

структуре неизвестного строения и измеряя  $\nu$  и  $m$ , можно найти  $d$ , т.е. определить структуру вещества;

- 2) **рентгеновской спектроскопии** — если известно расстояние  $d$ , то измеряя  $\nu$  и  $m$ , можно найти длину волны  $\lambda$  падающего рентгеновского излучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
2. Физическая химия / под. ред. К.С. Краснова – М.: Высшая школа, 2001.
3. Білий О.В. Фізична хімія. — К.: ЦУП, 2002.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. — М.: Изд. МГУ, 1993.
5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
7. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Мир, 1976.
8. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. — М.: Экзамен, 2003.
9. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высшая школа, 1976.

А.Н.Огурцов

## ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 6

# КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm>

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.

### ПОСТУЛАТ О КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОМ ДУАЛИЗМЕ МИКРОЧАСТИЦ.

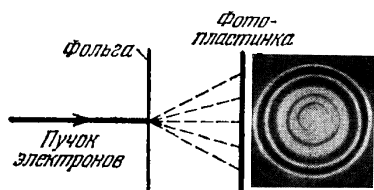
**Электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами.**

Каждому объекту присущи как **корпускулярные характеристики** — энергия  $E$  и импульс  $p$ , так и **волновые характеристики** — частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$ .

Соотношения между корпускулярными и волновыми характеристиками частиц такие же, как для фотонов:  $E = h\nu = \hbar\omega$  и  $p = mv = \frac{h}{\lambda}$ .

Таким образом, любой частице, обладающей импульсом (в том числе и частице, в отличие от фотона, обладающей массой покоя), сопоставляется волновой процесс с длиной волны, определяемой по **формуле Луи де Бройля**:

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



Гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально в опытах по дифракции электронов на монокристаллах металлов — естественных дифракционных решетках — и на металлических пленках. Даже в случае чрезвычайно слабых

пучков, когда каждый электрон проходил препятствие независимо от других электронов пучка, формировалась дифракционная картина как в проходящем, так и в отраженном пучке электронов.

**Полная энергия частицы** определяется частотой волн де Бройля с помощью соотношения

$$E = h\nu$$

Таким образом, **корпускулярно-волновой дуализм** — универсальное свойство материи.

Это свойство существенным образом проявляется только для **микрообъектов**. Для макроскопических тел длины волн де Бройля исчезающе малы (так, например, частице массой 1г, движущейся со скоростью 1м/с, соответствует длина волны де Бройля с  $\lambda = 6,62 \cdot 10^{-31}$ м) и волновыми эффектами пренебрегают.

### СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА.

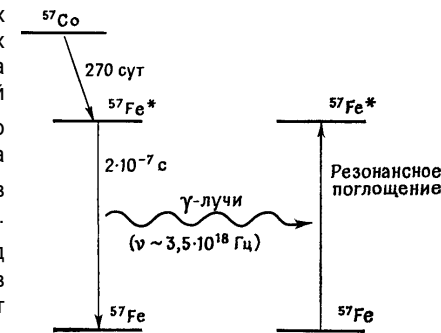
Двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц определяет еще одно необычное, с точки зрения классических представлений, свойство микрообъектов — **невозможно одновременно точно определить координату и импульс частицы**.

В самом деле, поскольку каждой частице соответствует волновой процесс, то неопределенность "местоположения" частицы порядка длины волны де Бройля  $\Delta x \approx \lambda$  и классическое понятие траектории теряет смысл. Для макроскопических объектов длины волн де Бройля исчезающе малы, поэтому для них применимо понятие траектории движения.

**Микрочастица не может иметь одновременно определенную координату  $(x, y, z)$  и определенную соответствующую проекцию**

$\gamma$ -квантов движется относительно образца, при этом, при скорости порядка 1 см/с  $\gamma$ -кванты испытывают сдвиг по частоте примерно на 100 МГц.

