

Министерство образования Российской Федерации

Владимирский государственный университет

**Б.А. Кухтин В.Н. Лобко**

**ОСНОВЫ  
КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Владимир 2002

УДК 541  
К 96

Рецензенты:  
заведующий кафедрой физической и коллоидной химии  
Ивановского государственного химико-технологического университета,  
доктор химических наук, профессор  
*М.В. Улитин;*  
доктор химических наук, профессор  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*О.В. Лефедова*

Печатается по решению редакционно – издательского совета  
Владимирского государственного университета

**К96 Кухтин Б.А., Лобко В.Н.:** Основы квантовой химии. Учеб. пособие /  
Владим. гос. ун-т; Владимир, 2002. 76 с.  
ISBN 5-89368-363-3

Изложены основные принципы квантовой механики, лежащие в основе теории электронного строения атомов и молекул. Рассмотрена природа химической связи и её особенности.

Данное учебное пособие предназначено для студентов химических специальностей.

Ил: 38. Библиогр.: 9 назв.

ISBN 5-89368-363-3

© Владимирский государственный  
университет, 2002

## ВВЕДЕНИЕ

Квантовая теория возникла при описании спектра излучения черного тела, при объяснении конечности его энергии, а также при истолковании устойчивости атома. М. Планк и А. Эйнштейн объяснили законы поглощения и испускания света веществом и фотоэлектрический эффект. Оказалось, что свет, который по сложившимся к тому времени представлениям распространяется как волна, при определенных обстоятельствах может вести себя как поток частиц – фотонов, энергия которых пропорциональна частоте излучения. Н. Бор объяснил спектр частот волн, испускаемых возбужденными атомами, связав переходы электронов с одной дискретной орбиты на другую с испусканием фотона, энергия которого равна разности энергий этих орбит. Продолжая эти исследования, Луи де Бройль выдвинул гипотезу о волновом характере материи: электромагнитные волны иногда ведут себя как частицы (что показал Эйнштейн), но и частицы (например, электроны) могут вести себя как волны. Де Бройль установил связь длины волны соответствующей частице, с её массой и импульсом и его идеи были экспериментально подтверждены К. Дэвиссоном и Л. Джермером, наблюдавшими дифракцию электронов.

Для микромира характерно такое поведение объектов (микрочастиц), которое радикально отличается от привычных нам закономерностей, описывающих макроскопические тела. Наиболее характерными особенностями микромира можно считать атомизм и корпускулярно-волновой дуализм.

Расширение понятия атомизма привело к идее дискретности, распространяющейся не только на частицы вещества, но и на многие другие объекты и явления. В частности, введение М. Планком кванта действия ( $h$ ) привело к распространению идеи дискретности на энергию системы. Впоследствии оказалось, что во многих случаях дискретными порциями меняется и момент импульса. Динамические законы движения классической механики (законы Ньютона) не могли объяснить этого.

Вторая особенность, корпускулярно-волновой дуализм, является характерным свойством света. Такие явления, как интерференция и дифракция, описываются в представлении, что свет распространяется как волна. В то же время непосредственно акт поглощения или испускания

света не может быть понят в волновой схеме. В этих явлениях свет ведет себя как поток частиц – фотонов. Также проявляет себя излучение и в столкновении с электроном (эффект Комптона, фотоэффект). Однако корпускулярно-волновой дуализм относится не только к свету, эксперименты К. Дэвиссона и Л. Джермера показали, что такие объекты, как электроны, также ведут себя как волна при прохождении через кристалл. Впоследствии было показано, что пучки самых различных микрочастиц: нейтронов, альфа-частиц, протонов и т.д. ведут себя в соответствии с идеей корпускулярно-волнового дуализма.

В дальнейшем Эрвин Шредингер применил волновое описание к построению последовательной квантовой теории атома, получив волновое уравнение, дающее согласующееся с экспериментальными наблюдениями математическое описание материи в терминах волновой функции. Как позже указал Борн, квадрат абсолютной величины волновой функции в некоторой точке пространства пропорционален плотности вероятности экспериментального обнаружения здесь частицы. Такая интерпретация для электронов в атомах, молекулах и кристаллах хорошо согласуется с данными экспериментов по дифракции рентгеновских лучей.

Уравнение Шредингера, дающее универсальное описание законов микромира, сыграло особую роль в химии. В. Гайтлер и Ф. Лондон опубликовали статью “Взаимодействие нейтральных атомов и гомеоплярная связь с точки зрения квантовой механики”, решив задачу об изменении энергии двух атомов водорода при образовании молекулы, таким образом, родилась квантовая химия. В течение трех последовавших лет усилиями Дж. Слейтера, Д.Р. Хартри, В.А. Фока, Ф. Хунда, Р.С. Малликена, Дж. Леннард-Джонса, Л. Полинга и др. были разработаны основы квантовой теории химической связи, объяснено строение молекул, разработаны квантово-химические методы, сохранившие свое значение и в наши дни. В основе всех этих исследований лежало понятие волновой функции, приближение к которой получило название орбитали – атомной или молекулярной. Именно изучение свойств орбиталей, таких как их энергия, пространственная ориентация и взаимная интерференция, привели к формированию современной теоретической химии.

В данном учебном пособии рассмотрен материал, освещающий основную тематику курса “Квантовая механика и квантовая химия” для специальности 011000 – химия. В части касающейся квантовой механики, даны лишь основные понятия, необходимые для дальнейшего изложения материала, часть, касающаяся квантовой химии не содержит подробного изложения строения электронных облаков атомов, так как этот материал рассматривается в других курсах. Не рассмотрены также приближенные методы решения квантовомеханических задач, поскольку эта проблема выходит за рамки данного учебного пособия.

# ГЛАВА I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

## § 1. ЭЛЕМЕНТЫ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ

Основными понятиями физики XIX века были понятия частицы и волны. Частица – это сосредоточение вещества в некоторой части пространства, поэтому прежде всего она характеризуется координатой и импульсом. Законы движения частицы определяются уравнениями Ньютона. Волна в отличие от частицы описывает некоторый распределенный в пространстве и зависящий от времени периодический процесс. Таким процессом является, например, распространяющийся в некоторой среде звук или свет.

В основе предмета волновой механики лежит представление о волновых свойствах материи. Это представление первоначально появилось из рассмотрения природы света. Ньютон рассматривал свет как поток частиц, движение которых подчиняется закономерностям механики, что позволяло объяснить прямолинейное движение и отражение. В то же время, опыты по интерференции и дифракции света показали, что корпускулярными свойствами они не объяснимы. В связи с этим в прошлом столетии появилась волновая теория света.

Волновая теория рассматривала свет как электромагнитные волны и объясняла дифракцию, интерференцию и преломление света, что позволило на какое-то время отказаться от корпускулярной теории. Однако к началу XX века выяснилось, что волновая теория не в состоянии объяснить многих вопросов, связанных с излучением и рассеянием света.

В частности, в общую картину не вписывался большой экспериментальный материал, накопленный по атомным и молекулярным спектрам. Спектры испускания и поглощения имеют линейчатую или полосатую структуру и не могут быть объяснены классической механикой, их истолкование получено только с позиций квантовой теории. Это явление представляло одно из серьёзных противоречий классической физики.

Далее будут рассмотрены некоторые другие вопросы, в которых односторонний подход волновой или корпускулярной теории абсолютно бессилён.

## § 2. ИЗЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА

Классическая физика рассматривает тело как совокупность частиц, совершающих гармонические колебания около положения равновесия. Такую частицу, совершающую гармонические колебания, называют гармоническим осциллятором. Может иметь место линейный осцилля-

тор; если же точка совершает движение по окружности, то ее проекция совершает движение, подобное линейному гармоническому осциллятору. Каждый атом, совершающий движение, которое можно разложить на три направления, легко представить тремя линейными осцилляторами. Сосчитав же энергию каждого осциллятора, можно определить интенсивность излучения различных длин волн при данной температуре. Максимум на кривой интенсивности излучения (рис.1) приходится на определенную длину волны. Если температуру повысить, то максимум сместится и будет выше. Это закон смещения Вина.

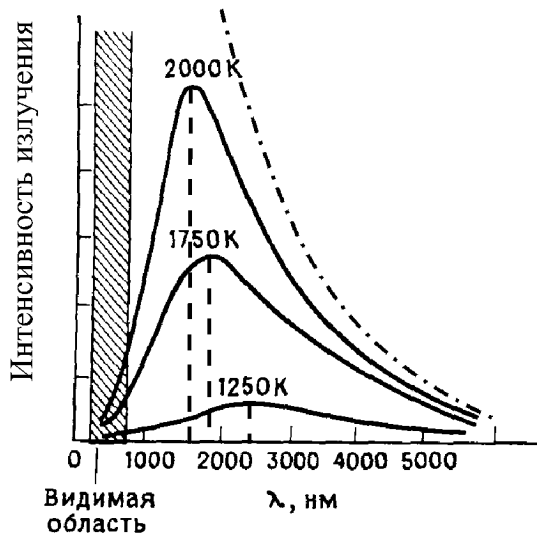


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения от длины волны при разных температурах абсолютно чёрного тела. Штрихпунктирной линией представлена теоретическая кривая Рэля и Джинса

В области больших длин волн  $\lambda$  опытная и теоретическая кривая почти совпадают, но при переходе к малым длинам волн ( $\lambda \rightarrow 0$ ) интенсивность излучения возрастает ( $U \rightarrow \infty$ ). Это явление было названо ультрафиолетовой катастрофой.

Анализируя вопрос об излучении тела, Планк предположил, что каждый осциллятор может отдавать или приобретать энергию не любыми порциями, а величинами пропорциональными  $\epsilon_0 = h\nu$ . Приняв это предположение и оставляя в силе все остальные расчеты, можно привести теоретические выводы к практическим. Эти порции энергии назвали квантами. С их помощью была устранена ультрафиолетовая катастрофа.

### § 3. ТЕПЛОЁМКОСТИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Теплоёмкостью при постоянном объёме называется величина

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы,  $T$  — абсолютная температура. Из классической физики известно, что колебательная энергия 1 моль вещества должна составлять

$$U_{V,m} = 3RT,$$

откуда можно вывести закон Дюлонга и Пти:

$$c_{V,m} = 3R,$$

т.е. теплоёмкости твёрдых тел не должны зависеть от температуры и природы вещества. При обычных условиях этот закон нашёл экспериментальное подтверждение. Эйнштейн проанализировал экспериментальные данные проверки этого закона для металлов при низких температурах (рис. 2).

У всех металлов при низких температурах была пониженная теплоёмкость, которая, видимо, стремилась к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Эйнштейн предположил, что каждый атом в металле может колебаться (осциллировать) вокруг своего равновесного положения с единственной частотой  $\nu_0$ , что позволяет атомным осцилляторам иметь единственную энергию  $nh\nu_0$  (где  $n$  – целое число). При этом используя гипотезу квантования энергии Планка, Эйнштейн получил формулу

$$c_{V,m} = 3R \frac{h\nu_0}{kT} \frac{\exp(-h\nu_0/(kT))}{(1 - \exp(-h\nu_0/(kT)))^2}$$

Из этой формулы видно, что при высоких температурах  $c_{V,m} \rightarrow 3R$ , что согласуется с экспериментом.

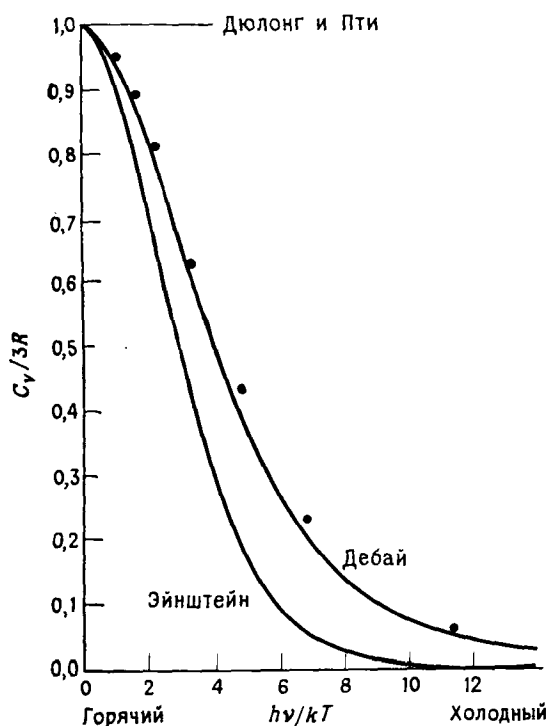


Рис. 2. Зависимость теплоёмкости металлов  $c_V$  от обратной температуры  $1/T$

#### § 4. ФОТОЭФФЕКТ И ЕГО ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Явление фотоэффекта сводится к тому, что под действием света из металла и некоторых других тел вырываются электроны. Изучение фотоэффекта позволило установить три особенности:

1. Существует красная граница фотоэффекта. Если  $\lambda$  падающего света больше определенной величины, то при любой интенсивности света электроны из металла вылетать не будут.

2. Скорость электрона, вылетающего под действием света, зависит от длины волны и не зависит от его интенсивности.

3. Количество электронов испускаемых под действием света в единицу времени пропорционально интенсивности излучения.

Качественно явление фотоэффекта можно объяснить и с позиций волновой теории. Действительно, каждый электрон можно рассматривать как осциллятор. Падающая волна раскачивает электрон. При достаточно больших амплитудах колебания электрон оторвется и улетит, но волновые представления не объясняли вышеупомянутых трех закономерностей. Так, чем больше интенсивность света, тем скорость должна быть больше, но в действительности она не зависит от интенсивности.

Эйнштейн для объяснения этих эффектов предположил, что свет представляет собой поток частиц – фотонов. Затем он рассмотрел законы фотоэффекта, предполагая, что в каждом элементарном акте взаимодействия участвуют один фотон и один электрон. Причем энергию фотонов он принял  $E = h\nu$ . Эти предположения позволили объяснить все законы фотоэффекта:

1. Если  $\lambda$  велика, а частота  $\nu$  мала, то  $E$  мала и электрон не вылетает.
2. Чем больше  $\nu$ , тем больше  $E$  и тем больше скорость.
3. Чем больше фотонов, тем больше электронов они выбивают.

## § 5. РАССЕЙВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВЕЩЕСТВОМ (ЭФФЕКТ КОМПТОНА)

Если на какое-то вещество падает свет рентгеновской частоты и рассеивается, то частота рассеянного света меньше частоты падающего, или  $\lambda$  рассеянного больше  $\lambda$  падающего. Взаимодействие рентгеновского фотона с веществом сводится к его взаимодействию с электронами атомов. Однако, используя для объяснения этого эффекта волновую теорию, получали, что  $\lambda$  падающего равна  $\lambda$  рассеянного. Применив корпускулярную теорию, предположили, что фотон и электрон ударяются как упругие шары (рис. 3), при этом общее количество движения не должно меняться. (Количеством движения или импульсом материальной частицы массы  $m$ , движущейся со скоростью  $v$ , называется вектор  $p$ , равный произведению массы частицы на вектор скорости  $p = m v$ ). Из таких предположений вытекало, что длина волны рассеянного света должна быть больше, чем падающего.

$$p = p' + p'' \quad E'' = h\nu_1, \text{ где } \nu_1 < \nu_2.$$

Итак, эффект Комптона подтвердил наличие импульса у фотонов и применимость к его импульсу и импульсу электрона закона сохранения импульса.

Таким образом, в то время как фотоэффект и эффект Комптона указывают на корпускулярную природу видимого и рентгеновского излучения, его интерференция и дифракция свидетельствуют о волновой



природе. Отсюда следует вывод, что движение фотонов характеризуется законами, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики. Единство таких свойств выразили соотношением

$$\lambda = h/mc, \quad (1)$$

которое связывает массу фотона с длиной волны излучения.

В 1924 г. Де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотону, но и любым другим материальным частицам. Он предложил движение любой материальной частицы рассматривать как волновой процесс; при этом оказалось справедливым соотношение, аналогичное (1)

$$\lambda = h/mv, \quad (2)$$

где  $m$  и  $v$  – масса и скорость частицы.

Эти волны получили название волн Де Бройля.

Если с помощью уравнения (2) вычислить значения  $\lambda$  для различных объектов, то можно обнаружить, что для макрообъектов они исчезающе малы. Так, для частицы с массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с,  $\lambda = 6.6 \cdot 10^{-27}$  см. Это означает, что волновые свойства макрообъектов ни в чем не проявляются: если длина волны значительно меньше размеров атома ( $10^{-8}$  см), то невозможно построить дифракционную решетку или какое-либо другое приспособление, позволяющее обнаружить волновую природу частицы. Иное дело – микрочастицы. Так, длина волны, соответствующая движению электрона по первой боровской орбите ( $m_e = 9.107 \cdot 10^{-28}$  г;  $v = 2.19 \cdot 10^8$  см/с)  $\lambda \approx 10^{-8}$  см, т.е. здесь длина волны соизмерима с размером атома.

## § 6. ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ

Уравнение так называемой синусоидальной (гармонической) волны можно записать так

$$\varphi = A \sin 2\pi\nu t + \alpha,$$

где  $A$  – амплитуда,  $\varphi$  – смещение от  $A$  до  $-A$ ,  $\nu$  – частота колебаний,  $\alpha$  – начальная фаза колебаний,  $t$  – время.

Если  $\alpha = 0$ , то уравнение принимает вид

$$\varphi = A \sin 2\pi\nu t.$$

Графически данная зависимость будет выглядеть следующим образом (рис. 4).

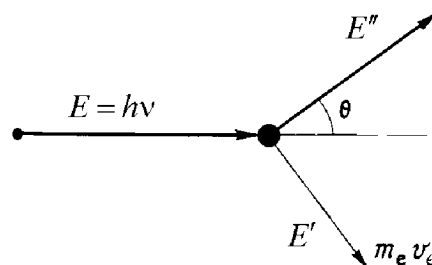


Рис. 3. Схема взаимодействия фотона и электрона

Геометрическое место точек среды, для которых в рассматриваемый момент времени фаза волны  $\Phi$  имеет одно и то же значение, называется волновой поверхностью. В случае одномерной синусоидальной волны уравнение волновой поверхности имеет следующий вид (при  $\alpha = 0$ ):

$$2\pi\nu t - kx = \Phi, \quad (3)$$

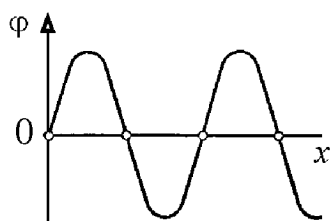


Рис. 4. Синусоидальные колебания

где  $k = 2\pi/\lambda$ , показывающая, сколько длин волн укладывается на отрезке длиной  $2\pi$ , называется волновым числом.

Записанному равенству (3) в каждый момент времени удовлетворяет только одна точка оси  $0x$ , координата  $x$  которой равна

$$x = (2\pi\nu t - \Phi)/k. \quad (4)$$

Различным значениям фазы волны  $\Phi$  соответствуют различные волновые поверхности, каждая из которых в одномерных волнах вырождается в точку. Из формулы (4) видно, что волновые поверхности с течением времени перемещаются в среде со скоростью  $w$ , равной  $dx/dt$ , причем

$$dx/dt = 2\pi\nu/k = \lambda\nu = w. \quad (5)$$

Таким образом, для синусоидальных волн скорость движения поверхности постоянной фазы совпадает со скоростью распространения волны. Этот результат явился причиной того, что скорость  $w$  была названа фазовой скоростью волны.

Закономерности распространения несинусоидальных волн в среде сравнительно просты только в тех случаях, когда либо нет дисперсии волн, либо волна мало отличается от синусоидальной (так называемая квазисинусоидальная волна). Квазисинусоидальная волна представляет собой совокупность синусоидальных волн, частота которых мало отличается от некоторой основной частоты  $\nu$ . Такую несинусоидальную волну называют группой волн, или волновым пакетом.

Величина  $u$ , характеризующая скорость распространения негармонических волн, называется групповой скоростью пакета волн. Она связана с фазовой скоростью волны соотношением

$$u = w - \lambda(dw/d\lambda) \quad (6)$$

В случае отсутствия дисперсии волн в среде (т.е. когда  $dw/d\lambda = 0$ ), групповая скорость волн совпадает с их фазовой скоростью.

Согласно Де Бройлю, длину волны предложенного им волнового процесса можно найти из формулы

$$\lambda = h/m\nu = h/p, \quad (7)$$

или, используя волновой вектор  $k$ , запишем данную формулу в следующем виде

$$p = \hbar k / (2\pi). \quad (8)$$

Как уже было отмечено, при наличии дисперсии следует различать две скорости волны – фазовую ( $w$ ) и групповую ( $u$ ). Очевидно, что фазовая и групповая скорости волны, связанной с частицей, свободно движущейся со скоростью  $v$  и обладающей кинетической энергией  $E = mv^2/2$ , должны как-то соотноситься между собой. Для вычисления фазовой и групповой скоростей волн Де Бройля недостаточно только формулы (7), в которой волновые свойства частицы  $\lambda$  связаны с её корпускулярными свойствами (импульсом  $p$ ). Кроме данной зависимости (7) необходимо использовать ещё соотношение

$$E = \hbar \nu, \quad (9)$$

связывающее полную энергию частицы  $E$  с частотой  $\nu$  волн Де Бройля. (Данная зависимость берется из оптики, где в аналогичной форме связаны энергия кванта и частота света. Таким образом, соотношение между частотой и энергией фотона приобретает в современной физике характер универсального соотношения, справедливого для любых объектов, изучаемых в квантовой механике, где рассматриваются законы движения частиц в области микромира – в линейных масштабах  $10^{-9} - 10^{-15}$  м).

Фазовая скорость волн Де Бройля, согласно формуле (5), равна

$$w = 2\pi \nu / k.$$

Умножая числитель и знаменатель правой части на  $\hbar$  и учитывая закон взаимосвязи массы и энергии  $E = mc^2$  и формулы (7) – (9), имеем

$$w = 2\pi \nu \hbar / \hbar k = E / p = mc^2 / m v = c^2 / v = c^2 m \lambda / \hbar. \quad (10)$$

Так как  $c > v$ , то фазовая скорость волн Де Бройля больше скорости света в вакууме. Волны Де Бройля должны испытывать большую дисперсию, это следует из того, что фазовая скорость этих волн оказывается зависящей от длины волны:  $w \sim \lambda$ . Таким образом, только для фотонов фазовая скорость распространения волн Де Бройля совпадает со скоростью частицы. Для всех других частиц величина  $w$  этих волн превышает скорость света, поэтому волны Де Бройля не переносят энергии. (Согласно теории относительности, перенос энергии или сигнала со скоростью, большей скорости света, невозможен.) Понятие о волнах Де Бройля не что иное, как прием, с помощью которого можно описать движение микрочастиц, т.е. их нельзя рассматривать как реальные колебания, специфическая квантовая природа этих волн не имеет аналогии в классической физике. Движение микрочастиц невозможно наглядно представить, поскольку в микромире неприменимы такие понятия, как траектория и скорость.

Отметим, что при рассмотрении групповой скорости волн Де Бройля было показано, что она равна скорости свободно движущейся частицы  $u = v$ .

