда представлять силу взаимодействия между атомами, центры которых (ядра) расположены на расстоянии r друг от друга.

Молекула в целом представляет собой квантовую систему, обладающую вполне определенными дискретными уровнями энергии. Соответственно большому числу частиц, составляющих эту систему (ядра, электроны), молекула обладает большим числом степеней свободы и систематика этих уровней является весьма сложной.

Во-первых, система электронов, принадлежащих молекуле при постоянном расстоянии между ядрами, может иметь различную конфигурацию и находиться на различных энергетических уровнях. Представим себе, например, что один из соединяющихся атомов A и B первоначально (при $r = \infty$) находился в возбужденном состоянии A^* . Тогда, при сближении атомов A^* и B , конфигурация и перекрытие электронных облаков будут иными, чем при соединении невозбужденных атомов A и B , и

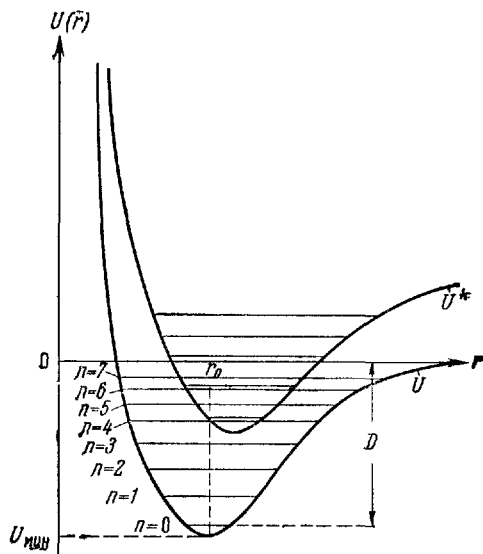


Рис 2 41

энергия электронных движений и взаимодействий $U^*(r)$ будет больше. Возможный ход кривых $U(r)$ и $U^*(r)$ изображен на рис. 2.41. Следует иметь в виду, что возбужденных электронных состояний $U^*(r)$ может быть не одно, а много.

Во-вторых, при данной электронной конфигурации полная энергия системы (55.1) зависит от характера движения ядер. Движения молекулы можно разделить на поступательное, вращательное и колебательное. В первом приближении, при малых изменениях расстояния между атомами, $|r - r_0| \ll r_0$, поступательному и вращательному движению соответствует только кинетическая форма энергии. Колебательному же движению, кроме кинетической энергии, соответствует и потенциальная энергия $U(r)$. Учитывая эти обстоятельства, можно переписать (55.1) в виде

$$E = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + U(r). \quad (55.3)$$

При достаточно большом объеме сосуда, предоставленном молекулам, поступательная энергия имеет сплошной спектр и

ее среднее значение равно $\frac{3}{2} kT$ (см. т. I, § 33), что при комнатных температурах составляет $\sim 0,04$ эв.

Энергия вращательного движения, в соответствии с результатами § 48, для пространственного ротатора имеет дискретный спектр и может принимать значения:

$$\epsilon_{\text{вр}} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2J}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (55.4)$$

Для двухатомной молекулы (Li_2) с массой атомов $M = 15 \times 1,67 \cdot 10^{-24} = 2,5 \cdot 10^{-23}$ г и расстоянием между ядрами $r_0 = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-8}$ см момент инерции порядка $J = \frac{1}{2} Mr_0^2 \approx 10^{-38}$ г·см² и ширина энергетической ступеньки порядка

$$\epsilon_1 = \frac{1 \cdot 2 \cdot \hbar^2}{2J} \approx \frac{2 \cdot 1,11 \cdot 10^{-54}}{2 \cdot 10^{-38} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \left[\frac{\text{эрг}^2 \cdot \text{сек}^2}{\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эрг} / \text{эв}} \right] \approx 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ эв.}$$

При комнатной температуре $kT \approx 3 \cdot 10^{-2}$ эв (см. т. I, § 33) и $\epsilon_1 \ll kT$, так что вращательные степени свободы возбуждены.

