

## 9. Квантово-механическое описание молекул и статистика частиц

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

- Ионная (или гетерополярная) – осуществляется кулоновским электростатическим взаимодействием ионов противоположных знаков, например  $\text{NaCl}$  ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) или  $\text{KBr}$  ( $\text{K}^+\text{Br}^-$ ). Электрон в этом случае в среднем локализован около одного из атомов, а связь имеет в основном электростатическую природу
- Ковалентная (или гомеополярная) – образуется парами электронов с противоположными спинами в таких молекулах, как  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CN}$ , электроны значительную часть времени проводят в пространстве между атомами и являются «общими» для обоих ядер

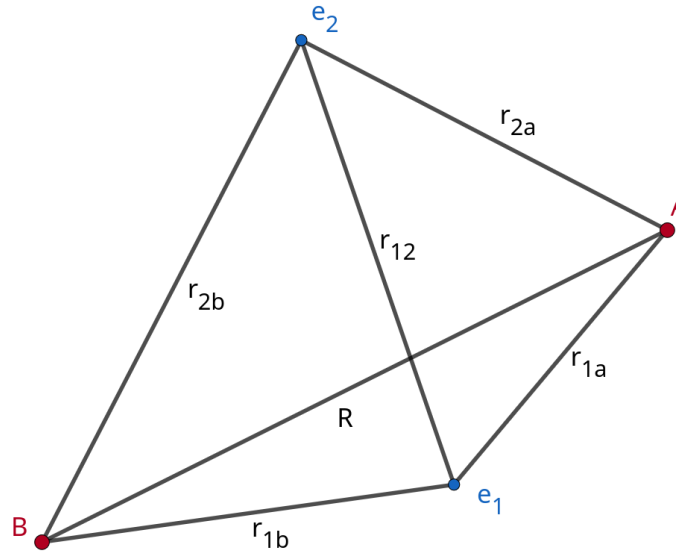
Рассмотрим подробнее, как возникает ковалентная связь на примере молекулы водорода. При сближении атомов водорода наступает перекрывание электронных областей и возникает новое состояние, которое не свойственно системе изолированных атомов

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

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

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

Составим уравнение Шрёдингера для ковалентной связи в молекуле  $\text{H}_2$



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

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

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

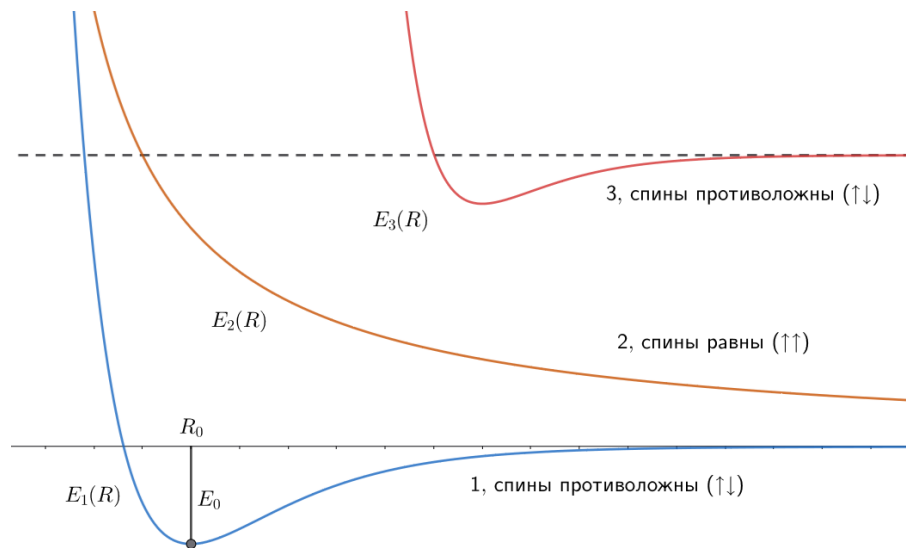


График  $E(R)$  имеет минимум, соответствующий устойчивой молекуле. Глубина этого минимума определяет энергию диссоциации  $E_0$  – энергию, которую необходимо сообщить молекуле, чтобы разорвать связь и получить два свободных атома водорода