Например, в мессбауэровской спектроскопии на изотопе железа  $^{57}\text{Fe}$  (который входит в состав многих биологических и технически важных соединений) в качестве источника используется образец, содержащий кобальт  $^{57}\text{Co}$ , который медленно распадается (с периодом полураспада 270 суток) и образуется  $^{57}\text{Fe}^*$  в возбужденном ядерном состоянии.  $^{57}\text{Fe}^*$  очень быстро (период полураспада  $2 \cdot 10^{-7}$  с) переходит в основное состояние, испуская  $\gamma$ -квант с частотой  $3,5 \cdot 10^{18}$  Гц ( $3,5 \cdot 10^{12}$  МГц).



Этот квант резонансно поглощается атомом  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемом образце.

Чрезвычайная чувствительность мессбауэровской спектроскопии позволяет исследовать электронную плотность вблизи ядра железа, определяя химическое окружение, степень ионности и ковалентности химических связей, степень электроотрицательности соседних атомов, геометрическую структуру атомного окружения в сложных молекулах или кристаллического окружения в твердых телах, динамические эффекты при фазовых переходах.

## 21. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ.

В основе дифракционных методов лежит явление интерференции волн отраженных от структур расположенных периодически в пространстве.

Кристаллы, являясь трехмерными пространственными образованиями с постоянной решетки порядка  $10^{-10}$ м, могут быть использованы для наблюдения дифракции рентгеновского излучения ( $\lambda \approx 10^{-12} \div 10^{-8}$ м).

Представим кристалл в виде параллельных кристаллографических плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии  $d$ . Пучок параллельных монохроматических лучей (1, 2) падает под **углом скольжения**  $\vartheta$  (угол между направлением падающих лучей и кристаллографической плоскостью) и возбуждает атомы кристаллической решетки, которые становятся источниками когерентных вторичных волн (1' и 2'), интерферирующих между собой.

**Максимумы интенсивности** будут наблюдаться в тех направлениях, в которых все отраженные атомными плоскостями волны будут находиться в одинаковой фазе (**формула Вульфа-Брэггов**):

$$2d \sin \vartheta = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

Эта формула используется в:

- 1) **рентгеноструктурном анализе** — если известна длина волны  $\lambda$  рентгеновского излучения, то, наблюдая дифракцию на кристаллической

$$h\nu = \frac{1}{2} g_N \mu_N B - \left( -\frac{1}{2} g_N \mu_N B \right) = g_N \mu_N B$$

Как и в случае ЭПР, резонирующий магнитный момент взаимодействует с **локальным** магнитным полем, которое отличается от приложенного внешнего поля, вследствие влияния магнитных полей, образуемых электронами. В ЯМР локальное поле принято записывать в форме

$$B_{\text{лок}} = (1 - \sigma)B$$

где  $\sigma$  — **постоянная экранирования** ядра электронами.

Дополнительное поле  $\sigma B$  называется химическим сдвигом группы протонов. Протоны химически отличающихся групп имеют различное электронное окружение а значит и различные постоянные экранирования, и условие резонанса

$$h\nu = g_N \mu_N (1 - \sigma)B$$

выполняется при различных значениях внешнего поля  $B$  для протонов в разном химическом окружении.

Величина химического сдвига зависит от электроотрицательности атома, с которым связан протон, а интенсивности резонансных полос протонов для групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  относятся как 1 : 2 : 3, что позволяет использовать метод ЯМР при изучении строения и состава органических соединений.

Спектры ЯМР на ядрах  $\text{P}^{31}$  и  $\text{F}^{19}$  используются при исследованиях структуры органических и неорганических молекул.

## 20. МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.

Мёссбауэровская спектроскопия это метод изучения взаимодействия ядра атома с электрическими и магнитными полями, создаваемыми химическим окружением атома, основанный на использовании **эффекта Мёссбауэра**.