Наконец, потенциальная энергия колебательного движения $U(r)$ вблизи положения равновесия (см. рис. 2.41) может быть приближенно заменена параболой

$$U(r) = U(r_0) + \frac{k(r-r_0)^2}{2}. \quad (55.5)$$

При таком виде потенциальной энергии колебания молекулы можно считать гармоническими. Энергия такого гармонического осциллятора может принимать значения

$$\epsilon_{\text{кол}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0; \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (55.6)$$

где ν_0 — собственная частота данного типа колебаний. Энергетические ступеньки (55.6) колебательного движения нанесены на рис. 2.41 как для основного, так и для возбужденного электронного состояния. При $n = 0$ наинизший колебательный уровень обладает «нулевой» энергией

$$\epsilon_{\text{кол } 0} = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (55.7)$$

порядка 0,1—0,3 эв. При комнатной температуре почти все такие степени свободы вымерзают, у всех молекул $\epsilon_{\text{кол}} = \epsilon_{\text{кол } 0}$. Дальше энергетические ступеньки (55.6) идут равномерно (до тех пор, пока правильно приближение (55.5)), но по мере приближения потенциальной энергии $U(r)$ в крайнем правом положении ($r = r_{\text{макс}}$) к нулю эти ступеньки сгущаются, так как колебания перестают быть гармоническими. Благодаря наличию нулевой энергии коле-

баний (55.7) фактическая энергия диссоциации D должна иметь значение:

$$D = |U_{\text{мин}}| - \frac{1}{2} h\nu_0. \quad (55.8)$$

Испускание и поглощение фотонов молекулой обусловлено переходом молекулы с одного энергетического уровня на другой. Видимые спектры молекул ($\Delta E \approx 2 \text{ эВ}$) излучаются при переходе с возбужденного электронного уровня на нормальный. При этом может измениться и квантовое число колебательного уровня. Энергетические ступеньки колебательного движения молекул много меньше ступенек электронных возбуждений. Поэтому возможность изменения колебаний при электронном переходе приводит к появлению ряда близких линий вместо одной линии, отвечающей изменению только электронной конфигурации. Принято говорить, что спектральная линия расщепляется в силу наличия добавочных колебательных термов.

Каждый из таких переходов может сопровождаться одновременным изменением вращательной энергии молекулы (т. е. квантового числа l), энергетические ступеньки которого еще меньше ступенек колебательного движения. На рис. 2.42 приведена схема колебательно-вращательных термов двухатомной молекулы. Следовательно, каждая электронно-колебательная линия расщепляется в соответствии с имеющимися вращательными уровнями энергии. Так как термы расположены очень близко, то и линии в спектрах лежат весьма близко друг от друга, так что вся совокупность линий образует почти сплошную полосу.

Для асимметричных молекул, обладающих дипольным электрическим моментом, изменение колебательного уровня приводит к излучению (поглощению) электромагнитных волн даже без электронного перехода. При этом будет излучаться (поглощаться) фотон, принадлежащий инфракрасной области спектра. Благодаря возможности одновременного изменения и вращательной энергии эти инфракрасные колебательно-вращательные спектры испускания и поглощения молекул также полосатые. Примерный вид такого спектра (кривая поглощения хлористого водорода) приведен на рис. 2.43. Из сказанного следует, что инфракрасные лучи могут поглощаться газами, молекулы которых обладают электрическим дипольным моментом и поэтому, как говорят, оптически активны.

Основные газы атмосферы, N_2 и O_2 , имеют симметричное строение и свободно пропускают инфракрасные лучи. Поглощение

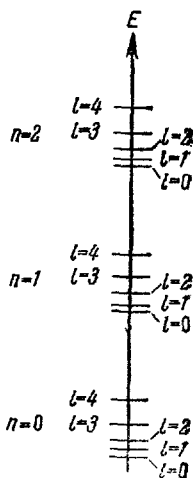


Рис 2.42.

последних атмосферой в основном определяется содержанием паров воды, молекула которой H_2O обладает значительным дипольным моментом. На рис. 2.44 показан спектр поглощения инфракрасных

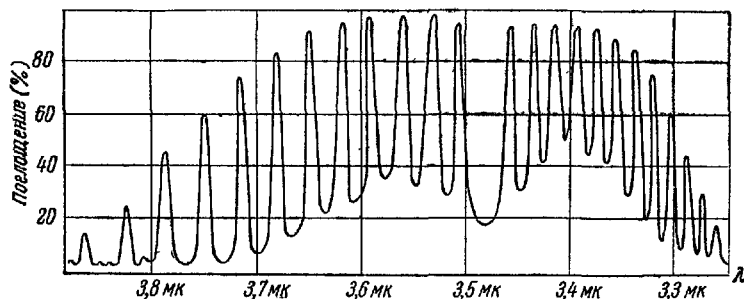


Рис. 2.43.

