Лекция 11. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Молекула – наименьшая частица данного вещества обладающего его основными химическими свойствами. Молекула состоит из атомов соединенных между собой химическими связями, обусловленными взаимодействием внешних электронных оболочек.

Для того, что бы разъединить молекулы на атомы нужно совершить работу. При образовании молекулы выделяется энергия. Она называется энергией диссоциации или же энергией связи. Энергия диссоциации отрицательна. Наличие энергии связи указывает на то, что существуют межатомные силы.

Молекула водорода

Важным успехом квантовой механики был успешный расчет молекулы водорода, проведенный Гайтлером и Лондоном. Представим молекулу водорода, состоящую из двух атомов, как систему, состоящую из двух ядер *A* и *B*, и двух электронов *1* и *2*, Рисунок 1.

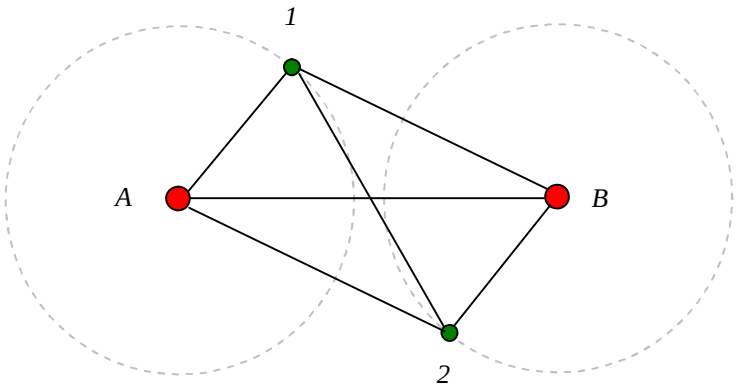


Рисунок 1

Обозначим:

$r_{AB} = R$ – расстояние между ядрами,

r_{12} – расстояние между электронами,

r_{1A} – расстояние между ядром *A* и электроном *1*,

r_{2B} – расстояние между ядром *B* и электроном *2*,

r_{2A} – расстояние между ядром *A* и электроном *2*,

r_{1B} – расстояние между ядром *B* и электроном *1*,

r_{12} – расстояние между электроном *1* и электроном *2*.

Представим потенциальную энергию молекулы как сумму энергий попарного взаимодействия электронов и ядер

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}.$$

Волновая функция системы будет определяться не только пространственными координатами, но и спинами электронов. Если спины электронов антипараллельны, то суммарный спин равен нулю и волновая функция должна быть симметричной. (синглетное состояние). Если спины электронов симметричны, то волновая функция

должна быть антисимметричной. Поскольку суммарный спин равен 1, то он может ориентироваться в пространстве тремя способами (триплетное состояние).

Если атомы разведены на значительное расстояние, $R \to \infty$, то волновые функции электронов *1* и *2* почти не пересекаются и атомы не взаимодействуют. Тогда волновые функции системы можно записать:

в синглетном состоянии $\psi_s = C_s(\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\psi_B(1))$,

в триплетном состоянии $\psi_a = C_a(\psi_A(1)\psi_B(2)-\psi_A(2)\psi_B(1))$,

где C_s, C_a – постоянные нормировки. Важно, что характер симметрии волновых функций не меняется от расстояния между ядрами.

В первом приближении энергию взаимодействия атомов можно представить как $U = 2U_0 + \Delta U$, где U_0 – энергия кулоновского взаимодействия свободного атома, а ΔU – добавка, зависящие от *R*, и обусловленные кулоновским взаимодействием атомов.

В триплетном состоянии эта добавка имеет вид

$$\Delta U_s = U_K + U_A,$$

в синглетном

$$\Delta U_a = U_K - U_A,$$

где U_K – средняя энергия кулоновского взаимодействия атомов, U_A – обменная энергия.