Из выдвинутых предположений Де Бройля логически вытекает квантование орбит. Если рассмотреть волновой процесс  $\psi$  для некоторой частицы в произвольно выбранной точке, то можно записать следующее уравнение

$$\psi = A \sin 2\pi v(t - x/w), \quad (11)$$

где  $x/w$  – время, необходимое для прохождения волной расстояния  $x$ .

Для двух точек, расположенных на расстоянии  $x$  друг от друга (рис. 5), фаза волны в точке А будет равна  $\Phi_A = 2\pi v t$  (начальный момент), а фаза волны в точке В –  $\Phi_B = 2\pi v(t - x/w)$ . Разница фаз волны составит  $\Phi_A - \Phi_B = 2\pi v(x/w)$ , или в дифференциальной форме

$$d\Phi = 2\pi v(dx/w). \quad (12)$$

Перемещая точку В так, чтоб она совпала с точкой А, получим  $\Phi_A = \Phi_B$ , следовательно, можно записать

$$\Phi_A - \Phi_B = 2\pi n \quad (13)$$

( $n$  – число кратное  $2\pi$ ).

Интегрируя выражение (12) по замкнутому контуру, имеем

$$\oint d\Phi = \oint 2\pi v(dx/w).$$

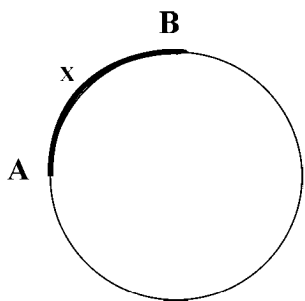


Рис. 5. Движение частицы по замкнутой траектории

Запишем данный интеграл для случая движения электрона, перемещающегося с постоянной скоростью по замкнутому контуру. При интегрировании учтем, что из уравнений (5) и (7) вытекает равенство  $v/w = p/h$ , причём для рассматриваемого примера  $p = const$ , таким образом,

$$\oint d\Phi = 2\pi \frac{p}{h} \oint dx = 2\pi \frac{p}{h} S, \quad (14)$$

где  $S$  – длина дуги орбиты. Сравнивая уравнения (13) и (14), можно видеть, что возможны будут только те орбиты, для которых интеграл

$$\oint \frac{p}{h} dx = n \quad \text{или} \quad \oint p dx = nh.$$

Длина дуги орбиты будет дозволена такая, для которой  $S = nh/p = n\lambda$ , т.е. имеют место лишь те значения  $\lambda_n$ , которые соответствуют целому числу длин волн, укладывающихся на длине данной дуги. Из последнего утверждения вытекает, что для двух соседних орбит необходимо определенное расстояние, отделяющее одну орбиту от другой.

## § 7. ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ ДЕ БРОЙЛЯ

Если электрону, движущемуся по орбите, соответствует  $\lambda = 10^{-8}$  см, то мы должны наблюдать дифракцию этих волн на кристалле. Эксперименты сводились к следующему.

Пучок электронов направлялся из электронной пушки на поверхность монокристалла никеля и отражался от него (рис. 6). Всякий монокристалл состоит из упорядоченно расположенных частиц (атомов, ионов или молекул), которые можно представить, как пространственную дифракционную решётку. Расстояние между этими частицами, т.е. период решётки  $d$ , очень мало – порядка  $10^{-8}$  см.

Для электрона, ускоряющегося в электрическом поле с разностью потенциалов  $\Delta U$  (ускоряющее напряжение), имеем:

$$E = mv^2/2 = e\Delta U; \quad (15)$$

$$p = mv = \frac{h}{\lambda}.$$

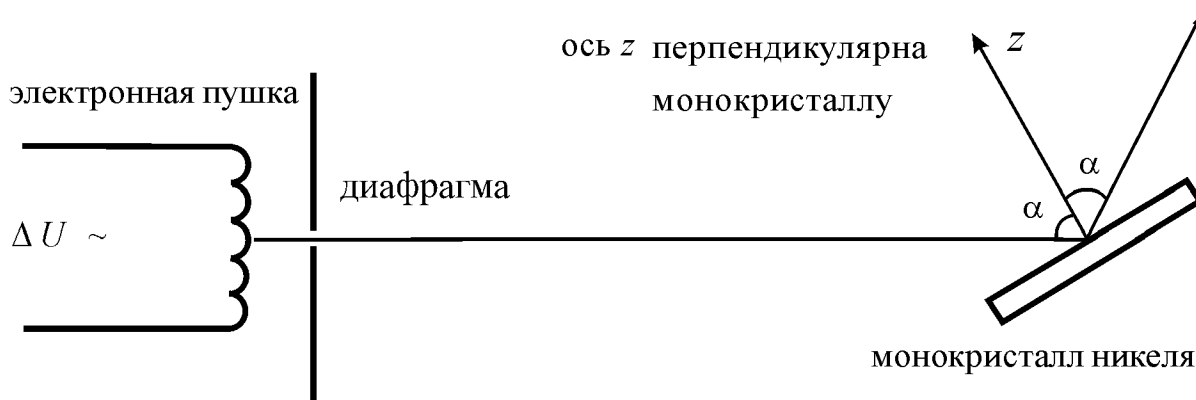


Рис. 6. Схема опыта по дифракции электронов

Запишем формулу (15) в следующем виде:

$$mv^2 = 2e\Delta U,$$

домножив обе части уравнения на  $m$ , имеем:

$$m^2 v^2 = 2me\Delta U = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2.$$

Отсюда

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me\Delta U}}.$$

Если взять  $\lambda$  в  $\text{\AA}$ , а  $\Delta U$  – в вольтах, то, подставляя значения всех постоянных, будем иметь:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.25}{\sqrt{\Delta U(\text{вольт})}}$$

В тех местах, где соблюдается правило Вульфа – Брэгга ( $d \sin \alpha = n\lambda$ , где  $\alpha$  – угол между направлением на главный максимум и осью  $z$ ), мы получаем максимум электронов. Таким образом, из результатов опыта следует, что рассеивание электронов монокристаллом никеля напоминает отражение таким кристаллом рентгеновских лучей. Уравнения, справедливые для оптических и рентгеновских лучей, оказались справедливыми и для пучка электронов. Позднее дифракцию электронов получали и от пластинок алюминия.

Таким образом было доказано, что частицы могут обладать волновыми свойствами. Это создавало качественно иную обстановку в классической физике: ранее под давлением экспериментальных фактов признавалась только корпускулярная природа света, но волновая природа физических тел не допускалась. Экспериментальные факты, изложенные выше, поставили физиков перед необходимостью создания новой, квантовой, теории, явившейся дальнейшим развитием классической физики.

Для исследования структуры вещества наряду с рентгеноструктурным анализом в настоящее время широко используется метод электронографии. Он основан на том, что дифракционные эффекты для электронов наблюдаются лишь при условии, что длина волны, связанная с электронами, имеет порядок величины межатомного расстояния в веществе. В связи с тем, что электроны имеют значительно меньшую проникающую способность, чем рентгеновские лучи, электронография чаще применяется для исследования структуры поверхностей твёрдых тел, например, при изучении коррозии и катализа.

## § 8. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ

В обычной механике любую частицу можно характеризовать не только массой, но и состоянием (т.е. скоростью и координатами)  $m, v, x$  ( $v_x, v_y, v_z, x, y, z$ ). Зная координаты и скорости в начальный момент, по действующей силе можно определить координаты и скорости в последующие моменты времени и таким образом построить траекторию движения, а в любой точке траектории найти скорость  $v$ .

Рассмотрим следующий пример. Частица проходит через щель размером  $\Delta x$ . Простоты ради будем следить за изменением только по одной оси (рис. 7).

В классической механике  $\Delta x$  можно сделать как угодно малой и тогда на экран частица попадёт в любую маленькую область. В волновой механике картина получается другая. При достаточно малой ширине щели  $\Delta x$  на экране будет наблюдаться дифракционная картина. Частицы будут приобретать составляющие скорости и в направлении оси  $x$ . Если

$\Delta x \sin \alpha = n\lambda$ , то в точке  $M$  получается второй максимум, т.е. разность хода волны будет равняться  $n\lambda$  (целому числу длин волны).

С другой стороны, составляющая импульса по оси  $x$

$$\Delta p_x = p \sin \alpha, \quad \text{т.е.}$$

$$\sin \alpha = \frac{\Delta p_x}{p} \quad \text{и} \quad \Delta x \frac{\Delta p_x}{p} = \lambda$$

(для первого максимума), или  $\Delta x \cdot \Delta p_x = p\lambda$ , но как мы

уже видели,  $p = \frac{h}{\lambda}$ , и тогда

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad \text{для первого}$$

максимума, а для любого максимума  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$ . Из

этого соотношения видно,

что если  $\Delta x \rightarrow 0$ , то  $\Delta p_x \rightarrow \infty$ . Таким образом, чем точнее мы определяем координату частицы (т.е. берём уже щель), тем большую ошибку мы допускаем в определении её скорости или импульса.

Итак, одновременно нельзя задать точно координату и импульс микрочастиц. Аналогичные уравнения справедливы и для других координат

$$\Delta p_x \cdot \Delta x_x \geq h, \quad \Delta p_y \cdot \Delta x_y \geq h, \quad \Delta p_z \cdot \Delta x_z \geq h.$$

Это так называемое соотношение неопределённостей Гейзенберга.

Взаимодействие прибора и объекта (щели и электрона) вносит такую ошибку в измерение скорости, которая равна или даже больше практической скорости частицы, и так как мы не можем избежать этой погрешности, мы не в состоянии точно определить одновременно координату и импульс частицы. Отмеченная неопределённость характерна для микрообъектов, а для макроскопических тел с нею можно не считаться. Так, для электрона  $m_e = 9.107 \cdot 10^{-28}$  г,  $\Delta x = 10^{-8}$  см, отсюда

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h, \quad m\Delta v_x = \Delta p_x$$

$$\Delta v_x = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6.623 \cdot 10^{-27} \frac{\text{см}^2 \cdot \text{г}}{\text{с}}}{9.107 \cdot 10^{-28} \text{г} \cdot 10^{-8} \text{см}} \approx 10^8 \text{см/с}.$$

Величина скорости электрона имеет тот же порядок  $10^8$  см/с, таким образом, ошибка в определении скорости такая же, как и сама скорость.

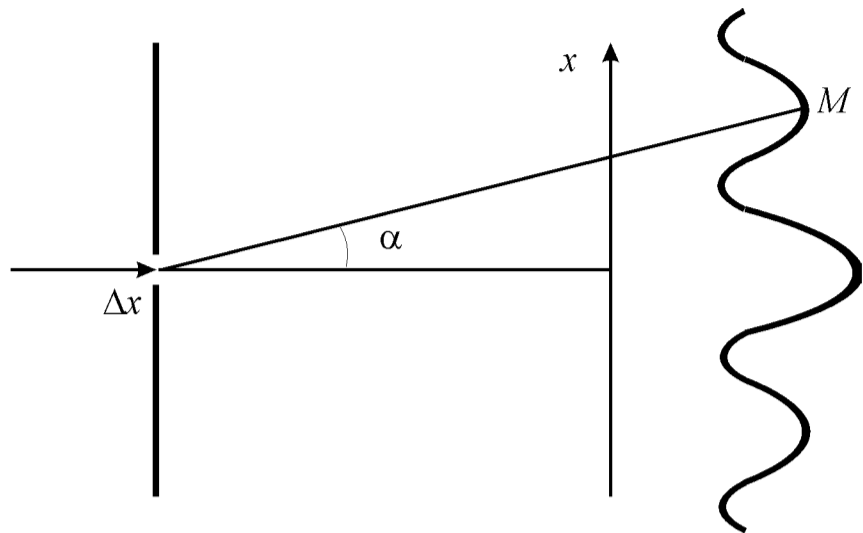


Рис. 7. Прохождение частицы через некоторую щель  $\Delta x$

Теперь разберём этот пример для частицы массой  $m = 1 \text{ г}$  и  $\Delta x = 10^{-4} \text{ см}$ .

$$\Delta v_x = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6.623 \cdot 10^{-27}}{1 \cdot 10^{-4}} \approx 10^{-23} \text{ см/с}.$$

Таким образом,  $\Delta v \ll v$  для макрочастиц, а для микрочастиц  $\Delta v \approx v$ .

## § 9. УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА

Один из этапов развития волновой механики – создание её математического аппарата, который учитывал как волновые, так и корпускулярные свойства микрообъектов. Существует несколько подходов к математическому описанию квантовой механики: Шрёдингера, Гейзенберга, Дирака. Наиболее употребительным является описание с помощью уравнения Шрёдингера.

Обычное уравнение волновой функции

$$\psi = A \cdot \sin 2\pi v \left( t - \frac{x}{w} \right), \quad (16)$$

где  $\psi$  зависит от времени  $t$  и, кроме того, является неявной функцией декартовых координат  $x, y, z$ , Шрёдингер распространил на волны Де Бройля. Дифференциальное уравнение волнового движения, исходя из равенства (16), можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 A \sin 2\pi v \left( t - \frac{x}{w} \right) = -4\pi^2 v^2 \psi.$$

Для плоской волны, распространяющейся только в направлении  $x$ , будем иметь уравнение:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 v^2}{w^2} A \sin 2\pi v \left( t - \frac{x}{w} \right) = -\frac{4\pi^2 v^2}{w^2} \psi,$$

которое удобнее записать следующим образом

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 v^2}{w^2} \psi = 0.$$

Для сферической волны, распространяющейся от одного центра, уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 v^2}{w^2} \psi = 0, \text{ где } \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \Delta - \text{оператор Лапласа.}$$



Таким образом,

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{w^2}\psi = 0. \quad (17)$$

Для того чтобы применить это уравнение к частице, необходимо связать волновые свойства с корпускулярными. Ранее было показано, что

$$P = m\nu = \frac{h\nu}{w} \text{ или } \frac{\nu}{w} = m\nu/h. \quad (18)$$

Полная энергия частицы  $E$  равна

$$E = U_{nom} + m\nu^2/2.$$

Представим данное равенство в следующем виде

$$m\nu^2 = 2(E - U_{nom}),$$

или, умножив обе части уравнения на  $m$ , получим

$$(m\nu)^2 = 2m(E - U_{nom}) \quad (19)$$

Таким образом, учитывая выражения (18) и (19), имеем

$$\left(\frac{\nu}{w}\right)^2 = (m\nu)^2/h^2 = \frac{2m(E - U_{nom})}{h^2}.$$

С учётом вышеизложенного для сферической волны можно записать

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U_{nom})\psi = 0. \quad (20)$$

Полученное равенство представляет собой уравнение Шрёдингера, которое является одним из основных уравнений волновой механики; оно связывает массу частицы  $m$ , движущуюся в заданном силовом поле  $U_{nom}$ , с энергией этой частицы  $E$  и некоторой волновой функцией  $\psi$ . Отметим, что уравнение (20) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, т.е. это уравнение Шрёдингера для стационарных состояний. В своей общей форме уравнение Шрёдингера включает время.

Иногда, с целью упрощения записи уравнения (20), вводится оператор Гамильтона (гамильтониан):

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m}\Delta + U_{nom}.$$

С введением гамильтониана запись уравнения Шрёдингера принимает более простую форму:

$$H\psi = E\psi.$$

При обычном решении уравнения Шрёдингера величины  $m$  и  $U_{nom}$  задаются, а параметры  $\psi$  и  $E$  подлежат определению. Однако естественно, что из одного уравнения две величины определить нельзя.

В связи с этим, при решении уравнения задают дополнительные условия, или, как говорят, граничные условия, а именно: ищут не любые решения, а только те, которые удовлетворяют следующим требованиям:

1. Функция  $\psi$  должна быть однозначной (т.е. в каждой точке пространства  $\psi(x, y, z)$  принимает только одно значение); непрерывной (в противном случае неясно, как определять вероятность обнаружения частицы в точке разрыва) и конечной (т.е. в данной точке пространства  $\psi(x, y, z)$  не должна обращаться в бесконечность).

2. Производные волновой функции по координатам  $\left( \frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}, \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)$  должны быть непрерывны, что будет соблюдаться, если потенциал  $U_{ном}(x, y, z)$  в данной точке ограничен.

3. Поскольку, как будет показано ниже, плотность вероятности нахождения микрочастицы в данном элементе объёма равна квадрату модуля  $|\psi|^2$  волновой функции, то должно соблюдаться требование интегрируемости  $|\psi|^2$ , т.е. условие нормировки волновой функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1.$$
 Это условие означает, что пребывание частицы где-либо в пространстве есть достоверное событие и его вероятность должна быть равна единице.

Важность приведённых условий заключается в том, что, как мы увидим, с их помощью, не решая уравнение Шрёдингера, а лишь исследуя возможные его решения, можно высказать ряд очень важных заключений об энергии рассматриваемой частицы и других физических величинах, её характеризующих.

Отметим, что в общем случае, решения, удовлетворяющие выказанным требованиям, существуют не при любых параметрах энергии частицы ( $E$ ) а только при некоторых дискретных  $E_1, E_2, E_3, \dots$  и т.д. Значения энергии, при которых существуют однозначные, конечные и непрерывные решения уравнения Шрёдингера, называются собственными значениями, а соответствующие им волновые функции  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  и т.д. – собственными функциями.

Таким образом, решить уравнение Шрёдингера значит отыскать собственные значения – это те значения энергии, которые может иметь частица в заданном силовом поле. Физический же смысл собственных функций можно истолковать таким же образом, как в оптике истолковывают смысл волновых функций. В частности, все квантовые оптические

явления – это поток дискретных частиц – фотонов, в которых локализована определённая энергия. Очевидно, с одной стороны, что такой параметр, как освещённость в различных точках, будет прямо пропорционален суммарной энергии фотонов, попадающих в эти точки за единицу времени. Следовательно, освещённость будет пропорциональна вероятности  $W$  попадания фотонов в рассматриваемую точку экрана. Обычно говорят о попадании частицы в какой-то объём  $d\tau$  ( $\tau$  – элементарный объём). С другой стороны, освещённость пропорциональна интенсивности света ( $I$ ) в рассматриваемой точке экрана. Поскольку  $I \sim A^2$ , где  $A$  – амплитуда световой волны, то освещённость также будет пропорциональна  $A^2$ . Из сопоставления двух выражений для освещённости, рассмотренных выше, можно сделать следующий вывод: квадрат амплитуды световой волны в какой-либо точке пространства является мерой вероятности попадания фотонов в эту точку. Таким образом, освещённость можно характеризовать либо  $|A|^2$ , либо вероятностью  $W$ . Поскольку амплитуда волны может быть комплексной величиной, а её квадрат, связанный с энергией, должен быть действительной величиной, берут  $|A|^2 = A \cdot A^*$ .

В оптике волновую функцию обычно записывают следующим образом

$$\psi = A \sin 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{w} \right),$$

однако существует также запись в так называемой экспоненциальной форме

$$\psi = A \left( \cos 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{w} \right) + i \sin 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{w} \right) \right),$$

основанной на формуле Эйлера

$$e^{i\beta} = \cos \beta + i \sin \beta.$$

Из математики известно, что если  $\psi$  является корнем данного уравнения, то и  $\psi^*$ , комплексно сопряжённая с  $\psi$  (два комплексных числа  $a_1 + b_1i$  и  $a_2 + b_2i$  называются сопряжёнными, если  $a_2 = a_1$ ;  $b_2 = -b_1$ ), также будет корнем этого уравнения. Исходя из сказанного, чтобы получить для квадрата параметра действительную величину, берут модуль, т.е.  $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$ .

Поскольку энергия колебания пропорциональна квадрату амплитуды, Шрёдингер принял, что «доля» частицы в каждом элементе про-

странства определяется квадратом волновой функции  $\psi$ . Так как  $\psi$  может быть комплексной величиной, то эта доля определяется квадратом модуля, т.е.  $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$ . Таким образом, в элементе объёма  $d\tau$  находится «часть» частицы, равная  $\psi \cdot \psi^* d\tau$ .

Аналогично, как и в оптике, в волновой механике модуль квадрата волновой функции  $|\psi|^2$  определяет интенсивность волн Де Бройля и имеет смысл плотности вероятности пребывания частицы в данном элементе объёма. Следовательно, дифференциал вероятности  $dW$  нахождения частицы в элементе объёма  $d\tau$  пропорционален  $|\psi|^2$  и элементу этого объёма, т.е.

$$dW = |\psi|^2 d\tau = \psi \cdot \psi^* d\tau.$$

Для нахождения вероятности пребывания частицы в конечном объёме это уравнение необходимо проинтегрировать в соответствующих пределах.

## § 10. ПРИМЕРЫ НА ПРИЛОЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОН

При свободном движении частицы её потенциальная энергия  $U$  не изменяется. Положим  $U = 0$  (это можно сделать соответствующим выбором начала отсчёта потенциальной энергии). Для простоты решения возьмём электрон, движущийся относительно только одной координаты. Тогда уравнение Шрёдингера можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0.$$

Обозначим  $\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = k^2 > 0$ , тогда  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0$ .

Такие уравнения решаются подстановкой:

$$\psi = A e^{rx}.$$

Возьмём вторую производную от подстановки

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = A r^2 e^{rx} = r^2 \psi(x).$$

Подставим это выражение в уравнение Шрёдингера.

$$r^2 \psi + k^2 \psi = 0.$$

Получили характеристическое уравнение, из которого вытекает, что  $r = \pm ki$ , следовательно  $\psi = Ae^{\pm kix}$ .

Если теперь воспользоваться тремя разобранными условиями, мы получим решение:

$$\psi = Ae^{-kix} = A(\cos kx - i \sin kx).$$

Однако нас интересует не сама функция, а плотность вероятности пребывания частицы в окрестности определённой точки, т.е.

$$|\psi^2| = \psi \cdot \psi^* = Ae^{kix} \cdot Ae^{-kix} = A^2.$$

Таким образом, плотность вероятности в данном случае не зависит от координаты. Другими словами, свободный электрон может находиться с одинаковой вероятностью в любой точке пространства. Что касается собственных значений  $E$ , то можно записать

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m},$$

т.е. оно тоже не зависит от координаты. В любой точке пространства электрон может иметь одинаковую энергию.

## § 11. ЧАСТИЦА В ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

При любой химической реакции электроны преодолевают потенциальный барьер. Действительно, электронам необходимо покинуть одни орбиты и перейти на другие. Этот переход, связанный с необходимостью пройти через область повышенной энергии может быть объяснён только с квантовых позиций.

Представим себе силовое поле, которое меняется по такому закону  $U_1, U_0, U_1$  (рис. 8).

$U = U_1$  при  $x < 0$  и  $x > l$ ;

$U = U_0$  при  $0 \leq x \leq l$ .