лучей параи воды. В тех участках спектра, где коэффициент поглощения близок к нулю, атмосфера имеет «окна», т. е. прозрачна для данных интервалов длин волн.

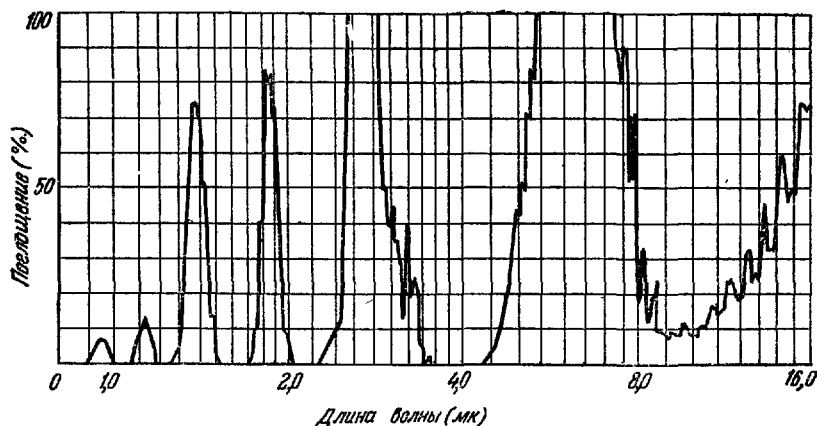


Рис. 2.44.

В случае атомов не любой переход с одного энергетического уровня на другой может быть осуществлен при поглощении или испускании фотона. Аналогичные правила отбора существуют и для оптических переходов молекул. Благодаря комбинированию электронных, колебательных и вращательных термов эти правила отбора значительно сложнее, чем в атомах.

В точной теории приходится учитывать взаимодействие различных типов движения. Так, при электронном переходе меняется и

равновесное расстояние между ядрами r_0 , а следовательно, и момент инерции молекулы J . Вследствие асимметрии потенциальной кривой $U(r)$ на высоких колебательных уровнях среднее расстояние атомов в молекуле \bar{r} несколько превышает равновесное r_0 , что в свою очередь также изменяет момент инерции и систему вращательных уровней (55.4).

Изучение и расшифровка молекулярных спектров позволяют разобраться в детальной структуре молекул и имеют широкое применение для химического анализа и в других технологических проблемах.

Изучение молекулярных спектров испускания и поглощения затрудняется тем обстоятельством, что они лежат в инфракрасной области. Как указывалось, удобными для тех же целей (определения энергетических уровней молекул, их структуры и т. д.) являются спектры комбинационного рассеяния. Однако не следует думать, что они эквивалентны друг другу. Правила отбора для них разные. Переходы, запрещенные в оптических спектрах, могут быть обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния и наоборот. Поэтому при изучении молекул оба метода существенно дополняют друг друга.

§ 56. Энергетические зоны кристаллических тел

В одноэлектронном атоме (§ 49) электрон находится на о д н о м из возможных энергетических уровней E_1, E_2, E_3, \dots . Для перехода из нормального состояния в одно из возбужденных ему надо сообщить дополнительную порцию энергии $\Delta E = E_i - E_1$. В многоэлектронном атоме (§ 51) электроны парами заполняют нижние энергетические уровни.

При соединении атомов в молекулы и кристаллы добавочное взаимодействие вызывает дополнительное расщепление электронных энергетических уровней. На рис. 2.45 показано схематически это расщепление при образовании ковалентной связи. Обозначим через E_0 энергию электронных конфигураций в двух независимых атомах ($r = \infty$). Волновая функция при отсутствии взаимодей-

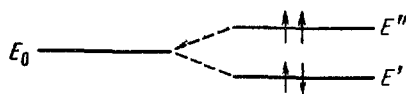


Рис 2.45.

ствия колеблется с частотой $\nu_0 = \frac{E_0}{h}$. При сближении атомов, в зависимости от взаимной ориентации спинов, дополнительная обменная энергия может иметь различные знаки и уровень расщепляется на два: E' и E'' . Относительная ориентация спинов электронов показана стрелками на соответствующих подуровнях.