

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-

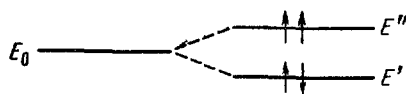


Рис 2.45.

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.

Для того чтобы пояснить изменение энергий и частот при взаимодействии колебательных систем, рассмотрим несколько подробнее классическую механическую аналогию.

На рис. 2.46 изображена упругая струна длиной $2a$, закрепленная по концам и натянутая с силой S . Посередине струны закреплен шарик с массой m . При смещении шарика перпендикулярно к струне на малое расстояние $x \ll a$ (при малом x величину натяжения струны S можно принять неизменной) на него будет действовать сила

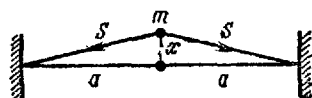


Рис. 2.46.

$$F_x = -2S \frac{x}{a}, \quad (56.1)$$

возвращающая его в положение равновесия. Уравнение движения шарика имеет вид

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2S}{a} x \quad (56.2)$$

и совпадает с уравнением движения упруго связанной точки. Такая точка (см. т. I, § 51) будет совершать гармонические колебания с собственной частотой:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2S}{am}}. \quad (56.3)$$

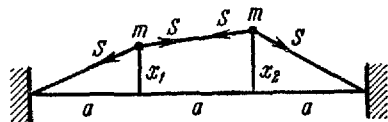


Рис. 2.47.

Пусть теперь на аналогичной струне в таких же расстояниях помещены два одинаковых шарика той же массы (рис. 2.47). Составляя аналогичным путем уравнения движения обоих шариков, получаем:

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -\frac{S}{a} x_1 + \frac{S}{a} (x_2 - x_1) \\ m \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -\frac{S}{a} x_2 - \frac{S}{a} (x_2 - x_1) \end{aligned} \right\} \quad (56.4)$$

Складывая и вычитая эти уравнения, получаем:

$$m \frac{d^2 (x_1 + x_2)}{dt^2} = -\frac{S}{a} (x_1 + x_2) \quad (56.5)$$

и

$$m \frac{d^2 (x_1 - x_2)}{dt^2} = -\frac{3S}{a} (x_1 - x_2). \quad (56.6)$$

Отсюда следует, что система из двух связанных шариков может совершать два типа независимых колебаний:

1. Симметричное колебание, когда оба шарика движутся одинаково:

$$x_1 - x_2 = 0, \quad \text{т. е.} \quad x_1 = x_2. \quad (56.7)$$

В этом случае из уравнения (56.5) следует, что такое колебание (изображенное на рис. 2.48, а) происходит с частотой

$$\nu_{\text{сим}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{am}} < \nu_0. \quad (56.8)$$

2. Антисимметричное колебание:

$$x_1 + x_2 = 0, \quad \text{т. е.} \quad x_2 = -x_1 \quad (56.9)$$

— шарики смещаются в противоположные стороны. В этом случае из уравнения (56.6) следует, что такое колебание, изображенное на рис. 2.48, б, происходит с частотой

$$\nu_{\text{антисим}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3S}{am}} > \nu_0. \quad (56.10)$$

Таким образом, если два шарика раздельно колеблются с одинаковой частотой ν_0 , то при наличии связи между ними колебания системы разделяются на два типа с различными частотами: $\nu_{\text{сим}}$ и $\nu_{\text{антисим}}$, причем наименьшей частотой обладает симметричное колебание без узлов на струне (рис. 2.48, а). Антисимметричное колебание имеет узел посередине струны (рис. 2.48, б) и более высокую частоту.

Эти характерные свойства рассмотренной механической модели сохраняются и для других типов колебательных процессов. Если два одинаковых электрических контура имеют собственную частоту колебаний ν_0 , то при наличии связи между ними (например, путем взаимной индукции катушек обоих контуров) система может совершать два различных типа колебаний. Симметричное колебание, при котором токи и напряжения в обоих контурах колеблются в одинаковой фазе, будет иметь частоту $\nu_{\text{сим}} < \nu_0$. Антисимметричное колебание, при котором токи и напряжения в обоих контурах имеют противоположную фазу, будет происходить с частотой $\nu_{\text{антисим}} > \nu_0$.