**Эффект Мёссбауэра** заключается в использовании испускания и резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов (энергии порядка 10 кЭв, частоты порядка  $10^{12}$  МГц) атомными ядрами, связанными в твердом теле. При этом, существенным является то обстоятельство, что в отличие от свободного атома, излучение  $\gamma$ -кванта атомом кристаллической решетки не сопровождается возникновением движения атома вследствие "отдачи", которая неизбежна вследствие закона сохранения импульса при излучении фотона. В кристалле атом зафиксирован в узле кристаллической решетки и кинетическая энергия "отдачи" равномерно распределяется между всеми атомами кристалла. Движение свободного атома вследствие излучения  $\gamma$ -кванта приводит к значительному уширению линии излучения вследствие эффекта Допплера. Для атомов кристаллической решетки такого уширения нет. Ширина линий в Мёссбауэровской спектроскопии определяется в основном естественной шириной линии (порядка 1 МГц) за счет неопределенности частоты, связанной со временем жизни возбужденного ядра соотношением неопределенности Гейзенберга.

Взаимодействие ядра атома с химическим окружением вызывает сдвиги и расщепления уровней энергии ядра, что проявляется в сдвигах и расщеплении мёссбауэровских линий. Энергия таких взаимодействий  $\leq 10^{-4}$  Эв ( $\leq 10^4$  МГц), однако сверхтонкая структура мёссбауэровского спектра легко наблюдаема благодаря малой естественной ширине линий.

Для компенсации сдвигов используют эффект Допплера — источник

импульса  $(p_x, p_y, p_z)$ , причем неопределенности этих величин удовлетворяют соотношениям

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \Delta p_z \geq h$$

т.е. **произведение неопределенностей координаты и соответствующей ей проекции импульса не может быть меньше величины порядка  $h$** .

Соотношение неопределенностей — квантовое ограничение применимости классической механики к микрообъектам.

Для микрочастицы **не существует состояний**, в которых ее координаты и соответствующие им проекции импульса имели бы **одновременно** точные значения.

Для **неопределенности энергии  $\Delta E$**  некоторого состояния системы и промежутка времени  $\Delta t$ , в течение которого это состояние существует, также выполняется соотношение неопределенностей:

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

Следовательно, система, имеющая среднее время жизни  $\Delta t$ , не может быть охарактеризована определенным значением энергии; разброс энергии  $\Delta E = h/\Delta t$  возрастает с уменьшением времени жизни системы и частота  $\nu$  излученного фотона также должна иметь неопределенность  $\Delta \nu = \Delta E/h$ , т.е.

спектральные линии должны иметь конечную ширину:  $\delta \nu = \nu \pm \frac{\Delta E}{h}$ .

### ПОСТУЛАТ О ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ.

Интенсивность волн де Бройля в данной точке пространства связана с числом частиц, попавших в эту точку, о чем свидетельствуют опыты по дифракции микрочастиц. Поэтому волновые свойства микрочастиц требует **статистического (вероятностного) подхода** к их описанию. Для описания поведения квантовых систем вводится волновая функция.

**Любое состояние системы описывается волновой функцией — функцией состояния системы**

$$\Psi(x, y, z, t)$$

Она определяется таким образом, чтобы вероятность  $dw$  того, что частица находится в элементе объема  $dV$  была равна

$$dw = |\Psi|^2 dV$$

Физический смысл имеет не сама функция  $\Psi$ , а квадрат ее модуля  $|\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$ , которым задается интенсивность волн де Бройля (здесь  $\Psi^*$  — функция, комплексно сопряженная с  $\Psi$ ). Величина  $|\Psi|^2$  имеет смысл **плотности вероятности  $\rho_w$** ,

$$\rho_w = \frac{dw}{dV} = |\Psi|^2$$

а сама волновая функция  $\Psi$  имеет смысл **амплитуды вероятности**.

**Условие нормировки вероятностей** получается из того, что вероятность существования частицы где-либо в пространстве равна единице (интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

**Свойства волновой функции:**

Волновая функция, характеризующая вероятность обнаружения действия микрочастицы в элементе объема должна быть

- 1) **конечной** (вероятность не может быть больше единицы),
- 2) **однозначной** (вероятность не может быть неоднозначной величиной) и
- 3) **непрерывной** (вероятность не может изменяться скачком).

**ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ СОСТОЯНИЙ.**

Волновая функция удовлетворяет принципу суперпозиции: **если система может находиться в различных состояниях, описываемых волновыми функциями  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ , то она также может находиться в состоянии, описываемом линейной комбинацией этих функций** (где  $C_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) — произвольные, вообще говоря, комплексные числа).