Допустим, что частица обладает энергией  $E_{кин}$ , тогда энергия всей системы будет  $E = E_{кин} + U_0$ . Может ли частица с таким запасом энергии ( $E$ ) выйти за пределы потенциальной ямы, скажем, в точку  $x$ ? С классической точки зрения ответ отрицательный. В самом деле, если

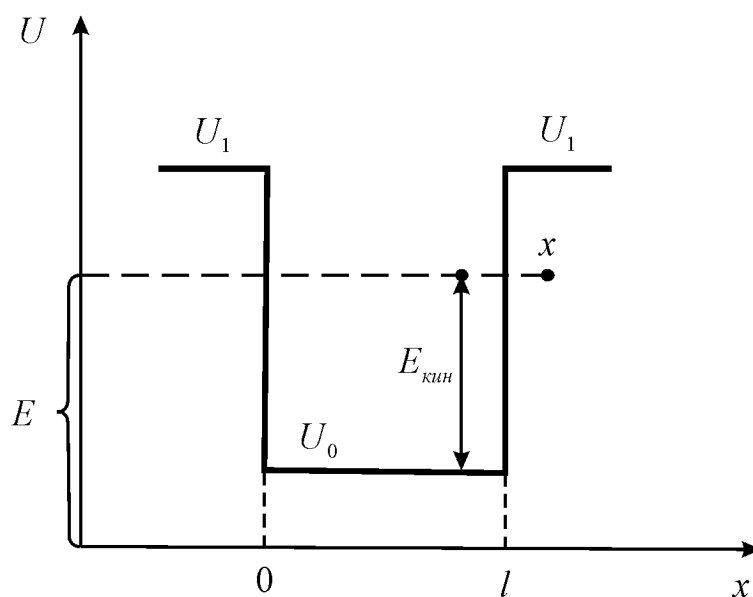


Рис. 8. Движение электрона в одномерном потенциальном ящике

$E_{кин} = m v^2/2$ , то можно сказать, что при  $0 < x < l$

$$m v^2/2 = E - U_0 > 0,$$

т.к. величина скорости – есть вещественное число, то, следовательно, частица в данном потенциальном поле может двигаться с какой-то определённой скоростью

$$v = \sqrt{\frac{2(E - U_0)}{m}} \quad (21)$$

В случае же  $x > l$  или  $x < 0$ , получаем, что

$$m v^2/2 = E - U_1 < 0.$$

Это означает, что кинетическая энергия отрицательна. Отрицательной кинетической энергии отвечает мнимая скорость, другими словами, понятие скорости, как и вообще понятие частицы, в этой области лишено смысла, т.е. частица не сможет выйти за пределы рассматриваемой потенциальной ямы.

С точки же зрения волновой механики, частица может находиться в точке  $x$ . Возьмём уравнение Шрёдингера и рассмотрим только одну координату

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0.$$

Будем решать это уравнение для случая  $x > l$ , симметричный случай  $x < 0$ ,  $U = U_1 = const$ ;  $E - U_1 < 0$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (U_1 - E) \psi = 0.$$

Обозначим:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} (U_1 - E) = k^2 > 0.$$

С учётом сделанных обозначений, уравнение Шрёдингера запишется в следующем виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - k^2 \psi = 0.$$

Решаем подстановкой  $\psi = A e^{rx}$ . Возьмём вторую производную от подстановки, подставим её в уравнение и, сократив  $\psi$ , имеем

$$r^2 - k^2 = 0, \quad r = \pm k, \quad \psi = A e^{-kx}.$$

Берём такое решение по тем же соображениям, что и ранее разобранные (необходимо соблюдение трёх принятых условий).

Будем  $x$  отсчитывать от значения  $l$ , т.е.  $x = 0$  выбираем на стенке потенциальной ямы.

Вместо  $k$  возьмём его значение  $k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U_1 - E)}$ , тогда плотность вероятности пребывания частицы в окрестности точки  $x$  будет равна

$$|\psi|^2 = A^2 e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m(U_1 - E)} \cdot x}.$$

Из уравнения можно видеть, что плотность вероятности определяется каким-то вещественным числом, большим 0, т.е., другими словами, имеет место какая-то вероятность нахождения частицы в окрестности точки  $x$ .

Поскольку квадрат модуля волновой функции  $|\psi|^2$  определяет плотность вероятности пребывания частицы в окрестности данной точки пространства, функцию  $\psi$  можно нормировать, приняв амплитуду  $A = 1$  (так называемое условие нормировки вероятностей). Так как  $|\psi|^2 = A^2$  при  $x = 0$  (когда частица подойдёт к стенке потенциальной ямы), то имеем

$$|\psi|^2 = e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m(U_1 - E)} \cdot x}.$$

Из полученного выражения вытекает, что вероятность встретить частицу за барьером увеличивается с уменьшением  $x$ , при меньшей массе частицы  $m$ , а также с уменьшением глубины ямы  $(U_1 - E)$ .

Оценим плотность вероятности пребывания электрона за потенциальным барьером:

$$m_e = 9.107 \cdot 10^{-28} \text{ г}; \quad x = 10^{-8} \text{ см};$$

при глубине ямы  $U_1 - E = 1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$

$$(h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}):$$

$$|\psi|^2 = e^{-\frac{43.14}{6.62 \cdot 10^{-27}} \sqrt{2 \cdot 9.107 \cdot 10^{-28} \cdot 1.6 \cdot 10^{-12}} \cdot 10^{-8}}.$$

Расчёт даёт следующую величину:

$$|\psi|^2 = e^{-1.026} \approx 0.35,$$

т.е. вероятность встретить электрон на расстоянии  $1 \text{ \AA}$  от стенки потенциальной ямы сравнима с вероятностью его пребывания внутри на границе потенциальной ямы.

Явление выхода частиц за пределы потенциального барьера при условии, что  $U_1 > E$ , называется туннельным эффектом. С классической точки зрения, когда  $U_1 > E$ , туннельного эффекта не должно быть. Волна же на границе барьера частично отражается, а частично переходит в другую среду при любой энергии.

Если взять  $x$  равным  $5\text{\AA}$  (в этом же примере), то  $|\psi|^2$  окажется равным  $0.5\%$ , а при  $x=10\text{\AA}$   $|\psi|^2 = 4.8 \cdot 10^{-8}\%$ , то есть вероятность пребывания частицы за пределами барьера интенсивно убывает с увеличением  $x$ .

Для протона при  $x=2\text{\AA}$   $|\psi|^2 = 10^{-43}\%$ , то есть с увеличением массы частицы вероятность её выхода за границы барьера интенсивно убывает и для классических частиц даже на атомных расстояниях вероятность выхода очень мала (практически равна 0).

Для оценки собственных значений ( $E$ ) несколько упростим задачу, т.е. возьмём  $U_0 = 0$ , а  $m$  – достаточно велико,  $U_1 \neq 0$ . Например, заключим газовые молекулы в сосуд, тогда с достаточной степенью точности уравнение Шрёдингера примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0.$$

Для решения этого уравнения необходимо найти функцию  $\psi$  и такое значение  $E$ , которое удовлетворяло бы данному уравнению; при этом функция  $\psi$  должна быть конечной, однозначной и непрерывной, и становиться равной нулю при  $x=0$  и  $x=l$  (поскольку вне этого отрезка частица находиться не может, вероятность ее нахождения, определяемая величиной  $|\psi|^2$ , за пределами данного отрезка равна нулю; чтобы функция оставалась непрерывной, в точках  $x=0$  и  $x=l$  она также должна быть равной нулю).

Функцией, которая удовлетворяет указанным условиям, является

$$\psi = A \sin \frac{\pi n x}{l}, \quad (22)$$

где  $0 \leq x \leq l$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Значение  $n=0$  исключено, так как оно означало бы отсутствие частицы в ящике ( $|\psi|^2 = 0$ ). Тогда, взяв вторую производную от уравнения (22), имеем:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\pi^2 n^2}{l^2} A \sin \frac{\pi n x}{l}$$

или, подставив в исходное уравнение, можно записать

$$\frac{\pi^2 n^2}{l^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \text{ откуда } E = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}.$$

(При преобразовании использовались следующие зависимости

$$(\sin kx)'' = k^2 \sin(kx + \pi) = -k^2 \sin kx; \quad \sin(x + \pi) = -\sin x).$$



Из полученного уравнения видим, что при  $l \neq \infty$  энергия частицы квантуется, т.е. один уровень от другого находится на тем большем расстоянии, чем меньше  $l$ .

$$\text{При } n=1 \quad E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}, \text{ при } n=2 \quad E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2}.$$

При  $l \rightarrow \infty$  граница между уровнями сливается.

Таким образом, если энергия свободной частицы не квантуется, то энергия частицы, заключённой в объёме, квантуется.

Плотность вероятности пребывания частицы имеет преимущественное положение в некоторых точках и зависит от энергетического возбуждения. (Собственные функции  $\psi = A \sin \frac{\pi n x}{l}$  для различных  $n$  представлены на рис. 9).

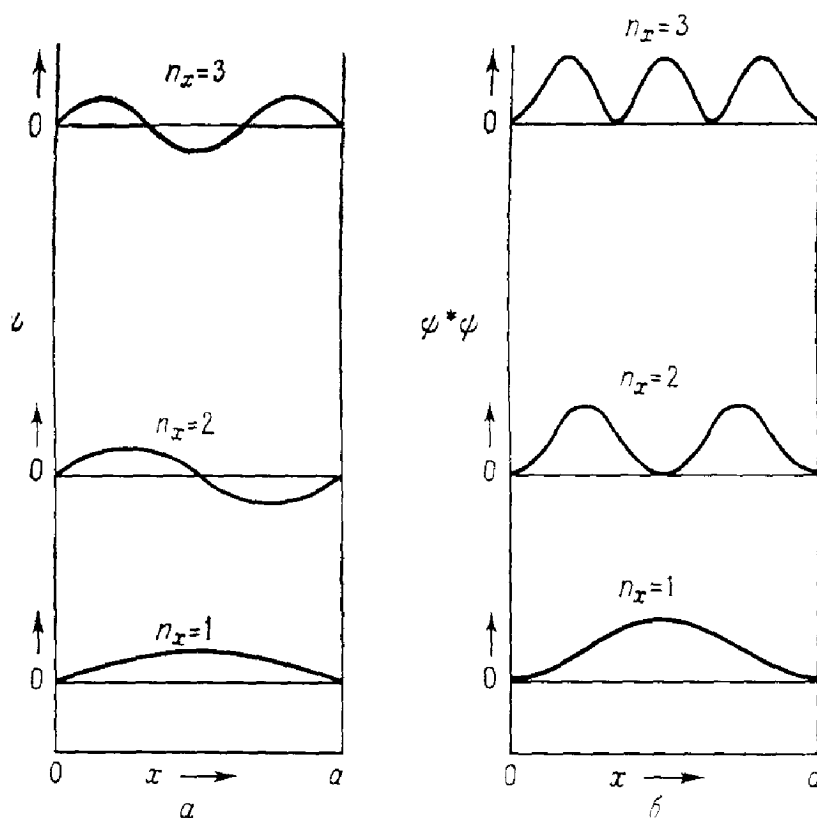


Рис. 9. Собственные функции для различных  $n$

Найдём собственные значения уравнения Шрёдингера для случая идеального газа, заключённого в куб со стороной  $l$  (рис. 10). Допустим, что имеем в сосуде идеальный газ. Так как газ идеальный, молекулы не взаимодействуют между собой, поэтому внутри  $U_0 = 0$ . Данная задача аналогична предыдущей, только движение частицы может происходить по трём координатам.

Запишем уравнение Шрёдингера для данного случая

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0.$$

Попробуем решить следующей подстановкой

$$\psi = A \sin \frac{\pi n_1 x}{l} \cdot \sin \frac{\pi n_2 y}{l} \cdot \sin \frac{\pi n_3 z}{l}.$$

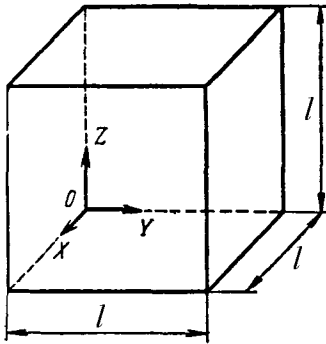


Рис. 10. Трёхмерный потенциальный ящик

При  $x=0$  и  $x=l$ ;  $y=0$  и  $y=l$ ;  $z=0$  и  $z=l$ :  
для этих точек  $\psi(x, y, z) = 0$ .

Возьмём теперь вторые производные и сразу проведём преобразование, тогда имеем

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\pi^2 n_1^2}{l^2} \psi; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\frac{\pi^2 n_2^2}{l^2} \psi; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\pi^2 n_3^2}{l^2} \psi;$$

$$\frac{\pi^2}{l^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E; \quad E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).$$

Получили выражение для энергии идеального газа. Энергия любой молекулы идеального газа, заключённого в ограниченной области при конечном  $l$ , меняется не непрерывно, а дискретно. Молекула не может обладать любой энергией. Так же, как и в случае одномерного потенциального ящика, величины  $n_1, n_2, n_3$  могут принимать любые, но только целочисленные значения от 0 до  $\infty$ .

Вернёмся теперь к одномерной задаче, когда частица находится в потенциальной яме. Этому случаю иногда уподобляют движение электрона в пределах куска металла. В пределах куска электрон движется свободно, а на границах куска встречает энергетический барьер.

Если имеем моль вещества (скажем, одноатомный металл, например Na), то в нём содержится  $N_A$  (число Авогадро) свободных электронов. При температуре, равной абсолютному нулю, все электроны должны находиться на самом низком энергетическом уровне. Однако принцип Паули позволяет находиться на одном уровне не более чем двум электронам. Эти два электрона будут различаться ориентацией спинов.

Верхний уровень, заполненный электронами, называется границей Ферми.  $W_e$  – работа выхода электрона из металла при  $T = 0$

$$W_e = U_1 - \zeta.$$

Для каждого металла величина  $W_e$  вполне определённая величина. Таким образом, чтобы электроны могли вылетать за пределы металла, его надо облучать фотонами, т.е. подводить энергию.

Однако опыт показывает, что при низких температурах в электрическом поле из металла вылетают электроны в значительных количествах, выход их из металла в данном случае можно объяснить только туннель-эффектом (это явление получило название холодной эмиссии).

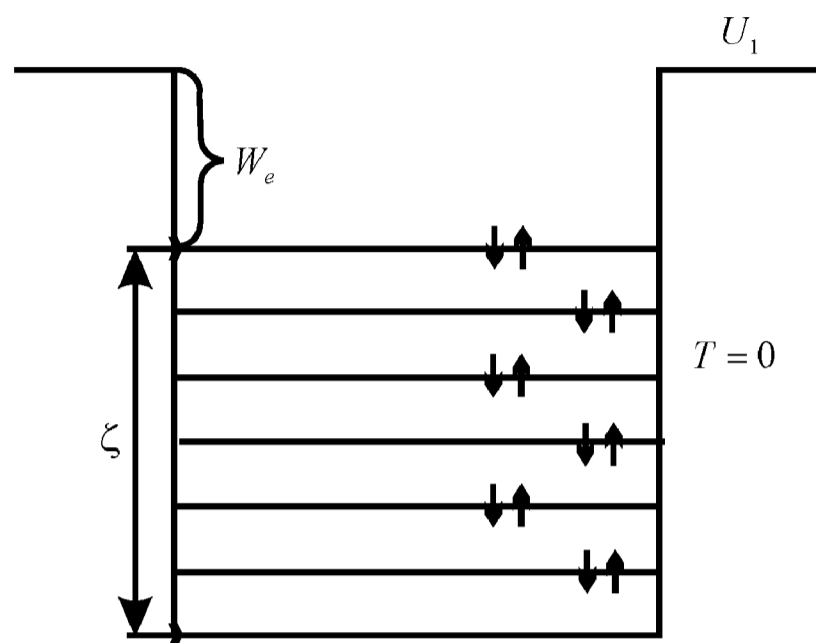


Рис. 11. Схема заполнения энергетических уровней электронами

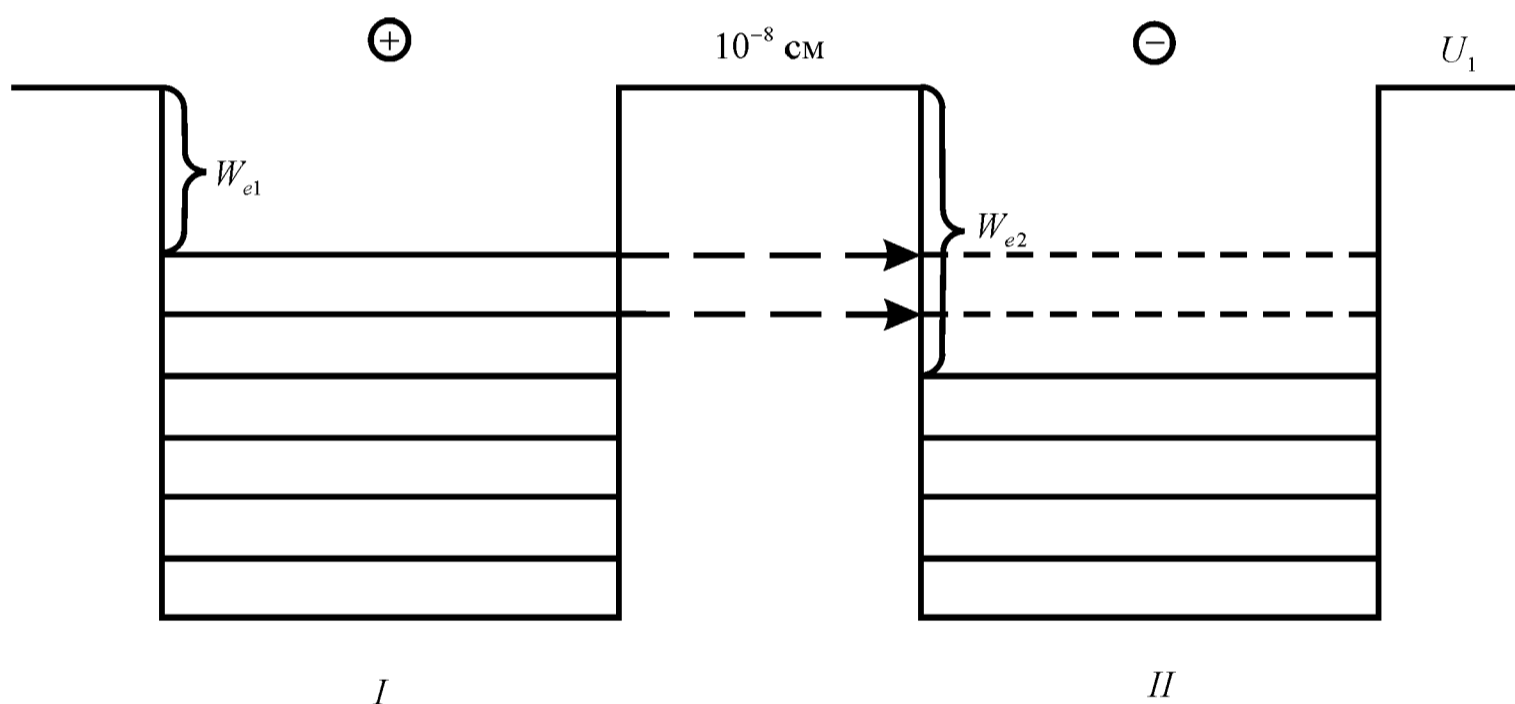


Рис. 12. Схема перехода электронов между различными контактирующими металлами

Если мы возьмём два куска металла с различной работой выхода электрона, и приведём их в контакт так, чтобы сблизить их на расстояние порядка  $10^{-8}$  см, то при  $T = 0$  за счёт туннель-эффекта электроны из первого куска перейдут на свободные уровни второго куска металла. В связи с этим первый металл, из которого ушли электроны, будет иметь положительный заряд, а второй – отрицательный заряд, т.е. на границе двух металлов появится скачок потенциалов (рис. 12).

Если при  $T > 0$  некоторые электроны с высоких уровней переходят на следующие незанятые уровни, то идеальное энергетическое расположение частиц нарушается, границы Ферми даже может и не быть.

Тем не менее, металл, у которого граница Ферми была ниже, будет заряжаться отрицательно, поскольку в него будет преимущественный переход электронов.

В самом металле электрическое поле, вырывающее электроны из отдельных атомов и молекул можно уподобить периодически меняющейся величине  $(U_1 - U_0)$ . В этом случае дозволённые значения энергии электрона меняются по зонам, т.е. в пределах каждой зоны электрон может принимать любые дозволённые значения энергии, а расположение одной зоны относительно другой в пространстве может быть самым различным (зависит от импульса частиц).

Если отдельные зоны перекрываются, то имеем типичный металлический проводник, если расстояние между зонами велико, то это типичный изолятор.

## § 12. ЛИНЕЙНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Если материальная точка вращается по окружности с угловой скоростью  $\omega = const$ , то её проекция на любую ось будет совершать гармонические колебания (рис. 13).

$$x = A \sin 2\pi\nu t.$$

Этот пример интересен тем, что каждый атом в твёрдом теле (например в металле) в первом приближении можно уподобить трём линейным гармоническим осцилляторам.

Чтобы определить, какие значения энергии может принимать осциллятор, запишем энергию поля, в котором происходят колебания, а затем воспользуемся уравнением Шрёдингера

$$E_{кин} = m v^2 / 2; v = \frac{dx}{dt} = 2\pi\nu A \cos 2\pi\nu t;$$

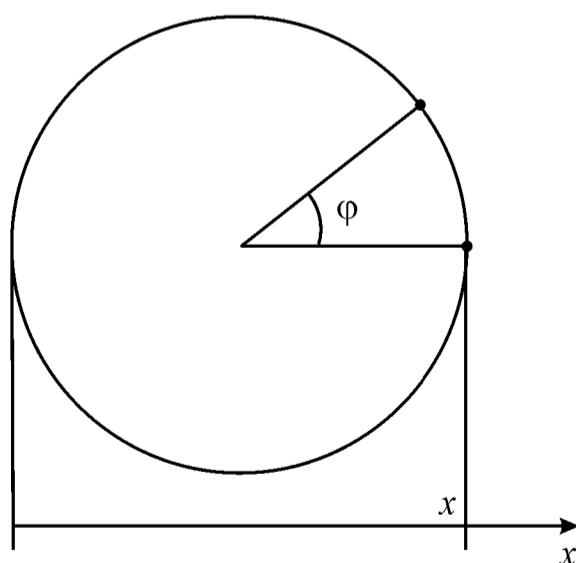


Рис. 13. Представление движения точки по окружности линейным гармоническим осциллятором

$$E_{кин} = \frac{4\pi^2\nu^2 mA^2 \cos^2 2\pi\nu t}{2} = 2\pi^2\nu^2 mA^2 \cos^2 2\pi\nu t.$$

Рассматриваемую частицу можно уподобить маятнику, поскольку закон движения будет тот же самый. Известно, что когда маятник находится в среднем положении, т.е. когда  $\cos 2\pi vt = 1$ , то его полная энергия равна кинетической, т.е.

$$(E_{\text{кин}})_{\text{max}} = E_{\text{полн}} = 2\pi^2 v^2 mA^2.$$

Потенциальная же энергия  $U$  в любом положении будет равна

$$U = E_{\text{полн}} - E_{\text{кин}} = 2\pi^2 v^2 mA^2 (1 - \cos^2 2\pi vt) = 2\pi^2 v^2 mA^2 \sin^2 2\pi vt.$$

Следовательно,  $U = 2\pi^2 v^2 mx^2$ . Так меняется потенциальная энергия частицы, если она совершает гармонические колебания.