Аналогичная картина наблюдается и для ψ -функций электронов при соединении атомов в молекулу. Рассмотрим с этой точки зрения уже разбиравшееся в § 54 образование молекулы водорода из двух одинаковых атомов. Пока атомы далеко и практически не взаимодействуют, каждый электрон в своем атоме обладает определенной энергией нормального состояния E и его ψ -функция колеблется с частотой $\nu = \frac{E}{h}$.

При сближении атомов внешние электроны образуют систему, которая должна описываться единой волновой функцией так, чтобы удовлетворялся запрет Паули. Это делается следующим образом (для простоты ограничиваемся случаем двух электронов).

Обозначим пространственные и спиновую переменные электронов 1 и 2 через r_1, σ_1 и r_2, σ_2 соответственно. Потребуем, чтобы волновая функция меняла знак при замене состояний электронов $1 \leftrightarrow 2$:

$$\psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = -\psi(r_2, \sigma_2; r_1, \sigma_1). \quad (56.11)$$

Если оба состояния электронов тождественны, то такая замена их местами физически ничего не меняет и волновая функция должна остаться неизменной. Следовательно, в этом случае волновая функция должна равняться самой себе с обратным знаком, а это может быть, только если она равна нулю. Значит, условие (56.11) исключает состояния системы, при которых два электрона находились бы в одном и том же состоянии: этому условию удовлетворяют волновые функции частиц, подчиняющихся запрету Паули.

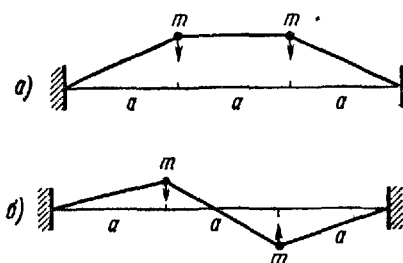


Рис. 2.48

Могут иметь место два случая:

1) Волновая функция меняет знак при перестановке спиновых переменных и сохраняет знак при перестановке координат — симметричная в координатах и антисимметричная в спинах волновая функция.

2) Волновая функция антисимметрична в координатах и симметрична относительно спиновых переменных. Симметричная в координатах ψ -функция отвечает антипараллельным спинам, антисимметричная в координатах — параллельным. Обозначим энергии этих состояний в соответствии с рис. 2.45:

$$E_{\text{сим}} = E' \quad \text{и} \quad E_{\text{антисим}} = E''.$$

Энергия E' , отвечающая антипараллельным спинам, будет меньше, чем энергия E'' в случае параллельных спинов:

$$E' < E''. \quad (56.12)$$

На рис. 2.49 изображено распределение плотности электрического заряда для состояния с антипараллельными спинами (энергия E'). В этом случае электронные облака между ядрами перекрываются, образуя в этой области повышенную плотность отрицательного заряда. Этот отрицательный заряд притягивает к себе оба ядра, пока они еще далеко друг от друга, и делает возможным образование устойчивой молекулы.

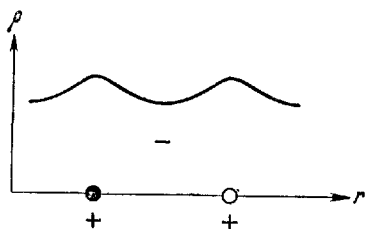


Рис. 2.49

На малых расстояниях отталкивание одноименно заряженных ядер превышает стягивающую силу электронного облака и дальнейшее сближение ядер прекращается.