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n$$

Сложение **волновых функций** (амплитуд вероятностей), а не вероятностей (определяемых квадратами модулей волновых функций) принципиально отличает квантовую теорию от классической статистической теории, в которой для независимых событий справедлива **теорема сложения вероятностей**.

**ПОСТУЛАТ ШРЕДИНГЕРА.**

**Основное уравнение нерелятивистской квантовой механики** имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z, t) \cdot \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $m$  — масса частицы;  $i = \sqrt{-1}$  — мнимая единица;

$U(x, y, z, t)$  — потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется;

$\Psi(x, y, z, t)$  — искомая волновая функция частицы;

$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  — оператор Лапласа.

**Понятие оператора.** Подобно тому, как функция есть рецепт, позволяющий по данному числу  $x$  найти другое число  $y = f(x)$ , так **оператор** есть математическое действие, позволяющее по заданной функции  $\varphi(x)$  вычислить другую функцию  $\psi(x) = L\varphi(x)$ .

Это уравнение постулировано Шредингером в 1926 году и известно как **волновое уравнение Шредингера** (другое название — **общее уравнение Шредингера**)

Уравнение дополняется условиями, накладываемыми на волновую функцию:

(1) волновая функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной;

(2) производные  $\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \frac{\partial \Psi}{\partial t}$  должны быть непрерывны;

(3) функция  $|\Psi|^2$  должна быть интегрируема (это условие в простейших случаях сводится к условию нормировки вероятностей).

Поэтому условия резонанса будут

$$h\nu = 2\mu_B \left( B + \frac{1}{2} a \right) \quad \text{и} \quad h\nu = 2\mu_B \left( B - \frac{1}{2} a \right)$$

и вместо одной линии в спектре будут наблюдаться две линии, находящиеся друг от друга на расстоянии  $a$  по магнитному полю.

Из спектра ЭПР и особенностей его тонкой и сверхтонкой структуры можно получить важные сведения об электронной конфигурации атомов и ионов, о свойствах атомных ядер.

ЭПР — один из наиболее чувствительных методов обнаружения и идентификации **свободных радикалов**, установления их электронной конфигурации и геометрии.

Метод ЭПР применяется для исследования комплексных соединений, в частности соединений переходных и редкоземельных металлов. При этом величина  $g$ -фактора и его зависимость от направления определяются силой и симметрией поля, создаваемого лигандами.

Сверхтонкое расщепление в спектре позволяет определить заселенность  $s$ - и  $p$ -орбиталей атома с магнитным ядром в радикале, а отсюда — электронное распределение и в известных случаях — валентные углы в молекулах, т.е. построить **карту молекулярных орбиталей**, которые занимает неспаренный электрон.

**19. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.**

Основные принципы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) такие же как для ЭПР, а главное отличие состоит в том, что в эксперименте контролируется обращение магнитных моментов ядер.

Ядра с четным числом протонов и нейтронов имеют спин  $I=0$  и, следовательно, не магнитны.

Каждое ядро со спином  $I \neq 0$  обладает магнитным моментом и **энергия ядра в магнитном поле** равна

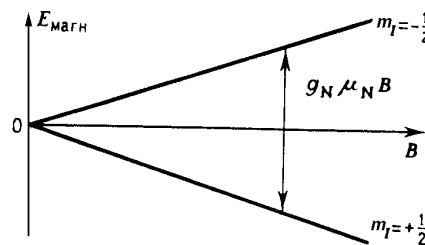
$$E_{m_I} = -g_N \mu_N m_I B$$

где  $g_N$  — **ядерный  $g$ -фактор**,  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$  — **ядерный магнетон**,  $m_p$  —

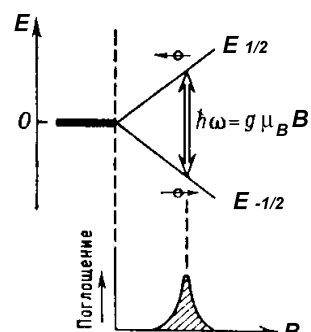
масса протона, знак "минус" отражает различие в заряде электрона и протона.