Обменная энергия – квантовый эффект не имеющий аналогов в классической механике. Обменные силы не имеют особой физической природы, в основе обменного взаимодействия лежит кулоновское взаимодействие электронов и ядер. Однако, каждый электрон, как тождественно не различимая частица может одновременно находится как в состоянии ψ_A, так и в состоянии ψ_B.

Характер обменной силы между атомами водорода (притяжение или отталкивание) зависит от знака обменной энергии. Поэтому два атома водорода находящиеся в синглетном состоянии притягиваются, а в триплетном состоянии отталкиваются.

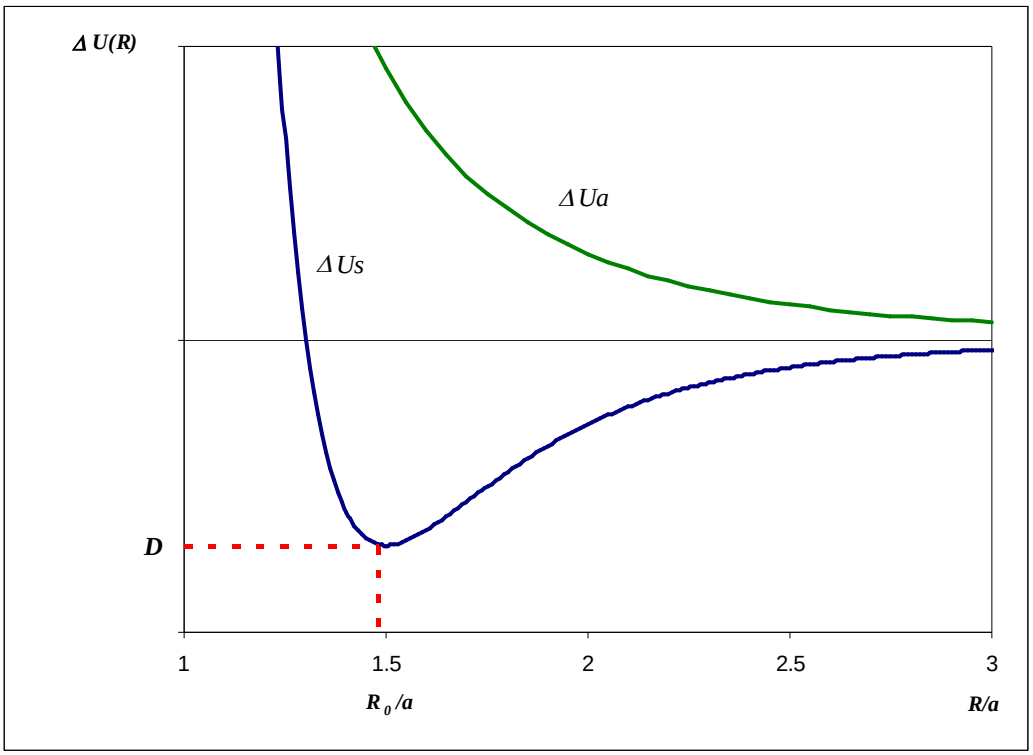


Рисунок 2

На Рисунок 2, приведены результаты расчета добавочной энергии для двух атомов водорода. Расстояние по оси абсцисс отложено в радиусах боровской орбиты. Как видно

из графика ΔU_a образование молекулы невозможно, если атомы находятся в триплетном состоянии.

В синглетном же состоянии на расстояниях $R_0 \sim 1.5a$ энергия имеет минимум, соответствующий устойчивому положению атомов. Глубина потенциальной ямы определяет энергию диссоциации молекулы водорода $D = \Delta U_s(R)$. Расчеты значений R_0 и D известных из опыта дали прекрасное согласие.

Химические связи

Ионная связь. Валентность химического элемента определяется числом электронов, которые нужно прибавить или отнять к его электронной оболочке, что бы получить ион, с электронной оболочкой ближайшего к нему инертного газа.