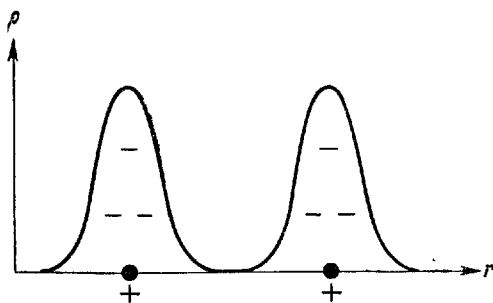


Рис. 2.50

На рис. 2.50 изображено распределение плотности заряда электронов для состояния с параллельными спинами электронов (энергия E''). В этом случае электронные облака почти не перекрываются и отталкивают друг друга, препятствуя образованию устойчивой молекулы.

Возвращаясь к механической аналогии, заметим, что для струны с тремя одинаковыми шариками возможны три типа собственных колебаний, изображенных на рис. 2.51. Наименьшей частотой

$$v_1 = v_0 \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

обладает симметричное колебание без узлов, изображенное на рис. 2.51, а. Чисто антисимметричное колебание с одним узлом (рис. 2.51 б) имеет частоту

$$v_2 = v_0.$$

Наивысшую частоту

$$v_3 = v_0 \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

имеет колебание с двумя узлами, изображенное на рис. 2.51, в.

Колебания системы из n одинаковых шариков на струне расщепляются на n типов собственных колебаний с частотами

$$v_1 < v_2 < v_3 < \dots < v_n,$$

по порядку величины близкими к частоте собственных колебаний одиночного шарика v_0 .

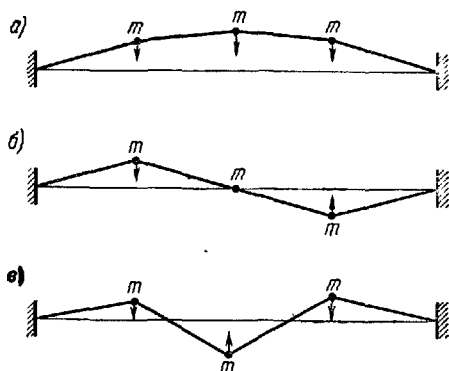


Рис. 2.51.

При объединении n одинаковых атомов в молекулу или кристалл происходит (аналогично рис. 2.45) расщепление энергетических уровней на группы из n близких уровней. Эти группы близких уровней носят название энергетических зон (см. т. II, §§ 21 и 28).

Рассмотрим пример соединения атомов щелочного металла лития. Одиночный атом Li имеет замкнутую K -оболочку из двух s -электронов и один s -электрон на внешней L -оболочке. При объединении двух атомов в молекулу Li_2 структура их K -оболочек практически не изменяется и ковалентная связь двух ионов Li^+ реализуется объединением обоих внешних $2s$ -электронов. Отталкивание ионов Li^+ не позволяет им подойти очень близко друг к другу и энергия связи молекулы Li_2 сравнительно невелика, порядка 0,53 эв. Благодаря столь низкой энергии связи Li_2 легко диссоциирует и в парах молекулы лития практически одноатомны (Li , а не Li_2). В одиночном атоме лития L -оболочка содержит несколько возможных различных состояний (s и p , см. § 49). При образовании молекулы Li_2 эти состояния соответственно объединяются. Число объединяющихся s -состояний в каждом атоме равно двум (с учетом ориентации спина). Что же касается p -состояний, то здесь

существенны лишь те, которым отвечает электронное облако, вытянутое в направлении второго атома. Таким образом, при образовании Li_2 возникают две энергетические зоны s и p , энергетические уровни которых расщепляются на два очень близких подуровня, как это показано на рис. 2.52. Каждый из подуровней может заполняться двумя электронами с антипараллельными спинами. Таким образом, в молекуле лития в общей электронной оболочке заняты лишь два s -состояния из четырех возможных состояний нижней зоны, а p -уровни полностью свободны, как и в нормальных состояниях одиночных атомов. Частичное заполнение предоставленной электронам энергетической

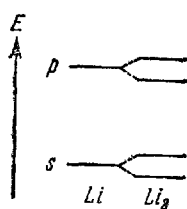


Рис. 2.52.