Теперь полученные значения для энергий подставим в уравнение Шрёдингера.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0.$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left( \frac{8\pi^2 m}{h^2} E - \left( \frac{4\pi^2 vm}{h} \right)^2 x^2 \right) \psi = 0$$

Обозначим  $\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \alpha$  и  $\frac{4\pi^2 vm}{h} = \beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры системы. Тогда

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0.$$

Сведём это уравнение к известному виду следующей подстановкой

$$x = \frac{z}{\sqrt{\beta}}, \text{ тогда } dx = \frac{dz}{\sqrt{\beta}}, \text{ } dx^2 = \frac{dz^2}{\beta}.$$

$$\beta \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + (\alpha - \beta z^2) \psi = 0.$$

Разделим почленно на  $\beta$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - z^2 \right) \psi = 0.$$

Из математики известно, что это уравнение имеет однозначное, конечное и непрерывное решение при значениях параметров

$\frac{\alpha}{\beta} = 1, 3, 5, 7, \dots, (2n + 1)$ , где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Учитывая это, получаем:

$$\left( \frac{8\pi^2 m E}{h^2} / \frac{4\pi^2 vm}{h} \right) = 2n + 1, \text{ или } \frac{2E}{h\nu} = 2n + 1, \text{ откуда } E = (n + 1/2)h\nu,$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Другими словами, если частица совершает гармонические колебания, то их энергия меняется порциями величины

$$h\nu \quad n=0 \quad \frac{h\nu}{2}, \quad n=1 \quad \frac{3h\nu}{2}, \quad n=2 \quad \frac{5h\nu}{2}.$$

Таким образом, то, что Планк принял как допущение, автоматически вытекает из уравнения Шрёдингера.

Собственные функции гармонического осциллятора представлены на рис. 14.

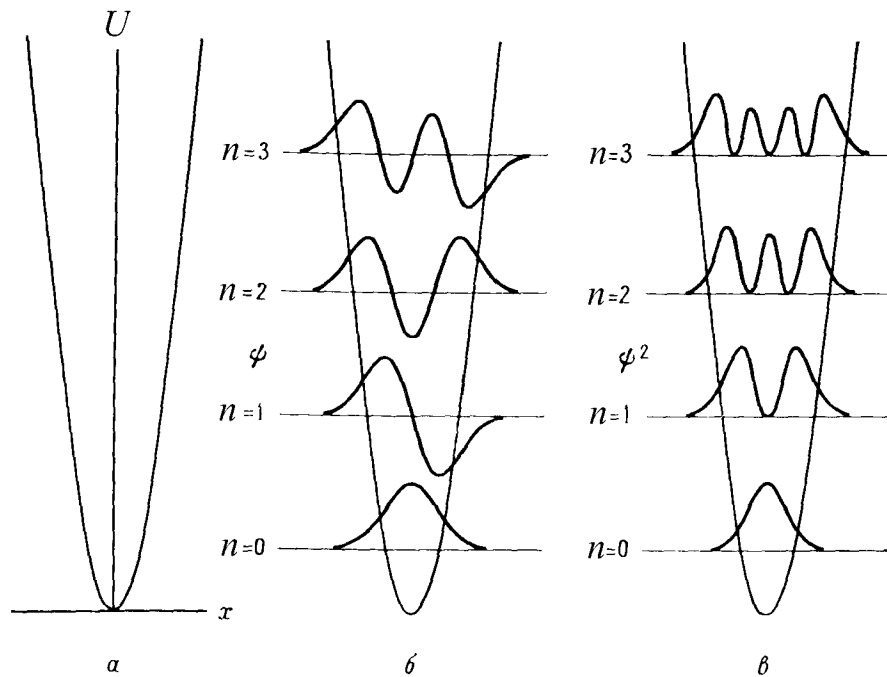


Рис. 14. Собственные функции гармонического осциллятора:  
 а - потенциальная яма осциллятора по классическим представлениям;  
 б и в - квантовомеханическое описание

Интересно отметить, что даже на самом низком уровне, когда  $n = 0$ , линейный гармонический осциллятор имеет определённую энергию, равную  $\frac{h\nu}{2}$ , т.е. наименьшая энергия, которой может обладать ли-

нейный гармонический осциллятор, отлична от нуля и равна  $\frac{h\nu}{2}$ . Эта

энергия называется нулевой энергией и не может быть отнята от осциллятора никаким охлаждением вплоть до абсолютного нуля. Раньше предполагали, что при  $T = 0$  энергии в теле нет, но волновая механика это утверждение опровергает.

### § 13. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦ

Если частица массой  $m$  вращается в плоскости по окружности радиусом  $r$  и имеет длину волны  $\lambda = \frac{h}{p}$ , амплитуда которой меняется по координате, перпендикулярной плоскости вращения (рис. 15), то такое движение может быть описано моментом вращения (угловым моментом):

$$J = pr$$

и моментом инерции:

$$I = mr^2.$$

Кинетическая энергия системы составит:

$$E_k = mv^2/2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2 r}{2mr^2}, \text{ то есть } E_k = \frac{J^2}{2I}.$$

Из рис. 15 видно, что  $\lambda$  должна быть квантована, так как угол поворота меняется от 0 до  $2\pi$  и  $\lambda$  должна укладываться целое число раз  $n$  на длине окружности  $2\pi r$ , то есть  $\lambda = 2\pi r/n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Поскольку движение частицы может происходить по часовой стрелке или против, момент вращения может быть положительным (вектор момента направлен по оси  $z$ , движение – против часовой стрелки) или отрицательным (вектор момента направлен обратно оси  $z$ , движение – по часовой стрелке).

Эта ситуация представлена на рис. 16. Следовательно:  $J = pr = \frac{hr}{\lambda} = \frac{hnr}{2\pi r} = n\hbar$ .

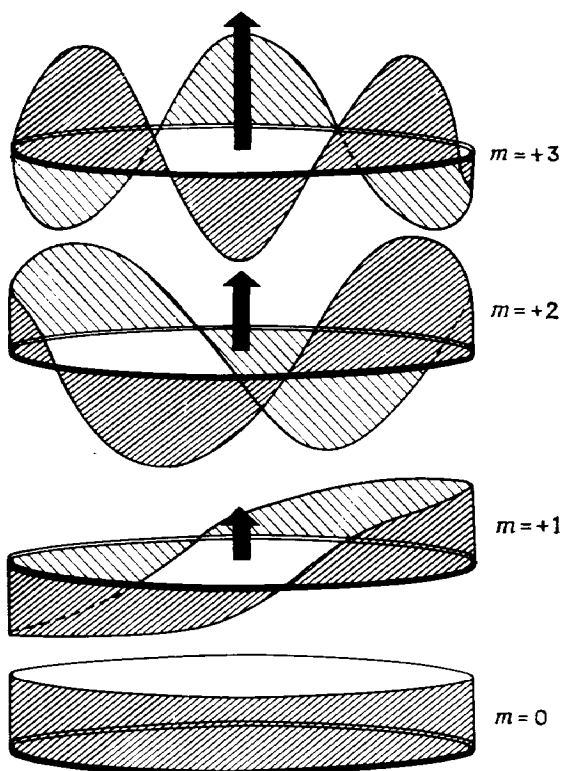


Рис. 15. Вращательное движение частицы по окружности

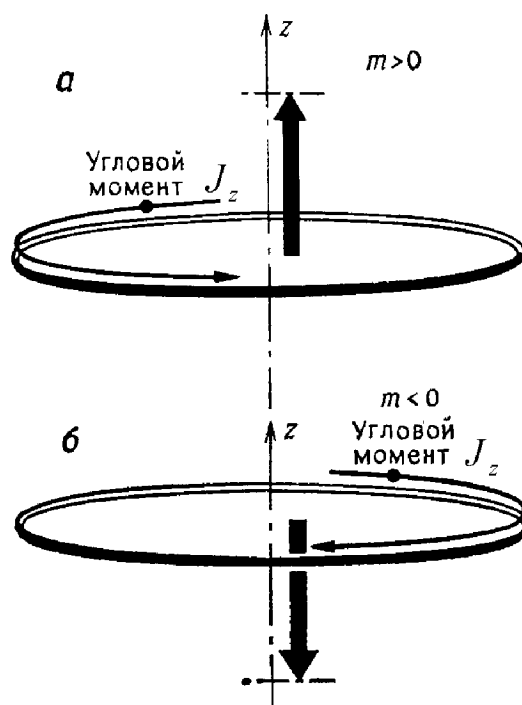


Рис. 16. Угловой момент вращающейся частицы

Если вектор момента не совпадает с осью вращения  $z$ , мы будем иметь дело с проекцией углового момента на эту ось  $J_z$ . Простая замена в полученной формуле момента на его проекцию даёт

$$J_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

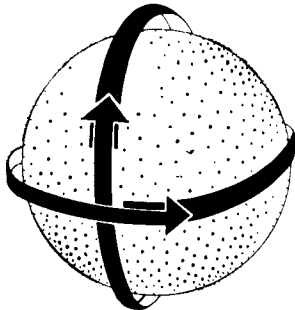
где  $m_l$  – новое квантовое число (при движении против часовой стрелки  $m_l > 0$ ; при движении по часовой стрелке  $m_l < 0$ ; см. рис. 15 и 16).

Момент вращения квантован и зависит от направления вращения (знак  $m_l$ ). Энергия

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

квантована и не зависит от направления вращения (квадрат  $m_l$ ).

При переходе к движению в трех измерениях непосредственное решение уравнения Шрёдингера при наложении уровня непрерывности  $\psi$  – функции при движении в двух перпендикулярных плоскостях (см. рис. 17) даёт результаты:



1. Угловой момент относительно оси  $z$

$$J_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l,$$

где  $l$  – верхний предел.

2. Угловой момент (для трёх измерений)

$$J = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$

где  $l$  – квантовое число углового момента.

3. Энергия:

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}.$$

Рис. 17. Вращение частицы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

Таким образом, в системах микрочастиц, которыми, например являются атомы, и в которых имеет место вращательное движение, наряду с квантовым числом  $n$ , которое в квантовой химии называется главным квантовым числом, имеется квантовое число углового момента  $l$ , которое называется орбитальным квантовым числом.

Из соотношения для энергии ( $E_l$ ) видно, что она не зависит от  $m_l$ , т.е. от ориентации движения.



Квантовое число  $m_l$  ограничивается  $2l + 1$  дискретными значениями для любого  $l$ . Поэтому проекция  $J_z$  на ось  $z$  квантована, то есть ориентация в пространстве плоскости вращения также квантована — в этом состоит принцип квантования пространства (рис. 18).

В квантовой химии квантовое число  $m_l$  носит название магнитного квантового числа.

В квантовомеханических системах кроме вращения самих атомов имеет место вращение отдельных электронов, которое впервые было изучено в эксперименте Штерна и Герлаха. Суть этого эксперимента (рис. 19) состояла в том, что движущиеся частицы с электронами, вращение которых создаёт магнитное поле, взаимодействуют с магнитом и на фотопластине проявляются полосы.

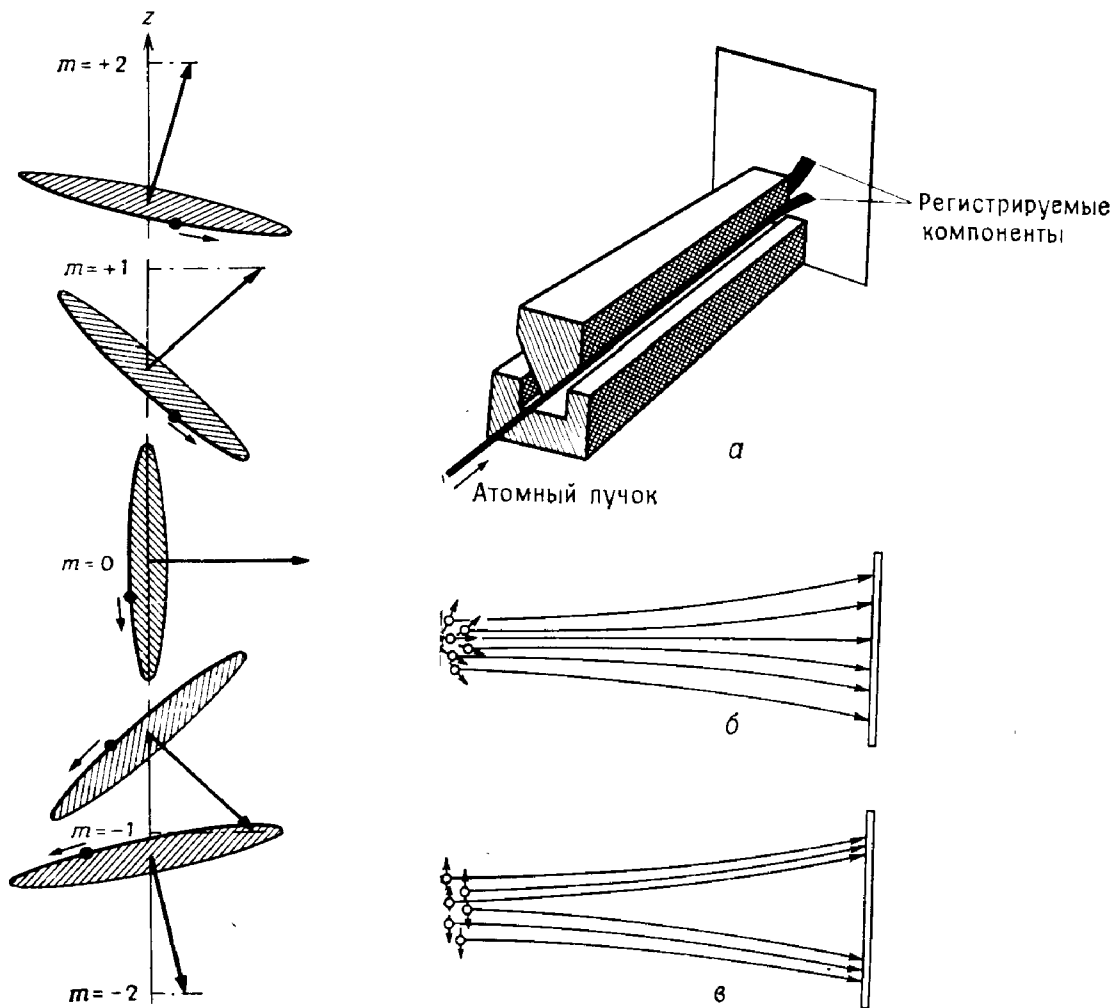


Рис. 18. Проекция углового момента на ось  $Z$  в зависимости от квантового числа  $m_l$

Рис. 19. Схема эксперимента Штерна и Герлаха. Общая схема (а). Предполагаемый результат по классическим представлениям (б). Результат эксперимента, согласующийся с квантовой теорией (в)

Для серебра Ag было получено две полосы, то есть, с одной стороны, имелась двойная ориентация в пространстве. С другой стороны, поскольку квантовое число  $m_l$  ограничивается значениями  $2l+1$ , то ориентаций не может быть две (а только 0; 3; 5 и т. д.). Результат этого опыта был приписан вращению электрона не вокруг ядра (орбитальному), а вокруг своей собственной оси – спиновому угловому моменту  $S$ . Квантовое число углового момента  $S$  обозначается  $s$  (аналогично  $l$ ); а проекция на ось  $z$  –  $m_s$  (аналогично  $m_l$ ). Квантовое число  $m_s$  носит название спинового квантового числа.

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar; \quad S_z = m_s \hbar.$$

Для электрона всегда  $s = 1/2$ ,  $m_s = \pm 1/2$ ; то же – для протона и нейтрона. А для элементарных частиц мезонов и фотонов (например) –  $s = 1$ . Спин электрона – более сложное понятие, чем просто движение вокруг оси. Дирак теоретически доказал существование спина, применяя теорию относительности к квантовой механике.

Итак, величина орбитального углового момента ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) и спинового углового момента ( $s$ ) неотрицательна. Квантовые числа ориентации углового момента  $m_l$  и  $m_s$  и положительны, и отрицательны.

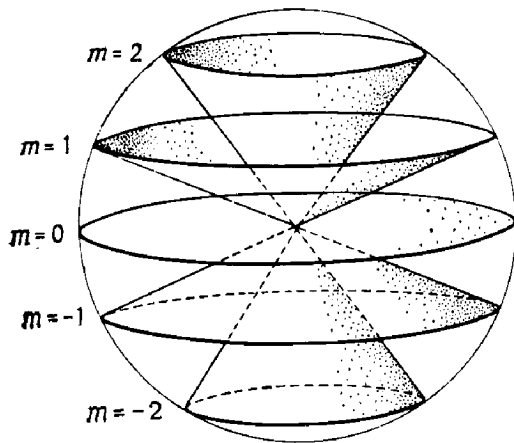


Рис. 20. Векторная модель углового момента.

При рассмотрении предполагалось, что угловые моменты определены для произвольной оси  $z$ . Из принципа неопределенности Гейзенберга следует, что моменты по  $x$  и  $y$  неопределены и о них говорить не приходится.

Это наглядно можно видеть в векторной модели углового момента (рис. 20): векторы лежат на конусах, то есть их проекции на  $x$  и  $y$  неопределены, тогда как проекция на ось  $z$  составляет вполне определенную величину.

## ГЛАВА II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

### § 1. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТИ К ОПИСАНИЮ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ

Прежде чем перейти к рассмотрению данной главы, напомним некоторые способы описания состояний обсуждаемых систем. Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние системы может быть описано определенной функцией координат  $\psi(x, y, z)$ , которая называется волновой функцией системы. Эта функция определяет вероятностные характеристики местоположения частицы и некоторых других физических величин. Местоположение частицы, например, является типичной непрерывной случайной величиной в представлении теории вероятностей. Как известно из этой теории, вероятность непрерывной случайной величины в конкретной точке пространства  $(x, y, z)$  равна нулю, поэтому в теории вероятностей рассматривается (при одномерном представлении) не вероятность попадания в точку  $x$ , а вероятность попадания случайной величины в интервал от  $-\infty$  до  $x$  (исключая саму эту точку). Эта вероятность зависит от  $x$ , а имеющаяся зависимость называется функцией распределения вероятности  $F(x)$ , которая при минус бесконечности составляет 0, а при плюс бесконечности равна 1 (т.к. случайная величина распределена от  $-\infty$  до  $+\infty$ ). Рассматриваемая функция неубывающая, т.к. при увеличении  $x$  вероятность может только суммироваться. Функция распределения местоположения частицы при одномерном представлении относительно оси  $x$ , проходящей через центр ядра ( $x = 0$ ), для 1s-электрона показана на рис. 21.

При  $x \rightarrow -\infty$  функция распределения стремится к нулю, в месте локализации частицы (электрон вблизи ядра,  $x = 0$ ),  $F(x)$  претерпевает изменение (возрастает, приближаясь к единице) и при  $x \rightarrow +\infty$  рассматриваемая функция стремится к единице. Характер роста функции распределения в месте локализации частицы говорит о её «размытости»: чем выше крутизна возрастания  $F(x)$ , тем «чётче» локализована частица. Таким образом, явный физический смысл имеет не сама функция распределения, а её первая производная  $f(x)$ :

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx},$$

которая называется плотностью распределения вероятности, или плотностью вероятности. Как мы уже знаем, с плотностью вероятности пребывания частицы в данной точке идентифицируется квадрат модуля волновой функции.

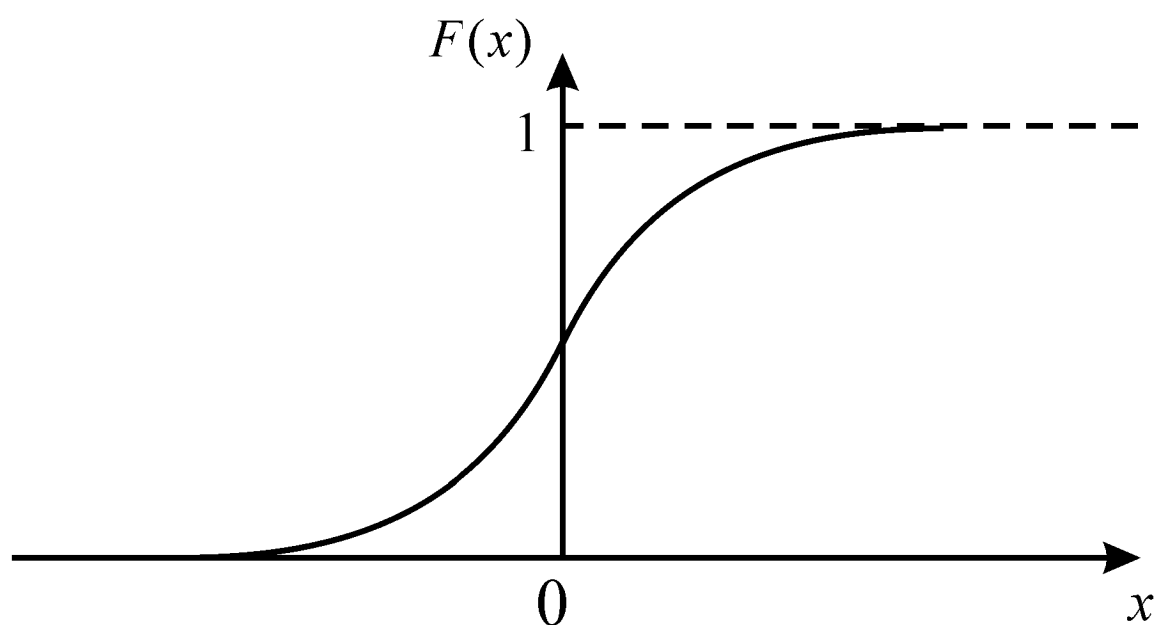


Рис. 21. Функция распределения вероятности местоположения частицы при одномерном представлении для 1s-орбитали

Одномерное представление её для 1s-орбитали показано на рис. 22.