Так ион натрия Na^+ и ион хлора Cl^- можно рассматривать как заряженные атомы инертных газов Ne и Ar соответственно. Их электронные оболочки при этом полностью достроены. Разноименно заряженные ионы, притягиваясь, образуют молекулу Na^+Cl^-. Образование разноименно заряженных ионов объясняется переходом электрона от натрия к хлору.

Электроны в молекулах с ионной связью разделены на группы, каждая из которых все время находится у своего ядра. Кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов играет решающую роль в механизме ионной связи, но для того, что бы молекула была устойчивой необходимо добавить силы отталкивания, действующие на малых расстояниях.

Ковалентная связь. При сближении атомов на достаточное расстояние происходит обобществление валентных электронов. Квантовый эффект неразличимости тождественных частиц приводит к специфическому эффекту – обменному взаимодействию. Электрон каждого из атомов молекулы некоторое время проводит около другого атома, осуществляя, таким образом, связь между ними. Ковалентная связь обладает свойством насыщения.

Спектры молекул

Спектры молекул состоят из набора полос, в свою очередь образованных близко расположенными спектральными линиями. Типичное расщепление полосы спектра молекулы азота на спектральные линии приведено на Рисунок 3. Поэтому молекулярные спектры называют полосатыми.

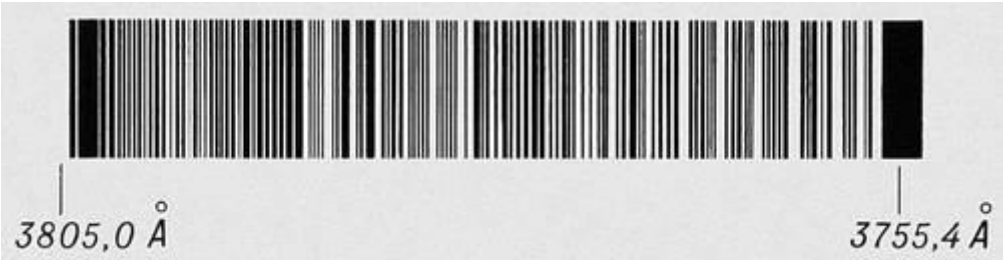


Рисунок 3

Молекула, как и атом, изменяя состояние электронной оболочки, излучает фотон. Однако, энергия молекулы не определяется лишь электронной конфигурацией. Ядра атомов могут колебаться относительно центра инерции молекулы, а сама молекула может вращаться как целое. Эти движения вносят свой вклад в общий баланс энергии.

В первом приближении, энергия молекулы представима в виде

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр},$$

где $E_{эл}$ – энергия электронной оболочки, $E_{кол}$ – энергия колебаний молекулы, $E_{вр}$ – энергия вращения молекулы.

Каждая из этих энергий может принимать лишь дискретный ряд значений, определяемых целочисленным квантовым числом. Квантовый гармонический осциллятор обладает энергией $E_{кол} = (\upsilon + 1/2)\hbar\omega_0$, где υ – колебательное квантовое число, ω_0 – собственная частота осциллятора.

Энергия вращения в классической физике $E_{вр} = L^2/2I$. Для квантового ротатора с учетом квантования энергии вращательная энергия молекулы принимает значения $E_{вр} = J(J+1)\hbar^2/I$, где J – вращательное квантовое число, а I – моментом инерции молекулы относительно центра инерции, $\hbar = h/2\pi$.

Опыт данные говорят, что

$$E_{эл} >> E_{кол} >> E_{вр},$$

что приводит к тому, что колебательные движения ядер расщепляют электронные уровни, а вращательные движения в свою очередь расщепляют колебательные уровни.