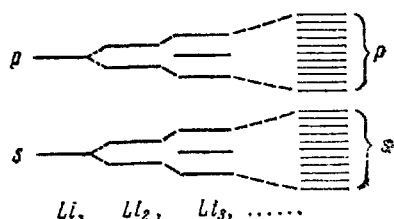


Рис. 2.53.

зоны является чрезвычайно важным обстоятельством, обуславливающим существование электрической проводимости металлов.

Будем теперь строить линейную цепочку атомов, присоединяя к уже имеющимся еще по одному атому. При присоединении к двум атомам Li третьего атома три валентных электрона трех атомов Li сольются в одну электронную оболочку, близкие уровни которой, как и в случае двух атомов, будут заполнены имеющимися электронами лишь частично. То же произойдет при дальнейшем увеличении числа атомов в цепочке и при соединении таких цепочек в единую трехмерную решетку. Из сказанного следует, что любой кусок металла можно рассматривать как одну гигантскую молекулу с нелокализованными связями: электроны обладают подвижностью во всей толще металла. Значение энергии возможных электронных состояний с ростом числа атомов показано схематически на рис. 2.53. Как уже указывалось, в случае Li нижняя зона, образовавшаяся за счет расщепления уровней s валентных электронов, заполнена лишь наполовину.

В кристалле лития наименьшие межатомные расстояния составляют $3,03 \cdot 10^{-8}$ см, в то время как в молекуле Li_2 это расстояние $2,67 \cdot 10^{-8}$ см. Однако энергия связи атома в металле больше, чем в молекуле, за счет того, что взаимодействие имеет место не с одним, но с несколькими соседними атомами. Средняя энергия

связи атома лития в молекуле составляет $0,56 \text{ эв}$, а в кристалле металлического лития $1,68 \text{ эв}$ — в три раза больше.

Любой кристалл, образованный из одинаковых атомов, имеет в общих чертах такую же структуру зон. Каждый такой кристалл образуется с помощью нелокализованных ковалентных связей. Почему же кристаллы лития, меди, золота и других металлов являются проводниками; серы, фосфора и др. — непроводниками; наконец, кремния, германия и др. — полупроводниками?

Ответ на этот вопрос возможен при учете двух обстоятельств. Первое из них определяется степенью заполнения возникающей единой энергетической зоны электронами. Второе состоит в том, что зоны, возникшие от объединения s - и p -состояний, могут

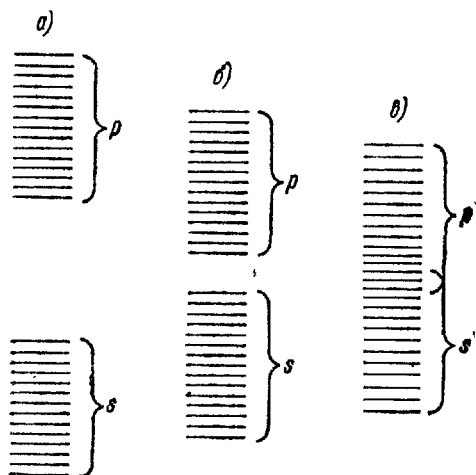


Рис. 2.54.

быть разделены широкой энергетической щелью, узкой щелью или перекрываться, как это показано на рис. 2.54, *а*, *б* и *в* соответственно. Степень заполнения зон легко определяется числом валентных электронов. Характер же расположения зон, наличие и ширина щели или перекрытие зон существенно зависят от типа кристаллической решетки. Именно это определяет различие электрических свойств алмаза и графита — двух различных решеток, построенных из одинаковых атомов углерода. Сложность этой проблемы не позволяет привести здесь ее точное рассмотрение. Качественное объяснение различий в электропроводности кристаллов — металл, полупроводник, диэлектрик — приведено в т. II, § 28.

Оценка расстояний между разрешенными уровнями и величины энергии уровня Ферми приведена в § 48 (см. первый пример).