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

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

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

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

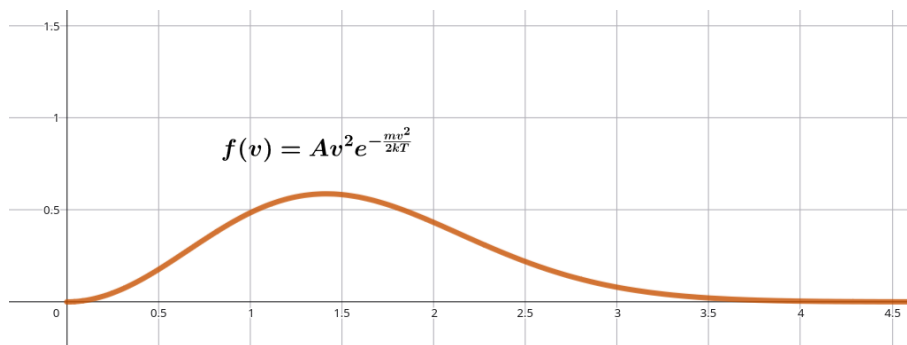
Колебательная волновая функция  $\psi_v(R)$  описывает движение ядер вдоль линии связи, то есть колебания молекулы около равновесного межъядерного расстояния  $R_0$ , соответствующего минимуму потенциальной кривой  $E_e(R)$ . Вблизи этого минимума потенциал можно разложить в ряд по  $(R - R_0)$  и в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

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

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

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

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



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

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

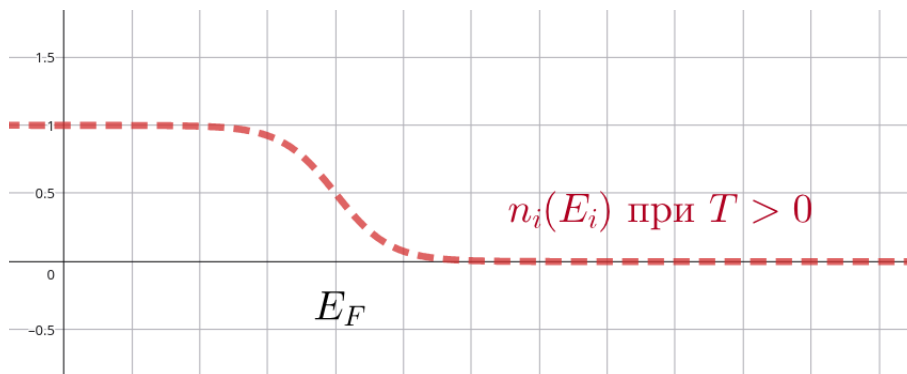
Другой, более общий подход предложил Больцман. Частицы подчиняются разными статистическими закономерностями в зависимости от того, целый ли его спин или полуцелый

Если при перестановке координат двух частиц выполняется  $|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2$ , то получаем  $\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$  или  $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$

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

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

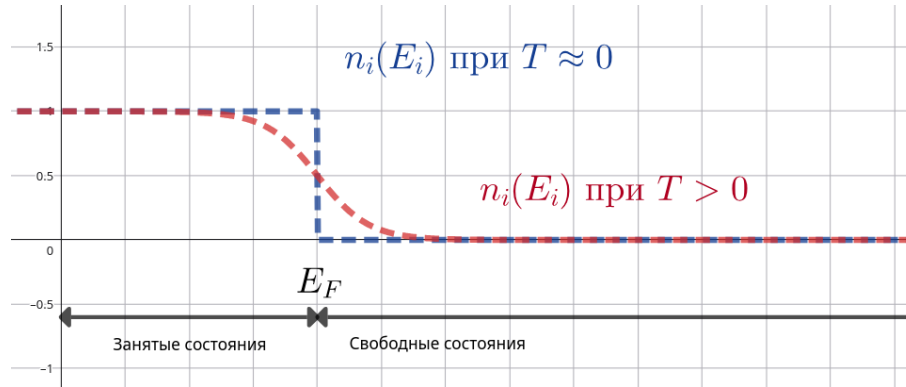
Для фермионов справедлив принцип Паули: если две частицы находятся в одинаковом состоянии, то их волновая функция не может менять знак при их перестановке. Из-за этого  $0 \leq n_i \leq 1$



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

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

При  $T = 0$  статистика имеет такой вид:



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

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

Если разделить  $E_F$  на постоянную Больцмана  $k$ , получим  $T_F = \frac{E_F}{k}$  — температура Ферми. Если температура системы  $T \ll T_F$ , то квантовые эффекты в системе доминируют, газ из фермионов (например, электроны в металле) подчиняются статистике Ферми–Дирака, фермионов много. При  $T \gg T_F$  фермионы ведут себя почти как классические частицы в газе и подчиняются статистике Максвелла–Больцмана. При  $T \sim T_F$  проявляются как квантовые, так и тепловые эффекты

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

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