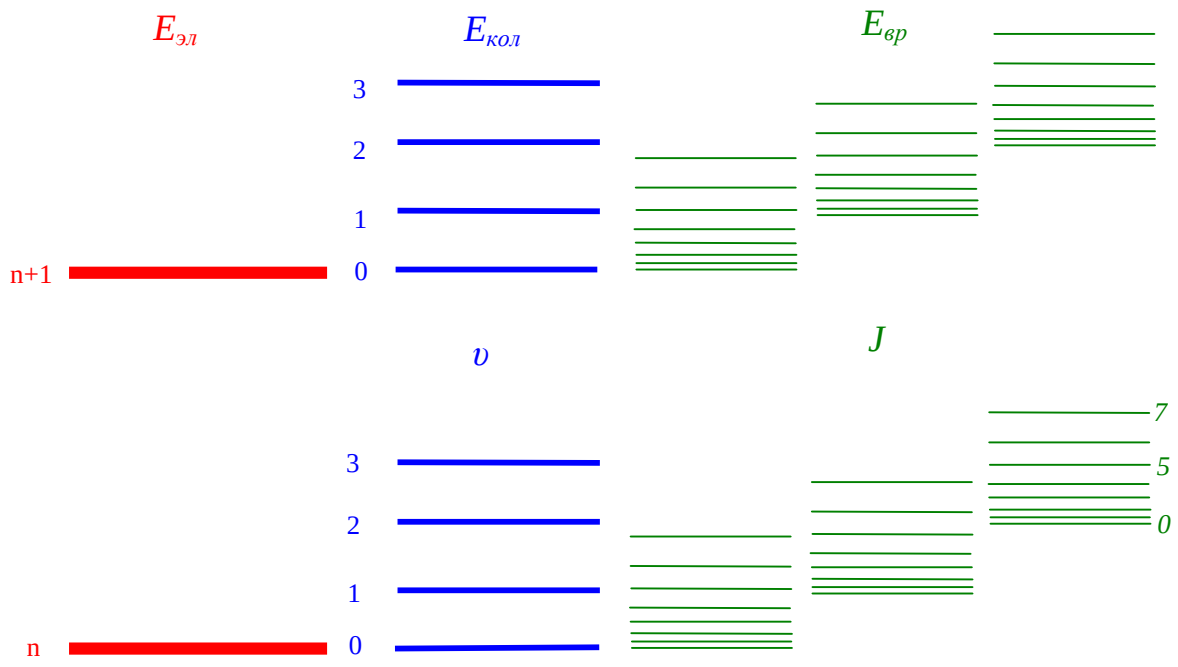


Рисунок 4

На Рисунок 4, построена схема уровней энергии двухатомной молекулы. Каждый из приведенных электронных уровней, обозначенных n и $n+1$, расщепляется на четыре колебательных уровня с квантовыми числами $\upsilon = 0,1,2,3$. В свою очередь, колебательные уровни расщепляются на восемь вращательных уровней с квантовыми числами

$J = 0,1,2,3,4,5,6,7$. Уровни различных видов энергии разнесены по колонкам для лучшей детализации схемы.

Фотоны, обладающие небольшой энергией, не меняя электронную конфигурацию и колебательную энергию, переводят молекулу из одного вращательного состояния в другое. Набор спектральных линий соответствующих таким переходам образует вращательные полосы. Такие полосы лежат в далекой инфракрасной области спектра.

Переходы между колебательными уровнями, требующие больше энергии, могут сопровождаться и изменением вращательной энергии. Они формируют колебательно – вращательные полосы спектра, лежащие в инфракрасной области.

В области видимого и ультрафиолетового спектра полосы формируются за счет переходов между электронными уровнями, а переходы с изменением и электронного и колебательного уровней формируют электронно-колебательные полосы.

Не все переходы между уровнями допустимы, должны выполняться правила отбора. Изменения вращательных и колебательных квантовых чисел при переходах должно быть равно ± 1.

Спектры молекул достаточно сложны, вместе с тем они содержат всю полноту информации о строении молекулы.