Для **протонов**  $I = \frac{1}{2}$ ,  $m_N = \pm \frac{1}{2}$ ,  $g_N = 2,7927$ . Масса протона почти в 2000 раз больше массы электрона, соответственно ядерный магнетон в 2000 раз меньше магнетона Бора, поэтому ядерные моменты почти в 2000 раз слабее, чем электронный момент и ЯМР наблюдается в радиочастотном диапазоне спектра.

При наложении слабого радиочастотного поля, перпендикулярного внешнему статическому магнитному, происходит **резонансное поглощение**, приводящее к переориентации спинов при частоте, определяемой **условием резонанса**



$m_s = -\frac{1}{2}$  понижается  $E_{-1/2} = -\mu_B B$ , причем разность энергий этих двух спиновых состояний будет



$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = 2\mu_B B$$

Если облучать образец полем с частотой  $\nu$ , то при достижении магнитным полем такой величины, что

$$h\nu = 2\mu_B B$$

резко возрастает поглощение — наблюдается **электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)** системы двух уровней с окружающим излучением. Парамагнитным резонанс называется потому, что он возможен только для системы с неспаренными спинами ( $m_s \neq 0$ ), т.е. для парамагнитных веществ.

В действительности, вследствие взаимодействия спина электрона с локальным магнитным полем, создаваемым ядрами и электронами молекулы коэффициент в формуле отличается от 2, его называют ***g-фактор***, условие резонанса записывают

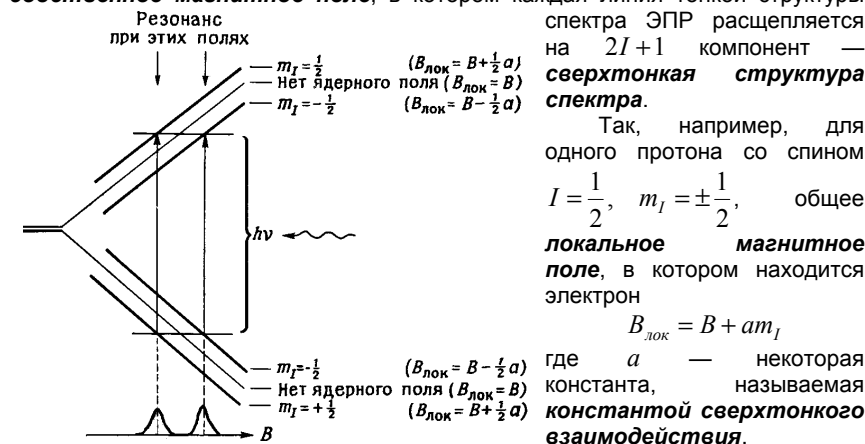
$$h\nu = g\mu_B B$$

Например, *g*-факторы: 2,00226 для атома водорода, 1,999 для  $\text{NO}_2$ , 2,01 для  $\text{ClO}_2$ . Измерение *g*-фактора используют для идентификации частиц, находящихся в резонаторе.

Для атомов и молекул со спином  $m_s > \frac{1}{2}$  во внешнем магнитном поле

возникает не два, а  $2m_s + 1$  уровней, отличающихся значением спинового магнитного числа, и соответственно в спектре ЭПР не одна, а несколько близлежащих полос — так называемая **тонкая структура спектра ЭПР**, связанная с мультиплетностью уровней.

Если к тому же ядерный спин  $I$  отличен от нуля, то у ядра существует **собственное магнитное поле**, в котором каждая линия тонкой структуры



спектра ЭПР расщепляется на  $2I + 1$  компонент — **сверхтонкая структура спектра**.

Так, например, для одного протона со спином  $I = \frac{1}{2}$ ,  $m_I = \pm \frac{1}{2}$ , вообще

**локальное магнитное поле**, в котором находится электрон

$$B_{\text{лок}} = B + a m_I$$

где  $a$  — некоторая константа, называемая **константой сверхтонкого взаимодействия**.