Отметим, что поскольку  $F(x)$  – функция неубывающая, то плотность вероятности не может быть величиной отрицательной. Функция распределения вероятности в какой-то точке  $x$  равна:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx.$$

Другими словами, вероятность случайной величины для точки  $x$  равна площади под кривой плотности вероятности от  $-\infty$  до  $x$ , если же интеграл взять на всей числовой оси, то получим полную вероятность, которая должна равняться единице:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1.$$

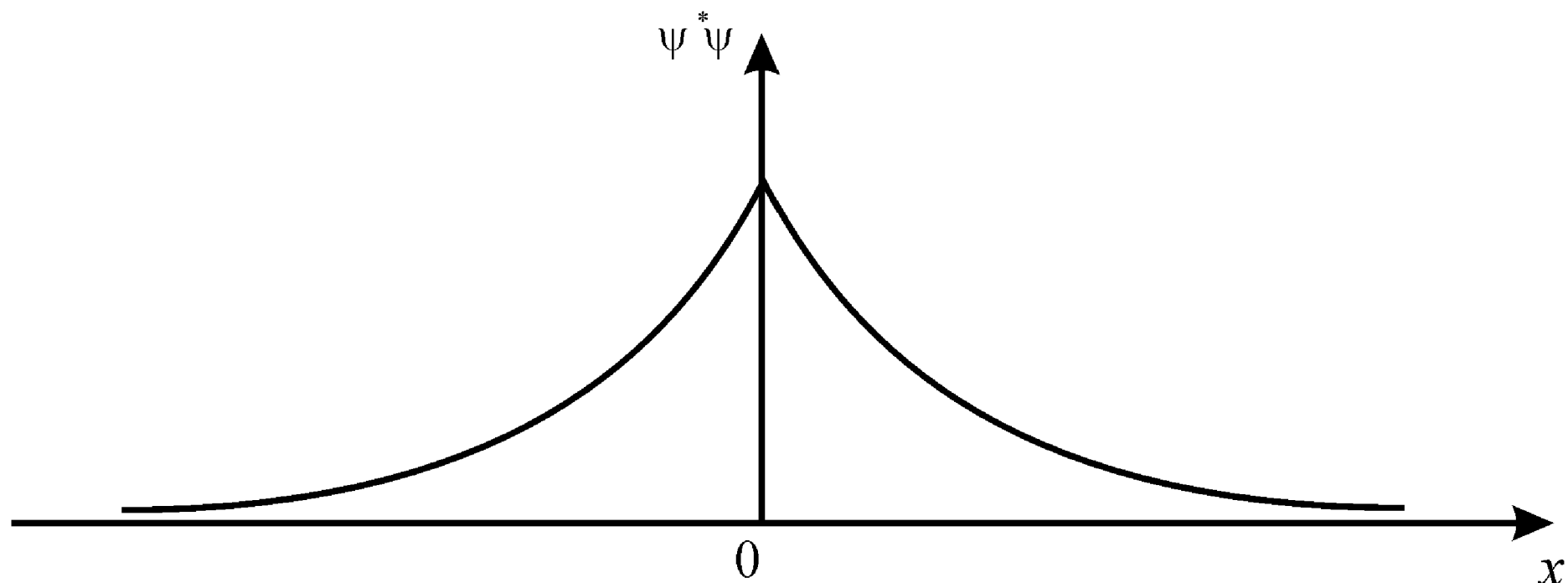


Рис. 22. Плотность вероятности пребывания электрона около ядра для 1s-состояния (при одномерном представлении)

Вероятность попадания случайной величины на отрезок от  $a$  до  $b$  имеет физический смысл, т.к. определён интеграл:

$$W_{a \div b} = F(b) - F(a) = \int_a^b f(x) dx.$$

В этом плане интересен случай, когда отрезок  $ab$  стремится к 0:

$$W_{x+(x+dx)} = F(x+dx) - F(x) = \int_x^{x+dx} f(x)dx,$$

или в дифференциальном виде:

$$dW = f(x)dx.$$

Величина  $f(x)dx$  называется элементом вероятности. Таким образом, вероятность (в обычном определении) случайной величины в точке  $x$  равна нулю, а вероятность в окрестности точки  $x$  (т.е.  $x+dx$ ) нулю не равна, хотя и является бесконечно малой.

Перейдём теперь к трёхмерной задаче в приложении к волновой функции. Плотность вероятности в этом случае будет иметь вид:

$$|\psi(x, y, z)|^2 = \frac{\partial^3 F(x, y, z)}{\partial x \partial y \partial z},$$

а трёхмерная функция распределения

$$F(x, y, z) = \int_{-\infty}^z \int_{-\infty}^y \int_{-\infty}^x |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz.$$

Тройной интеграл от  $-\infty$  до  $+\infty$  равен полной вероятности:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1,$$

где  $\tau$  – элементарный объём. В этом состоит так называемое условие нормировки волновой функции, которое использовалось ранее при получении решений уравнения Шрёдингера.

Отметим, что в полярных координатах уравнение для плотности вероятности записывают в следующем виде:

$$|\psi(r, \vartheta, \phi)|^2 = \frac{\partial^3 F(r, \vartheta, \phi)}{\partial \tau}.$$

## § 2. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

Одним из важнейших объектов квантовой механики является атом. Представим себе систему, в центре которой имеется заряд  $Ze$  и вокруг этого заряда движется электрон (рис. 23). Поскольку рассматривается только один электрон, то при  $Z=1$  имеем атом H, при  $Z=2$  – ион  $\text{He}^+$ , при  $Z=3$  – ион  $\text{Li}^{2+}$ , при  $Z=4$  – ион  $\text{Be}^{3+}$ , и т.д.

Потенциальная энергия данной системы будет равна

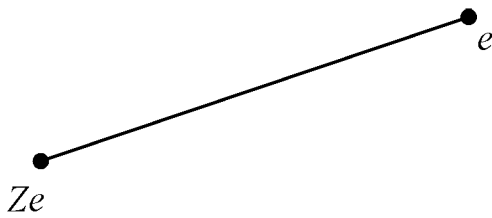


Рис. 23. Схема расположения электрона относительно ядра

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Потенциальная энергия двух разноименно заряженных тел с зарядами  $Ze$  и  $e$ , находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, определяется работой, которую необходимо совершить для перемещения этих тел из положения с нулевой потенциальной энергией (которая соответствует  $r = \infty$ ) на заданное расстояние  $r$ . Эта работа в соответствии с законом Кулона выражается интегралом

$$\int_{\infty}^r \frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

(Отметим, что при вычислении по закону Кулона и по некоторым другим формулам электростатики часто встречается множитель  $1/(4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2$ , где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная  $1/(4\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ Кл}^2 / (\text{н} \cdot \text{м}^2))$ ).

Подставив значение потенциальной энергии в уравнение Шрёдингера, получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0.$$

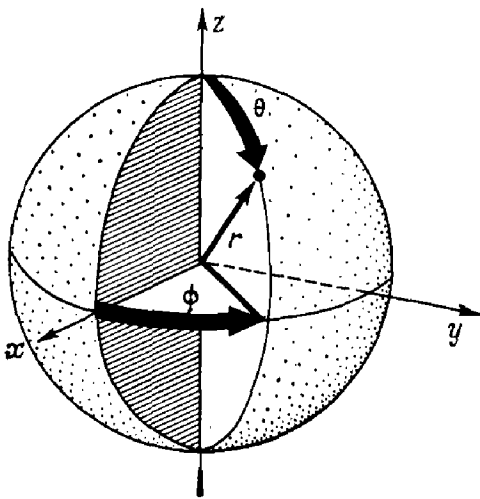


Рис. 24. Точка в системе полярных координат

Поскольку величина потенциальной энергии зависит только от  $r$ , движение электрона в подобных задачах удобно рассматривать в полярной системе координат, центр которой совпадает с ядром атома (рис. 24).

Если в прямоугольной (декартовой) системе координат положение частицы задается координатами  $x, y, z$ , то в полярной системе оно определяется величиной радиуса-вектора  $r$  (расстоянием от центра) и углами  $\vartheta$  (угол широты) и  $\phi$  (угол долготы). Из рис. 24 видно, что полярные координаты связаны с прямоугольными следующими соотношениями:

$$x = r \cdot \sin \vartheta \cos \phi, \quad y = r \cdot \sin \vartheta \sin \phi, \quad z = r \cdot \cos \vartheta.$$

Уравнение Шредингера в сферических (полярных) координатах записывается следующим образом:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

где  $\mu$  – приведенная масса, равная  $\frac{m_e \cdot M_{\text{ядра}}}{m_e + M_{\text{ядра}}}$ .

Оператор Лапласа в данных координатах имеет такой вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Как и при решении задачи для трехмерного потенциального ящика, функцию  $\psi$  удобно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(r, \vartheta, \phi) = R(r) \cdot \Phi(\phi) \cdot \Theta(\vartheta) \quad (23)$$

Выражение  $R(r)$  называется радиальной частью волновой функции, произведение  $\Phi(\phi) \cdot \Theta(\vartheta)$  составляет ее угловую часть.

Наличие трёх степеней свободы приводит к тому, что в решении появляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения – три квантовых числа; они обозначаются буквами  $n, l, m$ . Эти величины входят в выражения как радиальной, так и угловой составляющих волновой функции; в самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для атома водорода можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} R(r) &= f_1(n, l), \\ \Theta(\vartheta) &= f_2(l, m), \\ \Phi(\phi) &= f_3(m). \end{aligned}$$

При этом  $n$  меняется от 1 до  $\infty$ . Для данного значения  $n$  величина  $l$  меняется от 0 до  $n-1$ , и для заданного значения  $l$  число  $m$  меняется от  $-l$  до  $+l$ .

Рассмотрим волновые функции, отвечающие  $n$ , равному 1 и 2 при  $l=0$ . Для  $l=0$   $\Theta$  и  $\Phi$  – постоянные числа, их произведение дает величину  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ . Таким образом,  $\psi$  пропорциональна  $R$ , т.е. в этом случае волновая

функция обладает сферической симметрией (не зависит от углов  $\vartheta$  и  $\phi$ ). Решения для радиальной функции  $R(r)$ , которая и содержит наиболее интересную информацию, при  $n = 1$  и  $2$ ,  $l = 0$ , имеют следующий вид:

$$R(r)_{1s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}; \quad R(r)_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (24)$$

Исходя из приведенных данных для  $\psi$ -функции в указанных состояниях получим такие уравнения:

$$\psi_{n=1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}; \quad \psi_{n=2} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}. \quad (25)$$

Параметр  $a_0$  (уравнения 24 и 25) имеет значение радиуса первой борвской орбиты – наиболее вероятного расстояния между электроном и протоном в 1s-состоянии атома водорода:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu Ze^2} = 5.29 \cdot 10^{-12} \text{ м}, \quad \text{где} \quad \hbar = h/(2\pi).$$

При  $l > 0$  угловые функции  $\Phi(\phi) \cdot \Theta(\vartheta)$  уже не будут являться постоянными величинами и для нахождения решений появится необходимость учитывать их функциональную зависимость.

Отметим, что при квантовомеханическом рассмотрении атомов часто пользуются специальной системой единиц, применение которой позволяет упростить запись используемых и получаемых соотношений. В этой системе за единицу измерения длины принят радиус первой борвской орбиты электрона в атоме водорода. При таком выборе единицы длины расстояние от ядра будет выражено в безразмерных единицах  $\rho = r/a_0$ , например, для атома водорода уравнения (25) будут записаны следующим образом:

$$\psi_{n=1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\rho}; \quad \psi_{n=2} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Зависимости радиальных функций для различных орбиталей атома водорода приведены на рис. 25,а. Данные функции для всех состояний, кроме S- типа, обращаются в нуль в начале координат (т.е. при  $r = 0$ ).



Вероятность (бесконечно малая)  $dW$  обнаружить электрон в окрестности точки с координатами  $(r, \vartheta, \phi)$  в объёме  $d\tau$  определяется равенством:

$$dW = |\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \phi)|^2 d\tau, \quad (26)$$

где  $d\tau = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi dr$  (в сферических координатах).

Отметим, что углы  $\vartheta$  и  $\phi$  находятся в пределах:  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \vartheta \leq \pi$ . С учётом уравнения (23) данную вероятность запишем в следующем виде:

$$dW = |R(r)|^2 r^2 dr \cdot |\Theta\Phi(\vartheta, \phi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi.$$

Поскольку для угловой части волновой функции можно записать условие нормировки:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Theta\Phi|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi = 1,$$

вероятность пребывания частицы в шаровом слое, находящемся на расстоянии от центра между  $r$  и  $r + dr$  (рис. 26) определится уравнением:

$$dW = |R(r)|^2 r^2 dr. \quad (27)$$

Величину  $dW/dr = |R(r)|^2 r^2$ , представляющую плотность вероятности нахождения электрона в шаровом слое, расположенном на расстоянии  $r$  от ядра, называют радиальной плотностью, или функцией радиального распределения (ФРР). Зависимости данной функции для различных орбиталей атома водорода приведены на рис. 25,б.

Представляет интерес установить, на каком расстоянии от ядра (при  $n = 1$  и  $l = 0$ ) находится шаровой пояс, в котором вероятность найти электрон будет максимальной по сравнению с другими шаровыми поясами. Для решения этого вопроса исследуем на максимум выражение  $dW/dr$ ; с этой целью, дифференцируя функцию  $e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2$  и приравнивая производную нулю, получим:

$$e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot 2r - r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \left( \frac{2}{a_0} \right) = 0; \quad 1 - \frac{r}{a_0} = 0; \quad r = a_0.$$

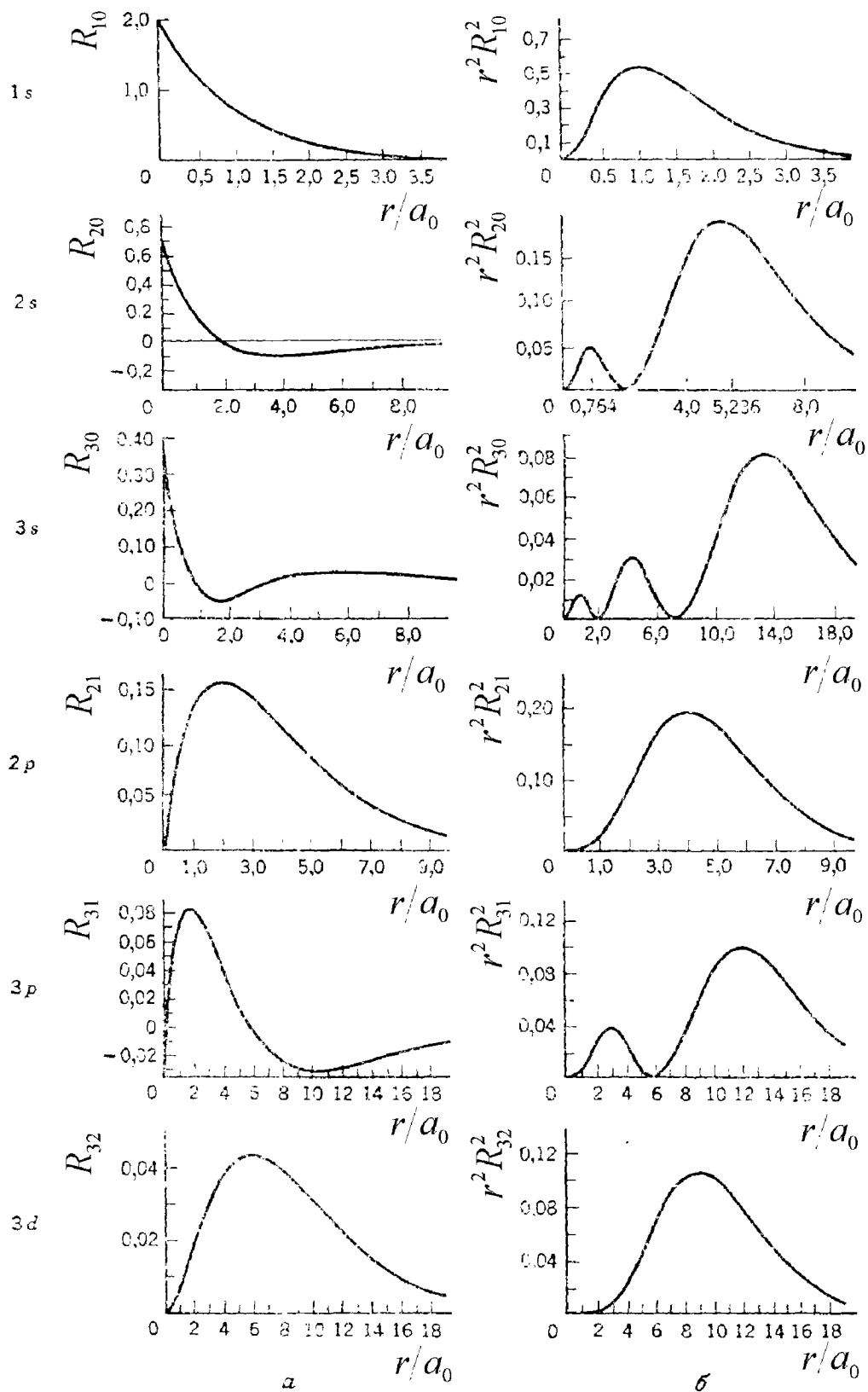


Рис. 25. Радиальные функции (а) и функции радиального распределения (б) для различных орбиталей атома водорода

Таким образом, расчет показывает, что максимальная плотность вероятности пребывания электрона будет на поверхности сферы, радиус  $r$  которой равен радиусу первой боровской орбиты  $a_0$ .

Итак, в отличие от теории Бора, согласно которой электрон движется по определенным орбитам, квантовая механика показывает, что существует вероятность встретить электрон на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова. Другими словами, исходя из волновой механики, орбита получается “размазанной”.

Волновую функцию (23), соответствующую определенному набору квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , принято называть атомной орбиталью. Орбитали обозначаются главным квантовым числом с символом электронного состояния:  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3d$  и т.д. Первые четыре буквенных символа имеют происхождение, связанное с названием спектральных линий, обнаруживаемых в атомных спектрах:  $s$  ( $l=0$ ),  $p$  ( $l=1$ ),  $d$  ( $l=2$ ),  $f$  ( $l=3$ ) – первые буквы английских слов sharp (резкий), principal (главный), diffuse (диффузный), fundamental (основной).

В случае  $s$ -электронов ( $l=0$ ) имеем сферическую симметрию электронного облака. Для  $p$ -орбиталей ( $l=1$ ) появляется угловой момент  $m_l = 0, \pm 1$ . Орбитальный угловой момент как бы «отбрасывает» электрон от ядра за счёт центробежной силы и у самого ядра электрона быть не может; это приводит к известной гантелеобразной форме  $p$ -орбиталей. В случае  $d$ -орбиталей ( $l=2$ ) также имеется угловой момент, который ведет к тому, что плотность вероятности  $\psi^* \psi$  нахождения электрона у ядра равна нулю.

Энергия электрона в атоме водорода зависит от главного квантового числа  $n$  и не зависит от орбитального углового момента. Это означает, что электрон на  $2s$ -орбитали имеет ту же энергию, что и на любой  $2p$ -орбитали, а электрон на  $3s$ -орбитали имеет ту же энергию, что и на любой  $3p$ - и  $3d$ -орбитали. Такие орбитали равной энергии называются вырожденными.

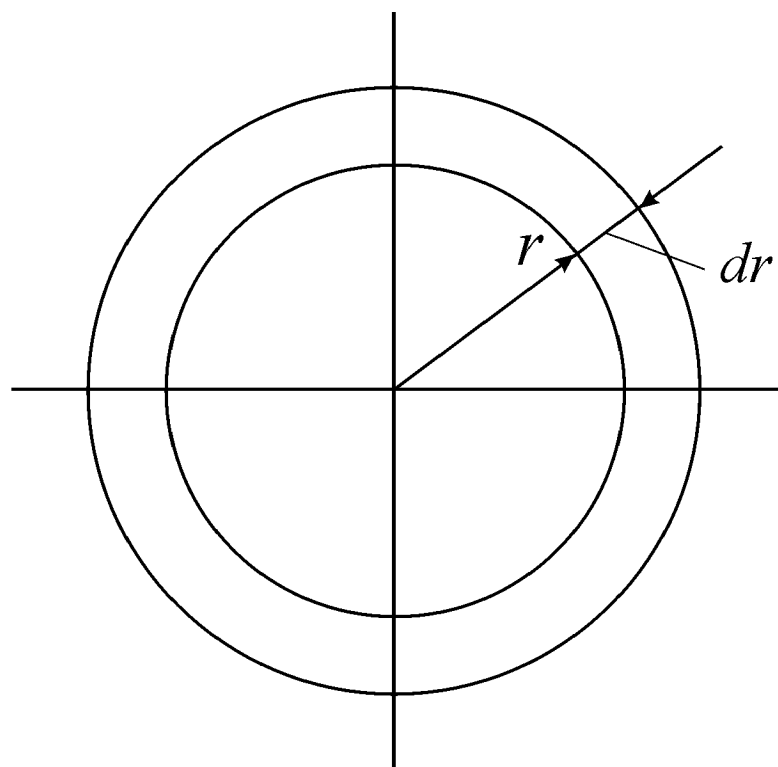


Рис. 26. Проекция сферического слоя на плоскость

Вернемся к графикам, представленным на рис. 25. Из приведенных кривых следует, для 1s-состояния атома водорода радиальная функция  $R$ , а следовательно, и электронная плотность ( $|R(r)|^2$  или  $|\Psi(r)|^2$ ) в некотором данном объеме в окрестности исследуемой точки убывают с расстоянием, чего нельзя сказать о радиальной плотности ( $|R(r)|^2 r^2$ ), которая проходит через максимум при  $r = a_0$ . Если теория Бора не учитывала контакта электрона с ядром, то исходя из выводов квантовой механики при таком сближении для s-состояния имеем максимальную электронную плотность. Необходимо, однако, учитывать, что ядро имеет конечные размеры, чем нельзя пренебрегать, особенно в случае тяжелых атомов. Сближение электрона с ядром ведет к изменению энергии атома (например, изотопическое смещение). Как показывают графики (рис. 25,а), только для s-состояния  $R$ -функция не равна нулю при  $r = 0$ , т.е. только в этих состояниях может происходить феномен контакта электрона с ядром.

### § 3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ. СПЕКТРАЛЬНЫЙ (ОПТИЧЕСКИЙ) МЕТОД

Изучить строение молекул значит решить две задачи: 1) определить расположение атомов в молекуле и 2) определить силы взаимодействия между различными частицами (решить динамику). Сведения о строении молекул обычно получают, используя различные методы исследований: оптические, электрические, магнитные и т.д.

Молекулярные спектры значительно сложнее атомных. Если атомные спектры являются линейчатыми, группирующимися в серии, то молекулярные спектры состоят из полос, причём каждая полоса начинается сплошным участком, или как, говорят, кантом. Таких полос в молекулярном спектре несколько. В пределах каждой полосы имеется большое число линий, которые однако нельзя охватить одним каким-то уравнением. В то же время при детальном изучении спектра оказалось, что в пределах каждой полосы можно выделить серии линий, которые будут описываться подобными уравнениями. Таких серий может быть несколько.

Сложный вид молекулярных спектров по сравнению с атомными спектрами объясняется большим числом различного типа возможных энергетических переходов в молекуле. В молекулах кроме электронных переходов, возможных и в атомах, существуют ещё колебательные и вращательные переходы. Молекула, как целый комплекс, может вращаться вокруг определённых осей, проходящих через центр тяжести в отличие от атома, некоторые моменты инерции такой системы достаточно велики, а следовательно, и энергия вращения значительная.