Комбинационное рассеяние света. Если на вещество падает монохроматический свет, то в спектре рассеянного света, помимо основной несмещенной линии, появляются линии смещенной частоты, называемые спутниками. Частоты спутников являются комбинациями частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов рассеивающих молекул. Явление называется комбинационным рассеянием света. Приведем основные экспериментально установленные закономерности:

- Спектральные линии спутников симметричны относительно частоты несмещенного излучения с частотой ν_0. Каждому спутнику, с частотой $\nu_0 - \Delta\nu_i$, смещенному в красную сторону спектра (их называют стоксовыми) соответствует спутник, смещенный в фиолетовую сторону спектра $\nu_0 + \Delta\nu_i$ (их называют антистоксовыми).
- Смещение спутников $\Delta\nu_i$ относительно несмещенной частоты ν_0 определяется лишь рассеивающим веществом и не зависит от частоты падающего излучения.
- Число спутников и их интенсивность также определяется лишь рассеивающим веществом.
- Смещение $\Delta\nu_i$ совпадает с собственными частотами колебаний и вращений молекул рассеивающего вещества.
- Интенсивность стоксовых спутников не зависит от температуры, а интенсивность анистоксовых растет с повышением температуры.

Пуст молекула, обладающая дискретным рядом состояний, находится в одном из них с энергией ε_n. Рассеиваясь на молекуле, фотон передаст ей часть энергии, переведя в состояние ε_m. Если фотон обладал энергией $h\nu_0$, то закон сохранения энергии примет вид

$$h\nu_0 + \varepsilon_n = h\nu_i + \varepsilon_m .$$

Тогда частота рассеянного света

$$\nu_i = \nu_0 + \Delta\nu_i , \text{ где } \Delta\nu_i = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m}{h} .$$

Если переход таков, что $\varepsilon_n < \varepsilon_m$, то $\Delta\nu_i < 0$ и появляется стоксовый спутник, если $\varepsilon_n > \varepsilon_m$, то $\Delta\nu_i > 0$ и появляется антистоксовый спутник.

Интенсивность спутников пропорциональна заселенности энергетических уровней ε_n и ε_m. Верхние энергетические уровни заселены слабее, однако с ростом температуры

их заселенность возрастает, что и приводит к росту интенсивности антистоксовых спутников.

Рентгеновское излучение

Ускоренный сильным электрическим полем пучок электронов, бомбардирую поверхность металла, испускает коротковолновое электромагнитное излучение. Такое излучение, лежащее в диапазоне длин волн от 10^{-14} до 10^{-7} м, называется рентгеновским. Исследование спектрального состава рентгеновского излучения позволило выделить два различных механизма излучения.

Тормозное излучении. Порождается, испытывающими резкое торможение на поверхности металла, электронами. Спектр излучения сплошной, Рисунок 5. Совершенно не зависит от характеристик металла мишени. Такой результат находится в согласии с классической электродинамикой. Однако, наличие коротковолновой границы $\lambda_{\min}$, на которой обрывается тормозной спектр, в рамках классической физики объяснения не нашло.