Важным частным случаем общего уравнения Шредингера, является **уравнение Шредингера для стационарных состояний**, в котором исключена зависимость  $\Psi$  от времени и, поэтому, значения энергии этих состояний являются фиксированными (не изменяются со временем).

В этом случае **силовое поле**, в котором движется частица, **стационарно**, т.е. функция  $U = U(x, y, z)$  не зависит явно от времени и **имеет смысл потенциальной энергии**.

Решение уравнения может быть представлено в виде произведения двух функций — функции **только координат** и функции **только времени**:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

где  $E$  — **полная энергия** частицы.

Такое **стационарное уравнение Шредингера**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \cdot \Delta \psi + U \cdot \psi \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = i\hbar \left(-i \frac{E}{\hbar}\right) \cdot \psi \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

после упрощений приобретает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi = E \psi \quad \text{или} \quad H \psi = E \psi$$

Оператор  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z)$  называется оператором Гамильтона

или оператором полной энергии системы.

**Физический смысл** имеют только **регулярные** волновые функции — **конечные, однозначные и непрерывные вместе со своими первыми производными**. Эти условия выполняются только при определенном наборе значений энергии  $E$  (квантование энергии).

Эти **значения энергии** называются **собственными**.

Решения уравнения Шредингера, которые соответствуют собственным значениям энергии, называются **собственными функциями**.

Собственные значения  $E$  могут образовывать как непрерывный, так и дискретный ряд. В первом случае говорят о **непрерывном** (или **сплошном**) **спектре**, во втором — о **дискретном спектре**.

### ПОСТУЛАТ О САМОСOPЯЖЕННОМ ОПЕРАТОРЕ

Каждой динамической переменной (координате, импульсу, энергии и т.д.) в классической физике соответствует линейный самосопряженный оператор в квантовой механике.

Например, импульсу соответствует оператор импульса

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Энергии системы  $E$  соответствует оператор энергии — оператор Гамильтона

$$E \rightarrow H$$

Оператор  $L$  называется **линейным**, если справедливо соотношение

$$L(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = L(c_1 \psi_1) + L(c_2 \psi_2) = c_1 L(\psi_1) + c_2 L(\psi_2)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — произвольные функции;  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные постоянные.

Оператор  $L$  называется **самосопряженным**, если для любых двух функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  справедливо соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) L \psi_2(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) L \psi_1^*(x) dx$$

здесь  $\int_{-\infty}^{\infty}$  обозначает интегрирование по всему пространству.

Постулат о средней величине. Если рассматриваемая система находится в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi$ , то среднее значение  $E$  наблюдаемой энергии определяется выражением

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\theta}{\int \psi^* \psi d\theta}$$

### ПРИНЦИП НЕРАЗЛИЧИМОСТИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ.

**Тожественные частицы экспериментально различить невозможно.**

В квантовой физике частицы, имеющие одинаковые физические свойства — массу, электрический заряд, спин и т.д. являются **тождественными**.

Этот фундаментальный (основополагающий) принцип квантовой физики **не имеет аналога** в классической физике. В классической механике одинаковые частицы можно различить по положению в пространстве и отследить их траекторию. В квантовой механике, поскольку понятие траектории лишено смысла, то частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся неразличимыми.

Математическая запись принципа неразличимости (тождественности):

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц. Возможны два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \quad \text{и} \quad \psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$$

В первом случае волновая функция системы при перемене частиц местами **не меняет знака**; такая функция называется **симметричной**.

Во втором случае при перемене частиц местами **знак** волновой функции **изменяется**; такая функция называется **антисимметричной**.

При этом характер симметрии не меняется со временем — **свойство симметрии** или **антисимметрии** — **признак данного типа частицы**.

Симметрия волновых функций определяется **спином** частиц.

**Частицы с полуцелым спином** (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми–Дирака: эти частицы называются **фермионами**.

**Частицы с нулевым или целочисленным спином** (например,  $\pi$ -мезоны, фотоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна; эти частицы называются **бозонами**.