В результате различных воздействий на молекулу может происходить возбуждение вращательного движения. Переход же возбуждённой молекулы в нормальное состояние будет сопровождаться излучением определённой порции энергии, что вызывает появление определённых линий в спектре. Вращательные переходы имеют сравнительно небольшую энергию, соответствующую энергии далёкой инфракрасной области (так называемые тепловые лучи). Можно записать, что частота, соответствующая этой энергии, будет равна

$$\nu_{\epsilon} = \frac{E_{\epsilon}'' - E_{\epsilon}'}{h} = \frac{\Delta E_{\epsilon}}{h}.$$

Атомы в молекуле связаны определёнными силами и совершают колебания около положения равновесия. Если возбудить в молекуле колебательные степени свободы, то, возвращаясь в исходное состояние, она излучает некоторую энергию, связанную с частотой колебаний следующим образом

$$\nu_{\kappa} = \frac{\Delta E_{\kappa}}{h}.$$

В молекуле, как и в атоме, электроны занимают определённые энергетические уровни. Правда, электрическое поле ядра одного атома оказывает воздействие на положение электрона в другом атоме. Энергетические уровни валентных электронов в атоме, когда они образуют молекулу, обычно сильно расщепляются и становятся не похожими на энергетические уровни в свободном атоме. Тем не менее, электроны в атомах располагаются на определённых энергетических уровнях. С помощью внешнего воздействия их можно перевести на более высокий энергетический уровень. Переход же электрона в таком возбуждённом атоме с высокого энергетического уровня на низкий сопровождается излучением энергии. Обычно это излучение имеет высокую частоту

$$\nu_e = \frac{\Delta E_e}{h},$$

соответствующую фиолетовой и ультрафиолетовой части спектра. Так как зачастую один вид излучения (вращательный, колебательный, электронный) накладывается на другой, то в редких случаях можно наблюдать то или другое движение в чистом виде. Поэтому  $\Delta E = \Delta E_{\epsilon} + \Delta E_{\kappa} + \Delta E_e$ , и, соответственно,  $\nu = \nu_{\epsilon} + \nu_{\kappa} + \nu_e$ .

Различными комбинациями этих уровней может соответствовать большое число линий, однако некоторые переходы имеют очень малую вероятность, поэтому соответствующие этим переходам линии не наблюдаются.

Таким образом, хотя многие линии и выпадают, получаемый спектр всё равно остаётся достаточно сложным.

#### § 4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ СПЕКТРА

Изучение вращательной части спектра позволяет определить момент инерции молекулы и расстояние между ядрами. Рассмотрим схему расчёта на примере двухатомной молекулы. Поскольку расстояние между ядрами ( $10^{-8}$  см) в  $10^5$  раз больше размера ядра, то ядра представим материальными точками (рис. 27).

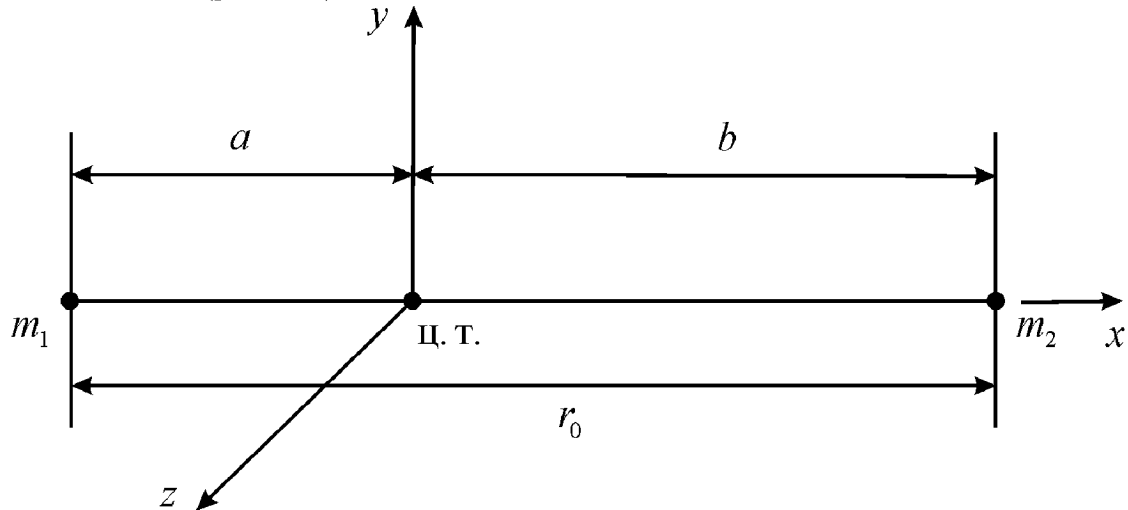


Рис. 27. Схема расположения ядер в двухатомной молекуле

$$J = m_1 a^2 + m_2 b^2; \quad r_0 = a + b.$$

При вращении центр тяжести не меняется, поэтому исключим величину  $a$  или  $b$  и введём параметр  $r_0$ .

$$m_1 a = m_2 b \quad \text{или} \quad \frac{a}{b} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Прибавим к обеим частям равенства по единице и “перевернём” равенство

$$1 + \frac{a}{b} = \frac{m_2}{m_1} + 1; \quad \frac{b}{a+b} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}; \quad b = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) r_0; \quad a = \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) r_0.$$

$$J = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2} \right) = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2.$$

Введём приведённую массу:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

тогда будем иметь  $J = \mu r_0^2$ .

Момент инерции такой молекулы такой же, как у жёсткого ротатора, расположенного на расстоянии  $r_0$  от оси вращения и имеющего массу  $\mu$ .

Так как энергия при вращении определяется моментом инерции ( $J$ ) и угловой скоростью ( $\omega$ ), т.е.

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} J \omega^2,$$

то энергия молекулы будет меняться по такому же закону, как и энергия частицы массы  $\mu$ . Такую частицу обычно называют жёстким ротатором.

Таким образом, вопрос о квантовании вращательной энергии молекулы сводится к вопросу о квантовании энергии ротатора.

Простейший случай ротатора встречается в теории Бора, там отмечалось, что вращение электрона вокруг ядра в атоме водорода происходит только на тех орбитах, на которых момент количества движения  $p$  удовлетворяет соотношению:

$$\oint p d\xi = nh.$$

Рассмотрим дозволённые значения энергии ротатора, исходя из теории Бора.

Движение какого-либо объекта вокруг центра в классической механике определяется моментом количества движения  $p = m v r$ . (Моментом количества движения частицы, вращающейся по кругу с радиусом  $r$ , называется величина  $m v r$ , где  $m$  и  $v$  – масса и скорость частицы. В общем случае момент количества движения материальной точки относительно какого-то центра равен произведению её массы на расстояние  $r$  между материальной точкой и её центром и на проекцию её скорости на линию, лежащую в плоскости движения перпендикулярно отрезку  $r$ . В литературе эту величину называют также «моментом импульса», «вращательным моментом», «угловым моментом».)

В нашем случае можно записать:

$$p = \mu v r_0 = \mu \omega r_0^2; \text{ (линейная скорость } v = r\omega \text{).}$$

Таким образом  $\mu \omega r_0^2 = \frac{n_e h}{2\pi}$ .

Поскольку  $\mu r_0^2 = J$ , то запишем

$$J \omega = \frac{n_e h}{2\pi}, \text{ откуда } \omega = \frac{n_e h}{2\pi J}, \quad (28)$$

где  $n_e$  принимает значения 1, 2, 3, ...

Подставим полученную формулу (28) в выражение для энергии, тогда будем иметь:

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} J \left( \frac{n_e h}{2\pi J} \right)^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 J} n_e^2. \quad (29)$$

Формула (29) даёт возможное значение энергии. Решение уравнения Шрёдингера даёт близкий результат:

$$E_{\nu} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} n_{\nu} (n_{\nu} + 1).$$

Переход с уровня  $n_{\nu}$  на соседний  $n_{\nu} - 1$  будет сопровождаться излучением энергии, частота которой будет равна

$$\nu_{\nu} = \frac{(E_{\nu})_{n_{\nu}} - (E_{\nu})_{n_{\nu}-1}}{h} = \frac{h^2}{8\pi^2 J h} (n_{\nu} (n_{\nu} + 1) - (n_{\nu} - 1) n_{\nu}) = \frac{h}{4\pi^2 J} n_{\nu}.$$

Таким образом частота, соответствующая переходу с одного уровня на соседний, пропорциональна квантовому числу, а расстояние между двумя линиями (соседними) в спектре  $\Delta\nu$  будет равно

$$\Delta\nu_{\nu} = \frac{h}{4\pi^2 J}.$$

Отсюда можно найти момент инерции системы

$$J = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu_{\nu}},$$

другими словами, определив расстояние между соседними линиями во вращательной части спектра по частоте, можно определить момент инерции системы, и так как  $J = \mu r^2$ , то

$$r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\mu \Delta\nu_{\nu}}}. \quad (30)$$

Зная  $\mu$  и  $\Delta\nu_{\nu}$ , из уравнения (30) можно определить расстояние между ядрами в молекуле.

Данный расчёт относится не только к простейшим двухатомным молекулам, но и к трёхатомным молекулам, он будет справедлив, например, к  $\text{CO}_2$ .

В общем случае, многоатомные молекулы имеют три момента инерции отвечающие главным осям. (Главные оси проходят через центр тяжести системы и направлены таким образом, что относительно одной момент инерции максимален, а относительно другой – минимален, а третья ось проходит перпендикулярно им). В случае симметричных молекул главные оси являются осями симметрии, а плоскость симметрии будет перпендикулярна одной из главных осей.

## § 5. СИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК

К этому случаю сводятся молекулы  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ , у которых имеются два различных момента инерции. Моменты инерции относительно главных осей, перпендикулярных оси молекулы, совпадают.



Тогда

$$E_e = An_e(n_e + 1) + Bn_e^2(n_e + 1)^2.$$

$A$  и  $B$  зависят от моментов инерции.

В некоторых сложных молекулах наряду с вращением молекулы, как целого комплекса, имеет место вращение отдельных групп атомов вокруг определённых осей. Эти внутренние степени свободы также могут возбуждаться и давать своё излучение. Этот эффект осложняет расчёт энергии вращательного движения, поэтому к настоящему времени спектры многих молекул не расшифрованы и расстояния между атомами определяют другими методами.

## § 6. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРА

Хотя колебательный спектр в чистом виде почти не удаётся возбудить, так как на него накладывается вращательный, всё же в отдельных случаях можно исключить вращательную часть и ограничиться только колебательной. Рассмотрим колебательную часть спектра, причём  $x$  – отклонение ядер от положения равновесия (рис. 28);  $r$  – переменная величина  $x_1 + x_2 = r - r_0$ .

Предположим, что ядра совершают колебательные движения около состояния равновесия. Колебания гармонические.

$$x_1 = A_1 \sin 2\pi\nu_1 t \quad x_2 = A_2 \sin 2\pi\nu_2 t.$$

Сила, действующая между частицами в общем случае,

$$f = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2};$$

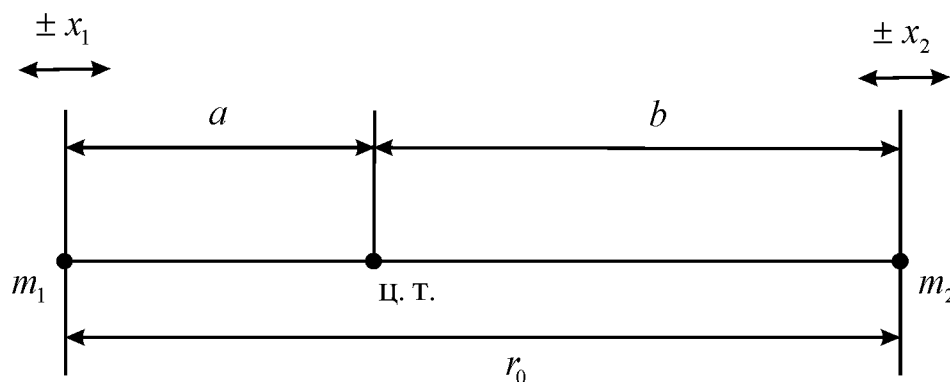


Рис. 28. Схема колебания ядер в двухатомной молекуле

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_1^2 A_1 \sin 2\pi\nu_1 t = -4\pi^2 \nu_1^2 x_1;$$

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_2^2 x_2.$$

Следовательно,

$$f = -4\pi^2(m_1v_1^2x_1 + m_2v_2^2x_2). \quad (31)$$

Перейдём от  $x$  к  $r - r_0$ .

При колебаниях, если не действует внешняя сила, центр тяжести не меняется, т.е.  $m_1a = m_2b$ , или  $m_1(a + x_1) = m_2(b + x_2)$ . Вычтем из первого уравнения второе и прибавим к обеим частям равенства по единице, т.е. будем иметь

$$m_1a = m_2b;$$

—

$$m_1(a + x_1) = m_2(b + x_2);$$

---


$$m_1x_1 = m_2x_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{x_2}{x_1}; \quad \frac{m_1}{m_2} + 1 = \frac{x_2}{x_1} + 1; \quad \frac{m_1 + m_2}{m_2} = \frac{x_1 + x_2}{x_1}.$$

Найдём  $x_1$ , подставив вместо  $x_1 + x_2 = r - r_0$ ,

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}(r - r_0), \text{ аналогично } x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(r - r_0).$$

Подставим в выражение (31) значения  $x_1$  и  $x_2$ , тогда

$$f = -4\pi^2 \left( \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}v_1^2 + \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}v_2^2 \right) (r - r_0).$$

Обозначая приведённую массу  $\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} = \mu$ , получим

$$f = -4\pi^2 \mu \underbrace{(v_1^2 + v_2^2)}_{v^2} (r - r_0), \text{ т.е. } f = -4\pi^2 \mu v^2 (r - r_0).$$

Задачу о колебаниях атомов в двухатомной молекуле мы свели к гармоническому колебанию частицы с массой  $\mu$  и частотой  $\nu$ , т.е. к линейному гармоническому осциллятору.

Сумма сил говорит о том, что мы берём силу, действующую от обоих «шариков»; минус свидетельствует о том, что сила направлена в противоположную сторону.

Зная силу, можно определить изменение потенциальной энергии и значение энергии для всей системы.

Из механики известно, что  $f = -\frac{dU}{dr}$ ;  $U = -\int fdr + C$ .

Обозначим  $-4\pi^2\nu^2\mu = k$ , тогда

$$U = \int k(r - r_0)dr + C,$$

или, проинтегрировав, имеем:

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

Потенциальная энергия меняется по закону квадратичной параболы (рис. 29).

В точке  $r_0$  будем иметь экстремум и притом минимум функции. Линейный гармонический осциллятор можно уподобить математическому маятнику, причём в крайних его положениях потенциальная энергия будет равна общей энергии. А общая энергия линейного гармонического осциллятора меняется по закону:

$$E = \left(n_k + \frac{1}{2}\right)h\nu,$$

где  $n_k = 0, 1, 2, 3, \dots$

При  $n_k = 0$  имеем самый низкий энергетический уровень.

Характерной особенностью для этих уровней является то, что они находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, а именно  $h\nu$ .

При переходе осциллятора с одного энергетического уровня на другой излучается квант света, частота которого равна

$$\nu = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} = \nu_c \left(n_k + \frac{1}{2} - n_k + \frac{1}{2}\right) = \nu_c.$$

Для гармонического осциллятора осуществляются обычно только соседние переходы (с 10 на 9 и т.д.). Частота испускаемого света равна частоте собственных колебаний линейного гармонического осциллятора и не зависит от квантового числа  $n_k$ .

Изучение колебательного спектра простой двухатомной молекулы однако показало, что колебательная часть спектра содержит не одну, а ряд линий, причём частота их зависит от номера уровня, уменьшаясь с увеличением  $n_k$ .

Например, для молекулы азота  $N_2$  переходу с  $n_k = 1$  на  $n_k = 0$  соответствует  $\nu_{1 \rightarrow 0} = 1705 \text{ с}^{-1}$ ;  $\nu_{2 \rightarrow 1} = 1675 \text{ с}^{-1}$ ;  $\nu_{3 \rightarrow 2} = 1645 \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, частота испускаемого света в действительности зависит от того, с какого на какой уровень переходит молекула, т.е.  $\nu = f(n_k)$ .

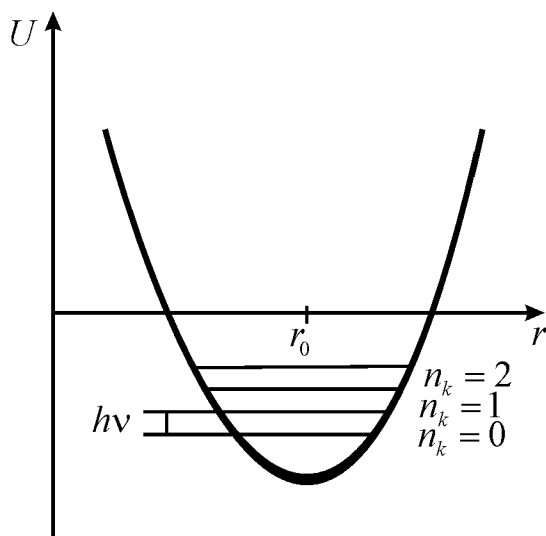


Рис. 29. Изменение потенциальной энергии в двухатомной молекуле

Причиной, вызывающей зависимость  $\nu$  от  $n_k$  является отклонение колебаний от гармонических, причём чем больше амплитуда колебаний на данном уровне, тем сильнее отклонение колебаний от гармонических.

Для гармонических колебаний необходимо, чтобы

$$f = -k(r - r_0).$$

В молекуле же это условие всегда не соблюдается. Пока амплитуды колебаний малы, это условие имеет место, а при больших амплитудах сила взаимодействия между атомами не возрастает, а убывает. При бесконечно больших амплитудах сила взаимодействия будет равна нулю. Это отклонение колебаний от гармонических учитывает коэффициент ангармоничности ( $\alpha$ ), который находят из опыта.

Учитывая сказанное, энергию колебаний  $E_k$  (для конкретного  $n$ )

$$E_k = \alpha h \nu_0 \left( n_k + \frac{1}{2} \right)$$

разлагают в ряд, обрывая его на втором члене, т.е. имеют

$$E_k = h \nu_0 \left( \left( n_k + \frac{1}{2} \right) - \alpha \left( n_k + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad (32)$$

( $\nu_0$  – частота собственных колебаний осциллятора).

$$\nu = \frac{E'' - E'}{h}, \quad (33)$$

где  $E''$  – энергия на уровне  $n$ , а  $E'$  – энергия на уровне  $n - 1$ . Подставив в уравнение (33) уравнение (32), будем иметь

$$\nu = \nu_0 (1 - 2\alpha n_k).$$

Если воспользоваться формулой (32) для значения энергии и подставить это значение в уравнение Шрёдингера, а затем попытаться решить обратную задачу, т.е. по величине  $E$  определить потенциальную энергию  $U$ , то приближённое решение, проведённое Морзе, приведёт к следующей зависимости потенциальной энергии от расстояния

$$U = D e^{-2a(r-r_0)} - 2D e^{-a(r-r_0)},$$

где  $D$  – параметр, выражающий энергию диссоциации молекулы, а

$$a = \sqrt{\frac{8\pi^2 \nu_0 \alpha \mu}{h}}.$$

Если представить эту зависимость графически, то она будет иметь следующий вид (рис. 30).

При  $r \rightarrow \infty$   $U = 0$ ;

$r = r_0$   $U = D$ ;

$r = 0$   $U \rightarrow \infty$ .

На близком расстоянии сказывается действие ядерных сил и кривая потенциальной энергии идёт круто вертикально вверх. Когда происходит переход к большим  $n_k$ , расстояние между линиями практически неразли-

чимо, а при  $r \rightarrow \infty$  связь между атомами полностью теряется и молекула диссоциирует на атомы.

Поскольку энергия поступательного движения (не периодического) не квантуется, то в данном случае в конце спектра будем иметь кант. Измеряя частоту канта, можно определить энергию диссоциации молекулы по формуле

$$h\nu_{\text{кант}} = D.$$

Если переход происходил с начального уровня, то получим энергию диссоциации простой молекулы, а если переход происходил с какого-то уровня  $n_k \neq 0$ , то — энергию диссоциации возбуждённой молекулы.

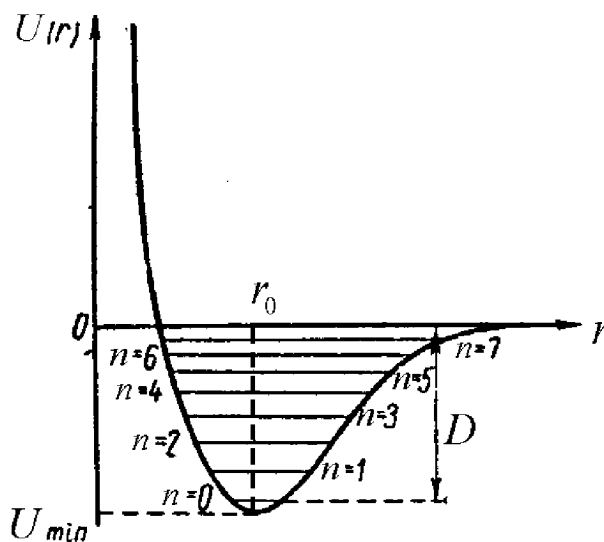


Рис. 30. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами в двухатомной молекуле

## § 7. ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ МОЛЕКУЛЫ

При изучении атома отмечалось, что в магнитном поле спектральные линии расщепляются (эффект Зеемана). Штарк в 1913 г. обнаружил расщепление спектральных линий бальмеровской серии водорода в электрическом поле. Для атома водорода явление расщепления спектральных линий в электрическом и магнитном поле было описано с помощью уравнения Шрёдингера. К потенциальной энергии взаимодействия ядра с электроном добавили энергию взаимодействия электрона с внешним полем, т.е. записали

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} + e\vec{E} \right) \psi = 0,$$

где  $\vec{E}$  — напряжённость внешнего электрического поля.

При решении уравнения получили такое выражение

$$E = E_0 + E_1 \vec{E}, \text{ где } E_1 = \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e} (n_1 - n_2)n,$$

где  $E_0$  — энергия свободного атома водорода на данном уровне,

$E_1$  — энергия во внешнем электрическом поле,

$n_1$  и  $n_2$  — подуровни, на которые расщепляется спектральная линия,

$n$  — главное квантовое число.

Таким образом, расщепление спектральных линий атома водорода во внешнем поле пропорционально его напряжённости. У других атомов расщепление спектральных линий осуществляется сложнее, величина

смещения не всегда будет пропорциональна напряжённости внешнего электрического поля.

Когда атомы встречаются между собой или входят в состав молекул, то энергетические уровни электронов претерпевают Штарковское расщепление. В электрическом поле молекулы спектральные линии атомов расщепляются на большие или меньшие расстояния, в зависимости от прочности молекулы.

Например, в молекуле  $Li_2$  вместо  $E_{Li_2} = 1.85$  эВ появляются два уровня  $E'_{Li_2} = 1,74$  эВ и  $E''_{Li_2} = 2,54$  эВ (рис. 31).