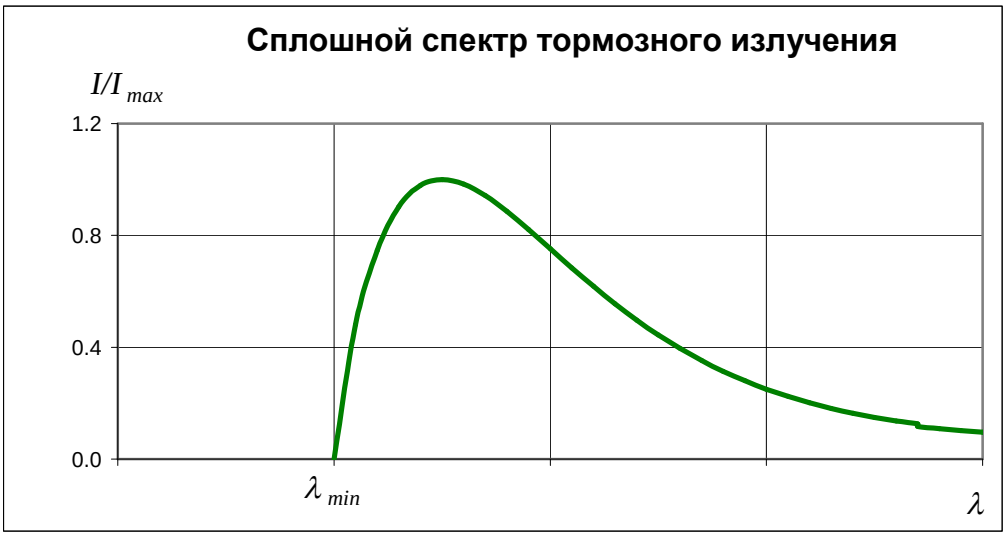


Рисунок 5

Наличие такой границы находит свое объяснение в рамках квантовых представлений о природе электромагнитного излучения. Граница спектра соответствует предельному случаю, когда вся кинетическая энергия тормозящего электрона переходит в энергию фотона $h\nu_{\max} = E$. Отсюда $\lambda_{\min} = c/\nu_{\max} = ch/E$.

Характеристическое излучении. Если увеличить энергию электронов выше определенного предела, индивидуального для материала мишени, то на сплошной спектр тормозного излучения накладывается линейчатый спектр. Линейчатый спектр определяется материалом мишени, поэтому называется характеристическим.

Характеристический рентгеновский спектр химических соединений представляет собой сумму спектров химических элементов входящих в соединение, что является свидетельством того, что внешние электронные оболочки в формировании рентгеновского излучения участия не принимают.

Высокоэнергетические электроны пучка, попадая на атомы мишени, возбуждают их, выбивая электроны с внутренних электронных слоев. Образовавшаяся вакансия в электронной оболочке заполняется электроном, со слоев с большим значением главного квантового числа. Излученный при таком переходе фотон обладает значительной энергией, а, следовательно, излучение лежит в коротковолновой части спектра.

Переход атома из возбужденного в невозбужденное состояние может осуществляться путем ряда последовательных переходов электронов с более удаленных от ядра орбит на менее удаленные. В результате серии переходов возникает множественный спектр рентгеновского излучения. При этом, появление линии рентгеновского излучения сопровождается и всеми линиями с большими длинами волн.

Основываясь на серии экспериментов, Мозли установил, что спектральные серии характеристического рентгеновского излучения удовлетворительно описываются соотношением, близким по смыслу формуле Бальмера для оптического излучения

$$\nu = R(Z-\sigma)^2\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right),$$

где n,m – целочисленные номера спектральных линий, σ – постоянная экранирования, позволяющая учесть, что на электрон совершающий переход между слоями действует не весь заряд ядра Z, а заряд, ослабленный экранирующим действием других электронов.

Оптические квантовые генераторы (лазеры).

Находясь в основном состоянии, атом может поглотить фотон и перейти в возбужденное состояние. Находясь в возбужденном состоянии, может самопроизвольно излучить фотон. Такое излучение называется спонтанным. Спонтанное излучение различных атомов является независимым, а, следовательно, оно не когерентно.

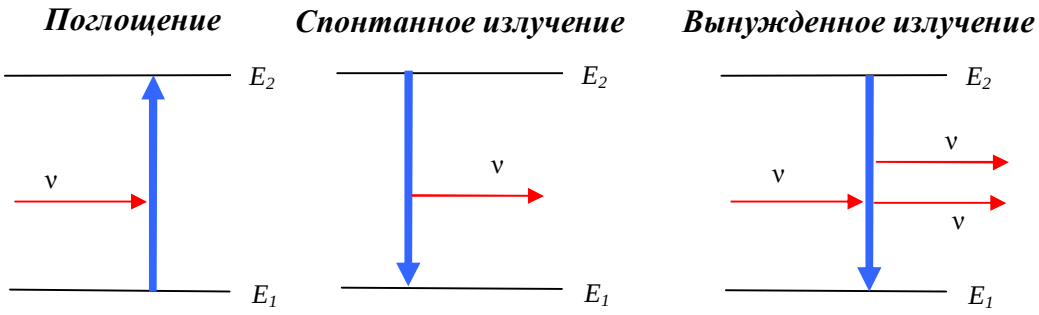


Рисунок 6

Существует еще один тип излучением атома – вынужденное излучение. Если атом находится в возбужденном состоянии с энергией E_2, то фотон, обладающий энергией $h\nu = E_2 - E_1$ и попавший на атом, может вынудить атом перейти в состояние с энергией E_1. При этом атом испустит фотон с той же самой частотой. Вынужденное излучение называют – индуцированным. Индуцировано излученный фотон обладает не только той же самой частотой, но и фазой, поляризацией и направлением распространения. Первичный и вторичный фононы тождественны.

Эйнштейн показал, что излучение, описываемое формулой Планка, равновесным может быть только при наличии индуцированного. В равновесном состоянии сумма вероятностей спонтанного и индуцированного испускания фотона, должна равнять вероятности поглощения.

Удвоение фотонов индуцированного излучения на первый взгляд может привести к лавинообразному росту тождественных фотонов, к усилению света при прохождении через вещество. Конкурирующим процессом выступает поглощение. Расчеты показывают, для того, что бы свет усиливался необходимо, что бы заселенность уровней с большей энергией превышала заселенность уровней с меньшей энергией. Однако из формулы

Больцмана следует, что в состоянии термодинамического равновесия, на верхнем энергетическом уровне находится меньше атомов, чем на нижнем уровне $n = n_0 e^{-\frac{E}{kT}}$.

Можно искусственно создать термодинамическую неравновесную среду, ее называют активной, в которой населенность уровней будет инверсной. При инверсной заселенности на высокоэнергетическом уровне находится больше молекул, чем на уровне с более низкой энергией. Для получения активной среды достаточно инверсно заселить всего два энергетических уровня. Такую среду называют двухуровневой системой с инверсной заселенностью.

Источники излучения, использующие активные среды, называются оптическими квантовыми генераторами – лазерами. Три компоненты обязательны в конструкции каждого лазера:

- *активная среда;*
- *система накачки;*
- *оптический резонатор*

Система накачки служит для того, что бы создать в активной среде инверсную заселенность. Это достигается, например, мощной лампой – вспышкой, или электрическим разрядом. Оптически резонатор позволяет излучению многократно проходить через активную среду, усиливая его и формируя в пространстве.

Выделяются следующие разновидности лазеров.

По режиму генерации:

- *непрерывные;*
- *импульсные*

По типу активной среды:

- *твердотельные;*
- *газовые;*
- *жидкие;*
- *полупроводниковые.*

Широкое распространение получили газовые лазеры на основе смеси гелия и неона, работающие как в непрерывном режиме, так и в импульсном.

Гелий – неоновый лазер

Типичная конструкция гелий – неонового лазера устроена следующим образом. Газоразрядная трубка длиною 10 – 100 см и диаметром 7 – 10 мм заполнена смесью гелия и неона под давлением до 300 Па. Концентрации гелия – неона соотносятся как 5 к 1. Выходная мощность варьируется до 100 мВт. Лазер генерирует красный свет с длиною волны 632.8 нм.