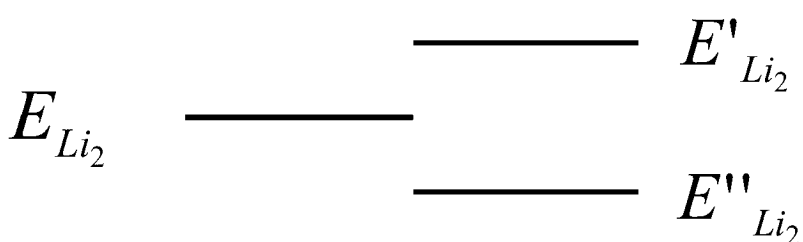


Рис. 31. Расщепление энергетического уровня на два подуровня

Подобно тому, как в атоме каждый электрон характеризуется набором квантовых чисел, так и в молекуле он имеет определённые квантовые числа. Энергия электрона в молекуле, как и в атоме, зависит от величины квантовых чисел  $n$  (главное квантовое число) и  $l$  (орбитальное

квантовое число). Магнитное квантовое число  $m$ , определяющее величину проекции момента количества движения на какую-либо ось и характеризующее расположение орбитали в пространстве, не влияет на энергию электрона. Это объясняется тем, что в атоме нет какого-либо преимущественного направления для ориентации орбитали – все положения орбитали энергетически равноценны. Иная ситуация в молекуле. В двухатомной молекуле есть одно направление, которое выделяется среди всех других, – это направление линии, соединяющей ядра атомов. Поэтому энергия электрона на молекулярной орбитали зависит от её расположения.

Расположение молекулярной орбитали в пространстве характеризуется квантовым числом  $\lambda$ , которое определяет величину проекции момента количества движения электрона на линию, соединяющую ядра в молекуле (рис. 32).

Таким образом, по своему физическому смыслу молекулярное квантовое число  $\lambda$  аналогично атомному квантовому числу  $m$ . Подобно  $m$ ,

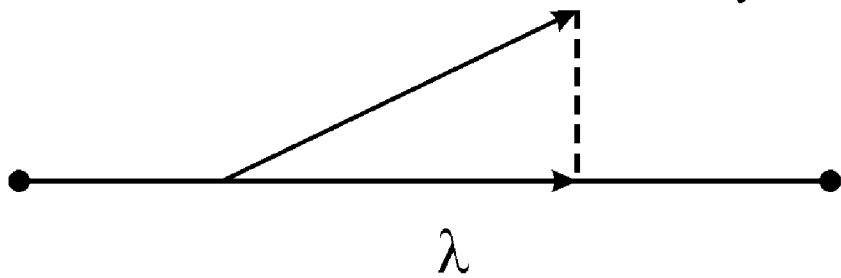


Рис. 32. К определению квантового числа  $\lambda$

квантовое число  $\lambda$  может принимать значения  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , которым соответствует буквенная запись  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  (аналогично тому, как величины  $l$  обозначаются буквами  $s, p, d \dots$ ).

## ГЛАВА III. ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

### § 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

При сближении двух атомов или ионов связь между ними установится тогда, когда энергия объединённых частиц будет меньше энергии разведённых.

Изменение энергии вызвано взаимодействием масс, составляющих частицы, электростатическим взаимодействием и магнитным взаимодействием, так как заряды в атомах движутся.

Если рассматривать атомы и ионы как системы, состоящие из центров положительных и отрицательных зарядов, то действующие силы можно подразделить на:

- 1) гравитационные силы притяжения;
- 2) электростатические силы притяжения;
- 3) магнитное взаимодействие.

Легко показать, что из указанных видов взаимодействия наибольшее значение имеют электростатические. С гравитацией практически можно не считаться, ибо её энергия составляет ничтожную величину от общей энергии:

$$U_G = -\gamma \frac{m_1 \cdot m_2}{r},$$

где  $\gamma = 6.67 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}^2}$  – гравитационная постоянная;

$$U_{\text{Э}} = -\frac{e_1 \cdot e_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ где } e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл};$$

их отношение:

$$\frac{U_G}{U_{\text{Э}}} = \gamma \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot m_1 \cdot m_2}{e_1 \cdot e_2}.$$

Если взять взаимодействие электрона ( $m_e = 9.107 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ ) с протоном, то будем иметь, учитывая, что масса протона равна приблизительно  $1840 m_e$ :

$$\frac{U_G}{U_{\text{Э}}} = \frac{6.67 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 / (\text{кг} \cdot \text{с}^2) \cdot 1840 \cdot (9.107 \cdot 10^{-31} \text{ кг})^2}{(1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{КК}^2} \approx 10^{-39}.$$

Таким образом, энергия гравитационного взаимодействия (притяжения масс) примерно в  $10^{39}$  степени раз меньше, чем электростатическое притяжение зарядов. Для других частиц порядок будет другим, хотя общая закономерность сохранится.

Оценим магнитное взаимодействие. Будем рассматривать электрон, вращающийся по орбите как элементарный диполь. Известно, что на контуре, по которому идёт ток, в магнитном поле действует пара сил, стремящаяся расположить его перпендикулярно полю. Поэтому контур с током обладает магнитным моментом

$$\mu = i \cdot S,$$

где  $i$  – сила тока, а  $S$  – площадь контура.

В некоторых случаях расчёт ведут в системе СГСЭ:  $S$  в  $\text{см}^2$ , сила тока – в ед. силы тока (1 ед. силы тока =  $10/c$  (ампер); где  $c=3 \cdot 10^{10}$  см/с – скорость света), тогда:

$$\mu = \frac{i \cdot S}{c}.$$

Движение заряженной частицы по замкнутой траектории аналогично протеканию тока по контуру; оно также обуславливает появление магнитного момента. В рамках модели атома Бора  $S = \pi r^2$ ;  $i = \frac{e \cdot v}{2\pi \cdot r}$ .

Так как момент вращения  $P_\varphi = m \cdot v \cdot r$ , то магнитный момент атома  $\mu_A$  может быть выражен через  $P_\varphi$

$$\mu_A = \frac{e}{2 \cdot m} P_\varphi$$

Значение  $P_\varphi$  определяется величиной азимутального квантового числа

$$P_\varphi = n_\varphi \cdot \frac{h}{2\pi} = n_\varphi \cdot \hbar; n_\varphi = 1, 2, \dots, n.$$

(Напомним, что в теории Бора было принято, что движение электронов в атоме происходит по круговым орбитам. Однако в дальнейшем оказалось, что помимо круговых орбит электроны могут двигаться и по эллиптическим орбитам. В этом случае движение частицы задаётся двумя координатами (радиусом-вектором  $r$  и углом  $\varphi$ ). Тогда для импульса частицы можно записать  $P_r = m v$ , а  $P_\varphi = m v r$ . В этом случае условие движения частицы должно определяться двумя уравнениями:

$$\oint P_r dr = n_r h \quad \text{и} \quad \oint P_\varphi d\varphi = n_\varphi h,$$

где  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  – радиальное квантовое число, а  $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$  – азимутальное квантовое число. Следует отметить, что главное квантовое число  $n = n_r + n_\varphi$ ).

$$\text{Таким образом, } \mu_A = n_\varphi \frac{h}{2\pi \cdot 2} \cdot \frac{e}{m}.$$



Величина

$$\mu_B = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e}{m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

представляет собой элементарный магнитный момент и называется магнетон Бора. (Тесла – единица магнитной индукции в СИ;  $1 \text{ Тл} = 1 \text{ Н}/(\text{А} \cdot \text{м}) = 10^4 \text{ Гс}$ ).

Энергия взаимодействия магнитного поля с магнитным моментом  $\mu$  определяется по формуле

$$U_{\text{МАГН}} = -\mu \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \cos \alpha,$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля,  $\alpha$  – угол между направлением поля и магнитным моментом,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$  – магнитная постоянная.

Напряженность поля в направлении оси, т.е. когда  $\alpha = 0$ , а  $\cos \alpha = 1$ , составляет

$$H \approx \frac{2\mu}{r^3},$$

где  $r$  – расстояние между двумя магнитными моментами.

Таким образом, энергию магнитного взаимодействия можно выразить формулой:

$$U_{\text{МАГН}} = -\frac{2\mu_0\mu^2}{r^3}.$$

Если оценить энергию взаимодействия между двумя магнетонами бора, находящимися на расстоянии  $3 \text{ \AA}$ , то она составит следующую величину:

$$\begin{aligned} U_{\text{МАГН}} &= -\frac{2\mu_0\mu_B^2}{r^3} = -\frac{2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} \cdot (9,273 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2)^2}{27 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3} = \\ &= -0,8 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}, \end{aligned}$$

или в расчёте на один моль вещества примерно  $-4,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ , так как

$$U_{\text{магн}}^{\text{моль}} = U_{\text{магн}} N_A, \text{ где } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ – число Авогадро.}$$

Энергия же электростатического взаимодействия между протоном и электроном, находящимися на расстоянии  $3 \text{ \AA}$ , будет равна

$$U_{\text{Э}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{Кл}^2}{3 \cdot 10^{-10} \text{ м}} \approx -8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

или на 1 моль это составит  $\approx -481,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx -481,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

Хотя магнитное взаимодействие и составляет малую величину, его следует всё-таки учитывать и поэтому взаимодействие между частицами при образовании связи необходимо рассматривать как электромагнитное.

Электромагнитные силы проявляются в виде сил притяжения и сил отталкивания. Действительно, если какое-либо тело, состоящее из атомов или ионов, растягивается, то силы межатомного взаимодействия препятствуют этому растяжению и при снятии нагрузки стремятся вернуть тело в исходное положение. При сжатии всё происходит наоборот. В нормальном состоянии силы притяжения равны силам отталкивания и общая составляющая равна нулю.

Описанное соотношение мы можем наблюдать по виду кривой потенциальной энергии для молекулы водорода (рис. 33).

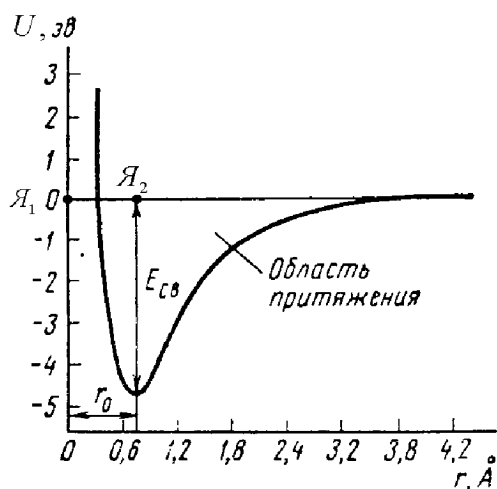


Рис. 33. Кривая потенциальной энергии для молекулы водорода.  $Я_1$  и  $Я_2$  — центры первого и второго ядра;  $r_0$  — длина связи

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -f = 0.$$

Сила межатомного взаимодействия при  $r = r_0$  равна 0, т.е. имеющиеся силы притяжения и отталкивания будут уравновешены.

Однако стоит только уменьшить или увеличить растяжение, как мы сразу будем иметь либо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r < r_0} = f > 0,$$

т.е. здесь будут преобладать силы отталкивания,

$$\text{либо } \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r > r_0} = -f < 0,$$

в этом случае будут преобладать силы притяжения.

Таким образом, природа сил является электромагнитной, но проявляются они при отталкивании или притяжении.

## § 2. ПРИРОДА СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ

Если два изолированных иона подходят друг к другу, то на больших расстояниях их можно рассматривать как разноимённые точечные заряды, между которыми будут действовать только силы притяжения. Если расстояние становится соизмеримым с их радиусом, то вследствие пространственного разделения зарядов начинает сказываться отталкивание ядра от

ядра и электронов от электронов. Взаимное отталкивание электронов приводит к тому, что электронные облака деформируются (рис. 34).

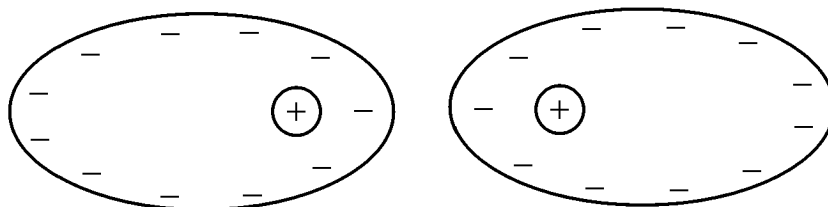


Рис. 34. Схема взаимодействия электронных оболочек частиц при их сближении

В силу этого взаимодействия на малых расстояниях появляются силы отталкивания. Кроме того, когда электроны одного атома попадают в поле ядра другого, то энергетические уровни электронов расщепляются. В молекуле, как и в атоме, не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Поэтому, когда атомы соединяются в молекулу, то электроны одного из них должны перейти на более высокие энергетические уровни. Этот переход электронов требует затраты дополнительной энергии, поэтому силы отталкивания очень быстро возрастают с уменьшением величины  $r$ . Кривая потенциальной энергии на участке АВ очень круто идёт вверх, а так как

$$\frac{\partial U}{\partial r} = -f,$$

то  $f$  будет достаточно большой.

Энергия сил отталкивания меняется очень быстро с расстоянием

$$U_{от} = \frac{B}{r^n},$$

где  $n = 8 \div 12$ , а  $B = const$ .

Волновая механика даёт более точное выражение

$$U_{от} = A \cdot e^{-Br},$$

т.е. в данном случае зависимость является экспоненциальной.

### § 3. СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ ИЛИ СВЯЗИ

Силы притяжения также являются электромагнитными, однако в зависимости от особенностей взаимодействия обычно выделяют четыре вида:

- 1) гетерополярное, или ионное взаимодействие;
- 2) гомеополярное, или ковалентное взаимодействие;
- 3) металлическая связь;
- 4) межмолекулярные или Ван-дер-Ваальсовы силы.

Чем определяется вид связи? Ионная связь тем, что электрон переходит от одного атома к другому. Возьмём два атома А и В и рассмотрим данную связь. Переход электрона должен быть таким, чтобы система из этих двух атомов имела минимум энергии. Допустим, что электрон «оторвали» от атома А и присоединили его к В. На отрыв электрона была затрачена энергия, равная ионизационному потенциалу ( $-I_A$ ), при присоединении электрона к атому В выделится энергия сродства атома В к электрону ( $E_B$ ). Таким образом, выделившаяся энергия при переходе электрона будет равна ( $-I_A + E_B$ ).

При обратном переходе (если электрон оторвать от атома В и присоединить его к А) получим

$$-I_B + E_A.$$

На практике осуществится тот переход, при котором выделится больше энергии, т.е., если

$$-I_A + E_B > -I_B + E_A,$$

то электрон переходит от атома А к атому В ( $E_B + I_B > E_A + I_A$ ).

Если же  $-I_B + E_A > -I_A + E_B$ , то электрон перейдёт от В к А ( $E_B + I_B < E_A + I_A$ ).

Сумму потенциала ионизации и работы сродства называют электроотрицательностью атома. Точнее за электроотрицательность берут полу-сумму этой величины, т.е.

$$\chi_B = \frac{E_B + I_B}{2}.$$

В настоящее время нет единой шкалы электроотрицательности. Наибольшее распространение получила шкала Полинга. В ней за единицу предлагается взять электроотрицательность Li ( $\chi_{Li} = \frac{E_{Li} + I_{Li}}{2}$ ):

Элемент	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg
Электроотрицательность	2,1	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	0,9	1,2
Элемент	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Mn
Электроотрицательность	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	0,8	1,0	1,6	~1,6	~1,6

Анализируя различные соединения, Полинг пришел к выводу, что когда электроотрицательность атомов различается на 2 – 3 единицы ( $\chi_A - \chi_B \approx 2,5 \div 3$ ), то имеет место практически полный переход электрона от атома с низкой электроотрицательностью к высокой и образуется типичная ионная связь. Если  $\chi_A - \chi_B \approx 0 \div 0,5$ , то преимущественного перехода электрона от одного атома к другому не наблюдается и образуется молекула с типичной ковалентной связью. В промежутке между этими связями имеет место связь, которую называют полярной.

Полинг дал график зависимости доли ионной связи от разности электроотрицательности атомов (рис. 35).

Если сравнивать электроотрицательность различных элементов, то окажется, что все элементы известные как металлы имеют малую электроотрицательность, которая близка к 1 и меньше 2. Типичные металлоиды имеют, напротив, большую электроотрицательность, поэтому ионная связь обычно и образуется между металлом (с низким  $\chi$ ) и металлоидом (с высокой электроотрицательностью).

Таким образом, вид связи зависит от соотношения электроотрицательностей, ионная (или гетерополярная) связь образуется в том случае, если взаимодействуют атомы с сильно различающимися электроотрицательностями.

Атом с малой электроотрицательностью стремится отдать, а с большой присоединить такое число электронов, чтобы внешний слой его оболочки стал таким, как у ближайшего инертного газа. А у этих газов во внешнем слое 8 электронов, такая конфигурация оказывается весьма устойчивой. Действительно, все элементы с такой оболочкой химически инертны (не вступают во взаимодействие ни с какими веществами).

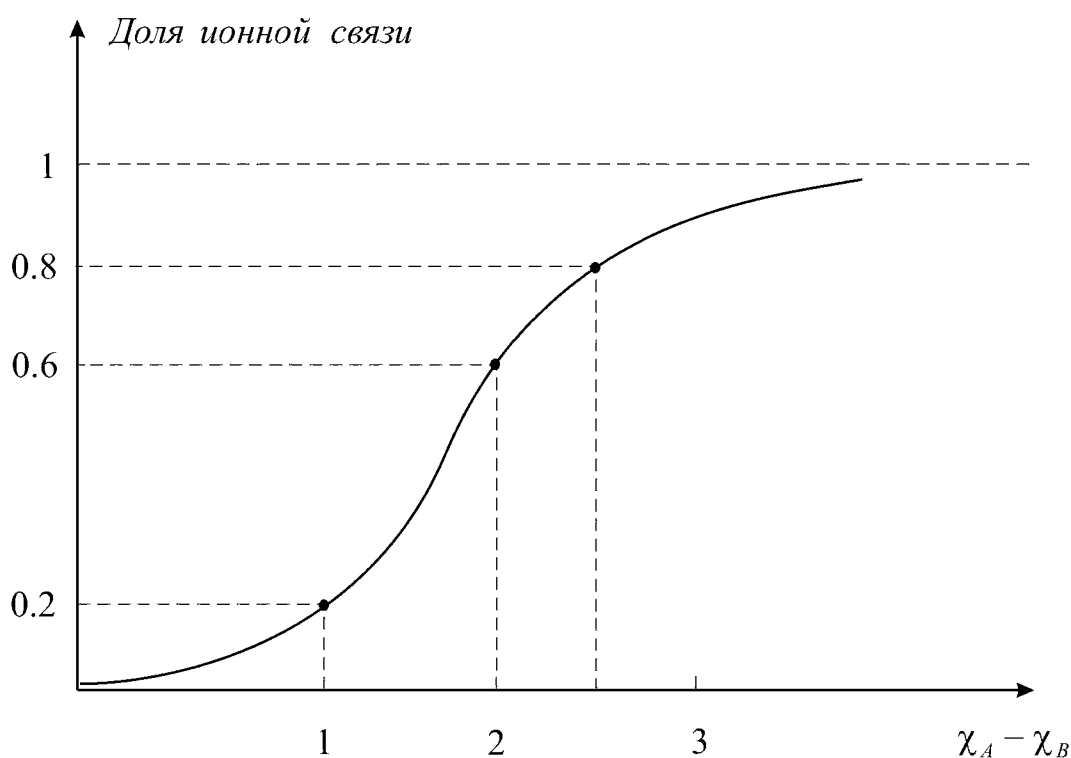
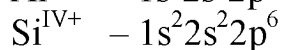
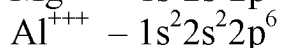
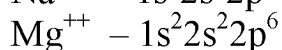
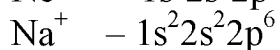
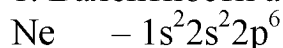


Рис. 35. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей (по Полингу)

В случае ионной связи взаимодействие осуществляется за счёт электростатического притяжения разноименно заряженных частиц.

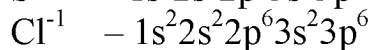
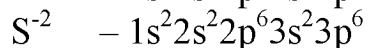
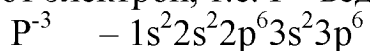
Изложенное представление объясняет ряд особенностей ионной связи:

1. Валентности атомов в ионных соединениях, например:



Однако отметим, что с каждым отнятым электроном растёт связь оставшихся с ядром, поэтому ионный потенциал каждого следующего электрона значительно больше, чем предыдущего. Вхождение каждого нового электрона в оболочку элемента с высокой электроотрицательностью ослабляет его связь с ядром. Поэтому отнятие или присоединение электронов происходит только до определённого предела.

В рассмотренном ряду, начиная с P, атомы не отдают, а уже присоединяют электрон, т.е. P<sup>-3</sup> ведёт себя как трёхвалентный анион.



Различие между отрицательными и положительными ионами составляет 8 электронов.

2. Вторая особенность, объясняет переменную валентность в различных соединениях.

Например: водород с хлором ведёт себя как катион, имея положительную валентность ( $\chi_{\text{Cl}}=3$ ); при электролизе HCl, он выделяется на катоде, а в соединениях с Na ( $\chi_{\text{Na}}=0.9$ ) или K ( $\chi_{\text{K}}=0.8$ ) он ведёт себя уже как анион и при электролизе выделяется на аноде. Таким образом, как ведёт себя элемент зависит от электроотрицательностей атомов. Аналогично ведёт себя S в соединениях с Ca, сера ведёт себя как анион, а в соединениях с кислородом сера ведёт себя как катион ( $\chi_{\text{O}}=3.5$ ,  $\chi_{\text{Ca}}=1$ ,  $\chi_{\text{S}}=2,5$ ).

3. Приведённые представления в ряде случаев позволяют количественно оценить энергию ионной связи.

$$U' = \int_{\infty}^r f dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

это соотношение для пары частиц (т.е. для одной молекулы)

Для одного моля будем иметь

$$U = N_A \cdot U' = -N_A \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Рассчитаем эту величину для KCl, расстояние между ядрами которого равно  $r = 2.79 \cdot 10^{-10}$  м.

$$U = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{(1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2}{2.79 \cdot 10^{-10} \text{ м}} \approx 5 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx 120 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

(по термодинамическим данным получили  $114 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ). Таким образом, в

данном случае расчет хорошо совпадает с экспериментальными величинами.

Однако в некоторых случаях (например HCl) рассчитанные таким способом значения энергии сильно отличаются от найденных другими ме-

тодами. Так, электростатический расчёт даёт  $183 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  ( $r_{\text{HCl}} = 1.81 \text{ \AA}$ ), а

термодинамический метод  $332 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ . Такое различие объясняется тем, что

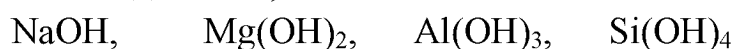
в рассматриваемом соединении HCl имеет не чисто ионную связь, т.е. связь будет полярной. Другими словами, смещение электрона будет меньше, чем этого требуется по расчёту.

4. Четвёртая особенность сводится к тому, что качественно объясняется наличие ряда таких соединений, как H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. Анионы и катионы имеют один и тот же заряд, но параллельно с увеличением радиуса аниона облегчается отрыв от него катиона и соединение легче диссоциирует при растворении, например, в воде или в другом полярном растворителе.