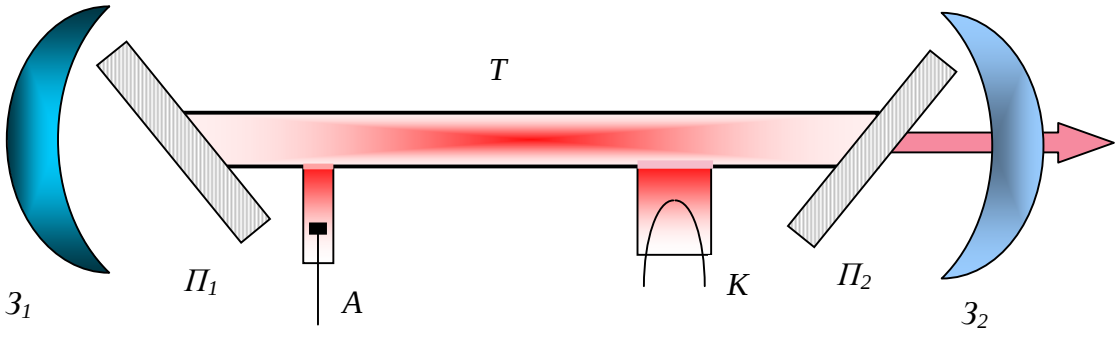


Рисунок 7

Т – газоразрядная трубка; *А* – анод; *К* – катод;
$З_1$ – непрозрачное сферическое зеркало; $З_2$ – полупрозрачное сферическое зеркало;
$П_1$, $П_2$ – кварцевые пластины, установленные под углом Брюстера;

Между анодом и катодом прикладывается большое, до 1000 В, напряжение. Возникающий газовый разряд производит энергетическую накачку смесь. Индуцированное излучение, отражаясь зеркалами $З_1$ и $З_2$, многократно проходит через активное вещество. Как следствие его усиление и монохроматизация. Лучи идущие наклонно к оси попадут на боковую поверхность и рассеются. Усилятся лучи распространяющиеся в высокой степени параллельно оси. Кварцевые пластины $П_1$ и $П_2$, установленные под углом Брюстера к оси трубки; играют роль поляризаторов. Излучение в высокой степени линейно поляризовано. Зеркало $З_2$ полупрозрачное, коэффициент пропускания ~1%. Через него излучение попадает на выходное устройство.

Принцип генерации индуцированного излучения следующий. Сталкиваясь с электронами плазмы газового разряда, атомы неона и гелия возбуждаются. На Рисунок 8 условно показаны энергетически уровни атомов *He* и *Ne* имеющие значение для генерации.

Энергии уровней *He*(2) и *Ne*(3) оказываются близкими (20.616 эВ и 20.661 эВ). При столкновении атомов атом *He* переходит в основное состояние (без излучения), а атом *Ne* переходит в возбужденное состояние (3). Схематично, выделяя возбужденные атомы красным, процесс передачи энергии можно записать как

$$\mathbf{He + Ne \rightarrow He + Ne} .$$

Разница энергий уровней 0.045 эВ восполняется из кинетической энергии движения атомов. На Рисунок 8 безизлучательный переход показан зеленой стрелкой.

Эффективность этого процесса велика. Возникает инверсная заселенность уровня *Ne*(3) по сравнению с *Ne*(2), начинается лазерная генерация.

При переходе из состояния *Ne*(3) в состояние *Ne*(2) атом неона испускается излучение с длиной волны 632.8 нм. Временем жизни состояние *Ne*(2) мало, состояние быстро девозбуждается за счет испускания излучения, либо за счет соударения со стенками трубки.

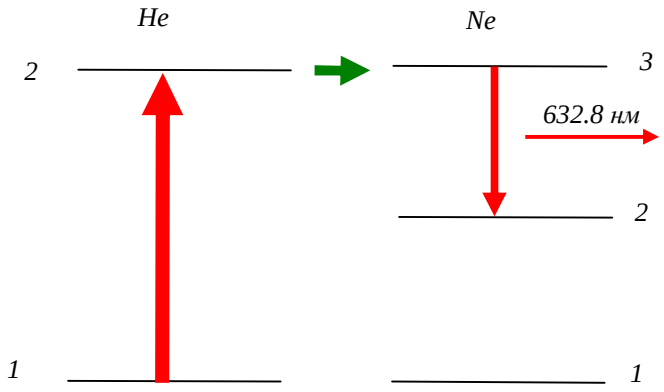


Рисунок 8

Лазерное излучение обладает характеристиками, существенно выделяющими его на фоне других источников, основанных на спонтанном излучении. В качестве таких характеристик следует выделить:

- монохроматичность высокой степени;
- большая временная и пространственная когерентность;
- очень малое угловое расхождение пучка;
- большая плотность потока энергии.