В ряду таких соединений, как

HCl,	H <sub>2</sub> S,	H <sub>3</sub> P,	H <sub>4</sub> Si
сильная	слабая	совсем	не обнаруживает
кислота	кислота	слабая кислота	кислотных свойств

способность отщеплять катион H<sup>+</sup> падает с ростом заряда аниона. В ряду основных соединений, таких как



наиболее сильным основанием является NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub> – слабее, Al(OH)<sub>3</sub> – очень слабое основание, Si(OH)<sub>4</sub> – как основание не диссоциирует в растворе, а диссоциирует как кислота  $4\text{H}^+ - \text{SiO}_4^{4-}$ .

Если сравнивать NaOH и Mg(OH)<sub>2</sub>, то  $r$  катиона Mg<sup>2+</sup> меньше, а заряд больше, чем у Na<sup>+</sup>, отсюда Mg(OH)<sub>2</sub> будет слабее диссоциировать в полярных растворителях, так же, как и для остальных элементов, если от-

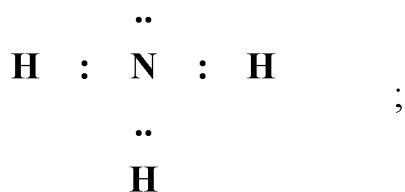
ношение  $\left(\frac{e}{r}\right)$  увеличивается, то вместе с этим труднее отщепляется группа

OH<sup>-</sup> от катиона.

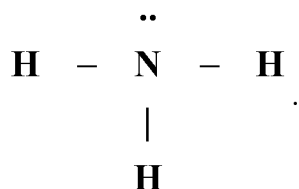
#### § 4. КОВАЛЕНТНАЯ (ГОМЕОПОЛЯРНАЯ) СВЯЗЬ

Согласно первому представлению, ковалентная связь образуется при коллективизации двух валентных электронов по одному от каждого атома, причём электронная пара находится в совместном обладании обоих атомов.

Коллективизация электрона обычно осуществляется таким образом, чтобы наружная электронная оболочка атомов, включая и коллективизированные электроны, состояла из 8 электронов. Например, в молекуле  $\text{NH}_3$  имеем:

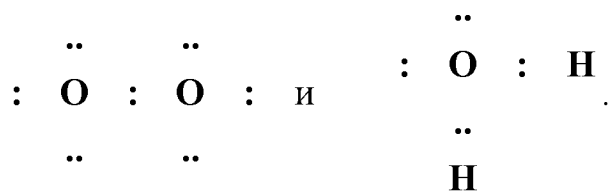


если пару электронов обозначить одной чертой, то:



Таким образом, электронная оболочка N содержит 8 электронов. Водород дополняет свою электронную оболочку до двух ( $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{H}:\text{H}$ )

В молекуле  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  имеем



#### § 5. КВАНТОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОМЕОПОЛЯРНОЙ СВЯЗИ

В 1927 г. Гейтлер и Лондон, предприняли попытку квантовомеханического расчёта молекулы  $\text{H}_2$ .

При этом учитывалось следующее: молекула состоит из двух ядер и двух электронов (рис. 36).



Так как массы ядер во много раз больше, чем массы электронов, то движение ядер осуществляется медленнее, чем электронов, т.е. за время полного оборота электрона ядро останется почти на том же месте. Это соображение позволило авторам принять ядра неподвижными и свести задачу к описанию поведения электронов в поле двух ядер. Устойчивому состоянию такой системы, как и любой другой, отвечает минимум энергии. Для описания поведения электронов авторы воспользовались уравнением Шредингера, в котором (потенциальная энергия)  $U_{nom}$  учитывает попарное электростатическое взаимодействие всех четырёх частиц

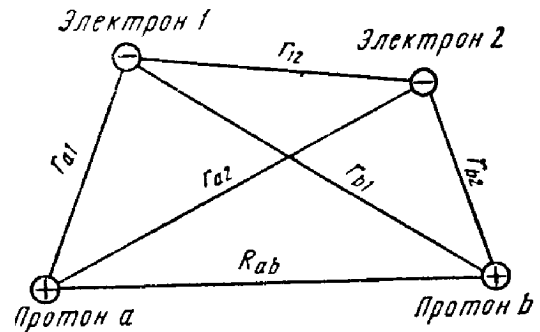


Рис. 36. Расстояние между частицами в молекуле водорода

$$U_{nom} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right). \quad (34)$$

Так как каждый электрон характеризуется своими координатами, то уравнение Шредингера для этого случая будет иметь следующий вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \cdot \psi = 0, \quad (35)$$

где вместо  $U$  необходимо подставить  $U_{nom}$  из выражения (34). Метод Гейтлера и Лондона состоит в том, что вначале решается задача для атомов, находящихся на большом расстоянии друг от друга (т.е. удалённых на бесконечность). Тогда взаимодействие электронов и ядер между собой, а также взаимодействие каждого электрона с другим ядром пренебрежимо малы. Задача в этом случае сведётся к решению уравнения Шредингера для свободного атома водорода.

Например, для первого атома получим следующее уравнение

$$\frac{\partial^2 \psi_a}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} \right) \psi_a = 0, \quad (36)$$

где  $E_0$  – энергия изолированного атома водорода.

Аналогичное уравнение можно записать для атома  $b$ , т.е. для волновой функции  $\psi_b$ .

Система из двух удаленных на бесконечность атомов водорода обладает энергией  $2E_0$ , а волновая функция этих атомов

$$\psi' = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2), \quad (37)$$

где цифра (1) обозначает координаты  $(x_1, y_1, z_1)$  для первого электрона, а цифра (2) – координаты  $(x_2, y_2, z_2)$  для второго электрона.

Вид (37) общей волновой функции вытекает из вероятностного истолкования волновых функций. Квадрат модуля  $|\psi_a(1)|^2$  выражает вероятность нахождения электрона (1) в рассматриваемом элементе объема около ядра  $a$ ; квадрат модуля  $|\psi_b(2)|^2$  – определяет вероятность нахождения электрона (2) в рассматриваемом элементе объема около ядра  $b$ .

Вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объёма определяется произведением вероятностей (согласно закону теории вероятностей, вероятность одновременного осуществления двух событий равна произведению их вероятностей осуществления каждого события в отдельности), т.е.

$$|\psi|^2 = |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2, \text{ или имеем уже записанное равенство (37).}$$

При сближении атомов первый электрон может попасть в поле ядра  $b$ , а второй электрон в поле ядра  $a$ , поскольку электроны абсолютно неразличимы, то на бесконечном расстоянии аналогично равенству (37), можно записать

$$\psi'' = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1). \quad (38)$$

Таким образом, вследствие неразличимости электронов выражение (37) и выражение (38) равнозначны и оба являются решением уравнения.

Из математики известно, что если несколько функций являются решением линейного дифференциального уравнения, то и линейная комбинация их также является его решением, т.е. справедливо будет следующее выражение

$$\psi = C_1 \cdot \psi' + C_2 \cdot \psi'',$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – представляют собой некоторые коэффициенты.

Используя вариационный метод расчета, эти коэффициенты нужно выбрать таким образом, чтобы величина  $E$  (энергия) в уравнении Шредингера была минимальна. Вариационный метод (или вариационное числение) – это раздел математики, посвященный нахождению наибольших и наименьших значений переменных величин, зависящих от выбора одной или нескольких функций (такие величины называются функциональными).

Применение вариационного метода позволило показать, что  $C_1 = \pm C_2$  (или если обозначить  $C_1 = C$ ; то  $C_1 = C_2 = C$ , а  $C_2 = -C_1 = -C$ ).

Таким образом, общее решение уравнения Шредингера для атомов водорода, удалённых на бесконечно большое расстояние, можно представить в виде:

$$\psi_+ = C(\psi' + \psi'') \text{ или } \psi_- = C(\psi' - \psi''). \quad (39)$$

С учётом выражений (37) и (38) можно записать

$$\psi_+ = C(\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)); \quad (40)$$

$$\psi_- = C(\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)). \quad (41)$$

Уравнение (40) показывает, что если поменять местами ядра или электроны (т.е. переставить индексы (1) и (2) или  $a$  и  $b$ ), то функция  $\psi_+$  останется той же самой. Поэтому её называют симметричной относительно координат как ядер, так и электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции  $\psi_-$  происходит изменение её знака; поэтому функция  $\psi_-$  называется антисимметричной.

Электроны в молекулах, состояние которых выражается симметричной  $\psi_+$ -функцией, должны иметь различные спиновые квантовые числа, т.е. эти электроны будут иметь противоположно направленные, или антипараллельные спины ( $\uparrow\downarrow$ ).

Наоборот, антисимметричная функция отвечает такому состоянию, когда электроны имеют одинаково направленные, или параллельные, спины ( $\uparrow\uparrow$ ).

При сближении атомов на небольшое расстояние между ними возникнут силы взаимодействия и тогда  $\psi_+$  и  $\psi_-$  уже не будут являться решением уравнения Шредингера (35). Однако их ( $\psi_+$  и  $\psi_-$ ) принимают как приближённое решение уравнения (35).

Подстановка волновых функций (40) и (41) в уравнение (36) и выполнение заданных в нём математических операций приводит к выражениям для энергии, которые могут быть записаны в общем виде так:

$$\begin{array}{ll} \text{для симметричной функции} & \text{для антисимметричной функции} \\ E_+ = 2 \cdot E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} & E_- = 2 \cdot E_0 - \frac{K - A}{1 - S^2} \end{array}$$

В этих соотношениях величины, обозначенные буквами  $K$ ,  $A$  и  $S$ , определяются интегралами, значение которых зависит от расстояния между ядрами атомов.

Интеграл, обозначенный буквой  $K$ , называется кулоновским, он характеризует электростатическое взаимодействие электронов с ядрами, а также электронов и ядер между собой. Интеграл, обозначенный буквой  $A$ , называется обменным, он характеризует особое квантовомеханическое взаимодействие, возникающее между двумя тождественными электронами. «Обменное взаимодействие» электронов в молекуле водорода можно понимать в том смысле, что электрон каждого из её атомов проводит некоторую долю времени у ядра другого атома, осуществляя тем самым связь обоих атомов, образующих молекулу. Интеграл  $S$  называется интегралом перекрытия и характеризует перекрытие электронных облаков при сближении атомов друг с другом. При  $R \rightarrow \infty$ , когда атомы не взаимодействуют, интеграл  $S$  обращается в нуль, что соответствует отсутствию перекрытия электронных облаков. Наибольшее значение, равное 1, интеграл  $S$  достигает при  $R = 0$ , когда оба атома водорода как бы сливаются вместе.

Результаты расчёта энергии взаимодействия в молекуле  $H_2$  можно представить следующим графиком (рис. 37).

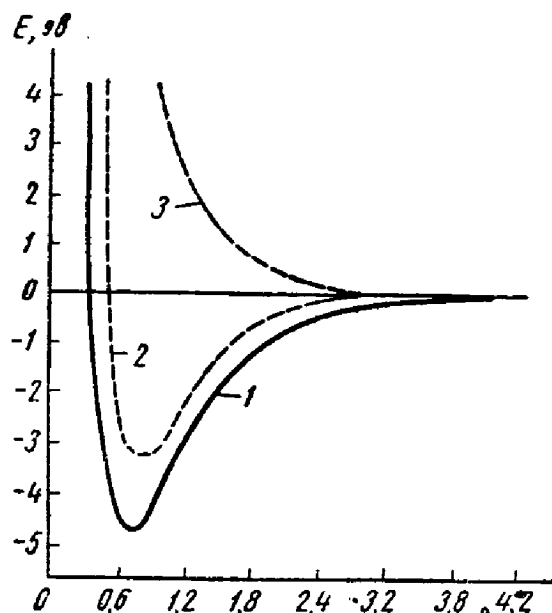


Рис. 37. Сопоставление расчёта молекулы водорода с экспериментальными данными: 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчёт с помощью симметричной волновой функции; 3 – расчёт с помощью антисимметричной функции

Получаются две кривые, соответствующие случаю симметричной волновой функции, когда кривая имеет вид, характерный для молекулы, она показывает образование химической связи.

Наоборот, в случае антисимметричной волновой функции, которая характеризует электроны с антипараллельными спинами, плотность электронного облака между атомами падает до нуля – электроны выталкиваются из пространства между ядрами и химической связи не возникает.

Если поставить вопрос, в чём причина образования связи? Ответ можно получить из анализа волновых функций. В одном случае происходит перекрытие электронных оболочек; в другом случае перекрытия электронных оболочек не происходит (рис. 38).

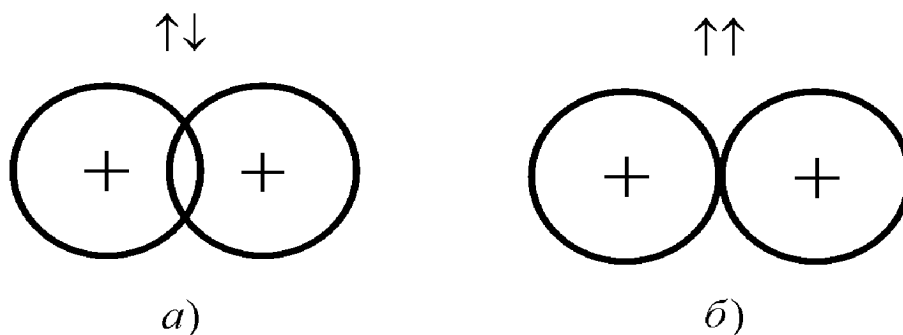


Рис. 38. Схема расположения электронных облаков атомов при различной взаимной ориентации спинов электронов:  
 а) антипараллельные спины – атомы соединяются в молекулу,  
 б) параллельные спины – атомы отталкиваются.

Таким образом, для антипараллельных спинов в промежутке между ядрами и происходит перекрытие электронных оболочек обоих атомов, что, в свою очередь, обуславливает повышение электронной плотности в данном месте. Это и является причиной образующейся связи. При параллельных спинах электронная плотность мала и связи атомов не происходит.

## § 6. ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Типично ковалентная, как и типично ионная связь являются крайними случаями образующихся связей. Чаще имеет место промежуточная связь, которая называется полярной. Распределение электронов в полярных связях приближённо описывают волновой функцией  $\psi$ , которую составляют, как правило, из волновых функций, описывающих типично ковалентную ( $\psi_1$ ) и типично ионную связь ( $\psi_2$ ):

$$\psi = C_1 \cdot \psi_1 + C_2 \cdot \psi_2.$$

Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  подбирают таким образом, чтобы энергия системы была минимальной. Соотношение между  $C_1$  и  $C_2$  будет определять долю ионной связи или степень полярности.

Количественной мерой полярной связи является дипольный момент  $\mu = el$ . Величина этого момента зависит:

- 1) от разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов. Чем больше разность, тем больше дипольный момент;
- 2) от валентного состояния атомов. Так, в молекуле  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$   $\mu$  будет различный. У соединения  $\text{SO}_3$  величина  $\mu$  больше, чем у  $\text{SO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заложенные Эрвином Шредингером основы волновой механики сводятся к следующему: введено понятие волновой функции, зависящей от пространственных координат, и получено дифференциальное уравнение, которому она подчиняется. Далее были решены задачи о квантовании уровней энергии атома водорода, а также гармонического осциллятора и жесткого и упругого ротатора – аналогов двухатомной молекулы. Был разработан математический аппарат квантовой механики, выяснена сущность корпускулярно-волнового дуализма и, в итоге, найден способ описания явлений микромира, сохранивший свою актуальность и в наши дни.

В ближайшем будущем технология вступит в мир, описываемый уравнением Шредингера. Основной тенденцией развития микроэлектроники является непрерывное уменьшение размеров элементов приборов. Сейчас минимальные размеры близки к 0,1 мкм – это 500 атомных размеров. В ближайшее время, как ожидают, в технологии будут достигнуты атомные размеры, а это приведет к необходимости изготавливать микросхемы, работающие на квантовых принципах.

Функциональные свойства таких элементов как транзисторы, диоды, фотоприемники, световоды и лазеры, используемые в современных устройствах обработки информации, описываются законами классической физики. Однако внутренние процессы в этих приборах, происходящие на атомном уровне, являются квантовыми: это касается энергетических зон электронов в полупроводниках, процессов туннелирования в туннельно – резонансных диодах, излучения и поглощения фотонов в активной среде лазеров.

Переход к нанотехнологиям сулит большие изменения не только в электронной промышленности, но и во всех сферах хозяйственной деятельности, включая науку, высокие технологии различных областей хозяйства, в том числе – информационные (создание принципиально новых компьютеров), а также конкретные прикладные отрасли хозяйства.

В этом плане исключительная роль будет принадлежать развитию численных методик решения уравнения Шредингера для конкретных прикладных задач, т.к. аналитические решения, некоторые из которых рассмотрены в данном учебном пособии, весьма ограничены и имеют большое теоретическое значение.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Можно ли измерить фазовую скорость? Дать пояснение.
2. Фазовая скорость волн Де Бройля больше скорости света в вакууме. Не противоречит ли это постулатам теории относительности? Дать пояснение.
3. Используя соотношение неопределенности  $\Delta x \Delta p_x > \hbar$  найти выражение, позволяющее оценить минимальную энергию  $E_{\min}$  электрона, находящегося в однородном потенциальном ящике шириной  $l$ .
4. В потенциальном бесконечно глубоком ящике энергия электрона  $E$  точно определена. Значит, с одной стороны, точно определено и значение квадрата импульса электрона  $p^2 = 2mE$ . С другой стороны, электрон заперт в ограниченной области пространства с линейными размерами  $l$ . Не противоречит ли это соотношению неопределенности? Дать пояснение.
5. Написать уравнение Шредингера для линейного гармонического осциллятора. Учесть, что сила, возвращающая частицу в положение равновесия,  $f = -\beta x$  (где  $\beta$  – коэффициент пропорциональности,  $x$  – смещение).
6. Почему при физической интерпретации волновой функции говорят не о самой  $\psi$ -функции, а о квадрате ее модуля  $|\psi|^2$ ?
7. Чем обусловлено требование конечности  $\psi$ -функции?
8. Уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) \psi = 0.$$

Обосновать, исходя из этого уравнения, требования, предъявляемые к волновой функции, – ее непрерывность и непрерывность первой производной от волновой функции.

9. Может ли  $|\psi(x)|^2$  быть больше единицы? Дать пояснение.
10. Показать, что для  $\psi$ -функции имеет место равенство  $|\psi(x)|^2 = \psi(x)\psi^*(x)$ , где  $\psi^*(x)$  означает функцию, комплексно сопряженную с  $\psi(x)$ .
11. Электрону в потенциальном ящике шириной  $l$  отвечает волновой вектор

$$k = \frac{\pi n}{l} \quad (\text{где } n = 1, 2, 3, \dots).$$

Используя связь энергии электрона  $E$  с волновым вектором  $k$ , получить выражение для собственных значений энергии  $E_n$ .

12. Частица находится в потенциальном ящике. Найти отношение разности соседних энергетических уровней  $\Delta E_{n+1, n}$  к энергии  $E_n$  частицы в трех случаях: 1)  $n = 3$ ; 2)  $n = 10$ ; 3)  $n \rightarrow \infty$ .

13. Собственная функция, описывающая состояние частицы в потенциальном ящике, имеет вид  $\psi_n(x) = C_n \sin(\pi n/l)x$ . Используя условия нормировки, определить постоянную  $C_n$ .

14. Собственная функция, описывающая основное состояние электрона в атоме водорода, имеет вид:

$$\psi(r) = Ce^{-r/a_0},$$

где  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}$  – радиус первой боровской орбиты. Определить расстояние, на котором вероятность нахождения электрона максимальна.

15. Электрон в атоме водорода описывается в основном состоянии волновой функцией  $\psi(r) = Ce^{-r/a_0}$  ( $a_0$  – радиус первой боровской орбиты). Определить отношение вероятностей  $W_1/W_2$  пребывания электрона в сферических слоях толщиной  $\Delta r = 0,01a_0$ , радиусами  $r_1 = 0,5a_0$  и  $r_2 = 1,05a_0$ .

16. Атом водорода находится в основном состоянии. Вычислить: 1) вероятность  $W_1$  того, что электрон находится внутри области, ограниченной сферой радиуса  $a_0$ , равного радиусу первой боровской орбиты; 2) вероятность  $W_2$  того, что электрон находится вне этой области; 3) отношение вероятностей  $W_2/W_1$ . Волновую функцию считать известной:

$$\psi_{1,0,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} a_0^{-r/a_0}.$$

17. Зависящая от угла  $\phi$  угловая функция имеет вид  $\Phi(\phi) = Ce^{im\phi}$ . Используя условие нормировки, определить постоянную  $C$ .



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. 5-е изд., перераб. М.: Наука. 1976. 664 с.
2. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 4-е изд., исправ. М.: Наука, 1989. 768 с.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.. Строение вещества. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Высш. шк. 1970. 312 с.
4. Мелёшина А.М. Курс квантовой механики для химиков: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб и доп. М.: Высш. шк. 1980. 215 с.
5. Эткинс П. Физическая химия. В 2 т. М.: Мир. 1980. Т. 1: 584 с. Т. 2: 584 с.
6. Даниэльс Ф., Олберти Ф. Физическая химия. 4-е изд. М.: Мир. 1978. 648 с.
7. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь: Учеб. пособие. 2-е изд. М.: Высшая школа. 1984. 275 с.
8. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985. 472 с.
9. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ</b> .....	5
§ 1. Элементы волновой механики.....	5
§ 2. Излучение абсолютно черного тела.....	5
§ 3. Теплоёмкости при низких температурах.....	6
§ 4. Фотоэффект и его закономерности.....	7
§ 5. Рассеивание рентгеновских лучей веществом (эффект Комптона).....	8
§ 6. Волны Де Бройля.....	9
§ 7. Проверка гипотезы Де Бройля.....	13
§ 8. Соотношение неопределённостей.....	14
§ 9. Уравнение Шрёдингера.....	16
§ 10. Примеры на приложение уравнения Шрёдингера. Свободный электрон.....	20
§ 11. Частица в потенциальной яме.....	21
§ 12. Линейный гармонический осциллятор.....	28
§ 13. Вращательное движение микрочастиц.....	31
<b>ГЛАВА II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ</b> .....	35
§ 1. Приложение теории вероятности к описанию поведения микрочастиц.....	35
§ 2. Водородоподобный атом.....	37
§ 3. Строение и свойства молекул. Спектральный (оптический) метод.....	44
§ 4. Вращательная часть спектра.....	46
§ 5. Симметричный волчок.....	48
§ 6. Колебательная часть молекулярного спектра.....	49
§ 7. Электронные уровни молекулы.....	53

<b>ГЛАВА III. ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.....</b>	<b>55</b>
§ 1. Химическая связь.....	55
§ 2. Природа сил отталкивания.....	58
§ 3. Силы притяжения или связи.....	59
§ 4. Ковалентная (гомеополярная) связь.....	64
§ 5. Квантовые представления о гомеополярной связи.....	64
§ 6. Полярная связь.....	69
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>70</b>
<b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....</b>	<b>71</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>73</b>

Издание учебное

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

КУХТИН Борис Александрович  
ЛОБКО Владимир Николаевич

Учебное пособие

Редактор-корректор Е.П. Викулова  
Верстальщик Е.Г. Радченко  
Дизайн обложки Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 27.12.02.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать офсетная. Усл.-печ. л. 4,42. Уч.-изд. л. 5,71. Тираж 100 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.