### ПРИНЦИП (ЗАПРЕТ) ПАУЛИ.

Из принципа неразличимости частиц следует, **что в одном и том же атоме (система фермионов) не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел  $n, l, m, m_s$ .**

находится при равновесном межъядерном расстоянии) поглощает излучение, то, **для схемы (а)** согласно принципу Франка-Кондона наиболее вероятен переход  $0 \rightarrow 2$ . Переходы на другие колебательные уровни возбужденного состояния менее вероятны, что видно из спектра поглощения.

Если минимуму потенциальной энергии возбужденного состояния соответствует **большее** межъядерное расстояние (**схема (б)**), то в результате поглощения излучения в основном состоянии будут образовываться возбужденные молекулы с энергией, достаточной для их **диссоциации**.

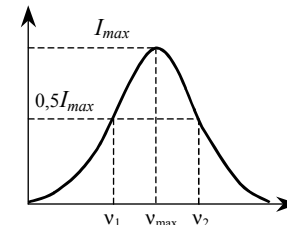
Избыточная сверх диссоциационной энергии перейдет в кинетическую энергию осколков. Так как кинетическая энергия не квантуется, то подобные переходы дадут участок сплошного спектра.

Вероятность возбуждения молекул до уровней с  $v = 3, 4, 5$  мала и в спектре поглощения присутствуют несколько слабых линий. Границе схождения линий и сплошного спектра отвечает частота, по которой можно определить энергию диссоциации возбужденной молекулы.

Электронные спектры позволяют обнаруживать свободные радикалы и другие промежуточные продукты сложных реакций; определять энергии диссоциации, колебательные и вращательные постоянные.

Однако разрешить колебательную, а тем более вращательную структуру в электронных спектрах удается только для простых молекул в газовой фазе или в неполярных растворителях. При усложнении молекул и переходе к полярным растворителям колебательная структура сглаживается и полосы сливаются в одну сплошную широкую бесструктурную полосу, основными характеристиками которой являются:

- **положение** полосы — частота  $\nu_{\max}$  или длина волны  $\lambda_{\max}$ , на которой расположен максимум полосы,
- **интенсивность** полосы в максимуме  $I_{\max}$ ,
- **полуширина** полосы — разность частот  $\Delta\nu_{1/2} = \nu_2 - \nu_1$  (или длин волн), соответствующим границе полосы на половине ее интенсивности  $I_{1/2} = 0.5I_{\max}$ .



## 18. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.

**Наличие спина** у электрона  $\left(S = \frac{1}{2}, m_S = \pm \frac{1}{2}\right)$  приводит к тому, что во

внешнем магнитном поле  $B$ , вследствие двух возможных ориентаций спина электрона по отношению к этому полю, энергия электрона может принимать одно из двух значений

$$E_{m_S} = 2\mu_B m_S B$$

где  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  — магнетон Бора,  $m_e$  — масса электрона.

Поэтому, при усилении приложенного магнитного поля энергия электронов со спином  $m_S = +\frac{1}{2}$  повышается  $E_{+1/2} = \mu_B B$ , а энергия электронов со спином

ультрафиолетовой областях.

Для молекулы возможен ряд возбужденных состояний, каждое из которых описывается своей потенциальной поверхностью. Возбужденному состоянию отвечает обычно **меньшая** энергия диссоциации и **большее** межъядерное расстояние.

При переходе на возбужденную несвязывающую или антисвязывающую орбиталь молекула **диссоциирует**.

Возбуждение электронного перехода сопровождается как правило изменением колебательной и вращательной энергии и электронные спектры в действительности являются **электронно-колебательно-вращательными**.

Электронный спектр состоит из **нескольких серий** полос. Каждая серия отвечает определенному **электронному** переходу. Положение отдельных полос внутри серии определяется **колебательными** переходами, а тонкая структура каждой полосы — **вращательными** переходами. Таким образом, из электронного спектра можно извлечь всю **ту же информацию**, которую получают из вращательных и колебательно-вращательных спектров.

Важно и то, что **при электронном переходе изменяется дипольный момент**, а, следовательно, в электронном спектре активны и гомоядерные молекулы  $H_2, Cl_2, O_2$  и другие, неактивные в ИК-спектре.

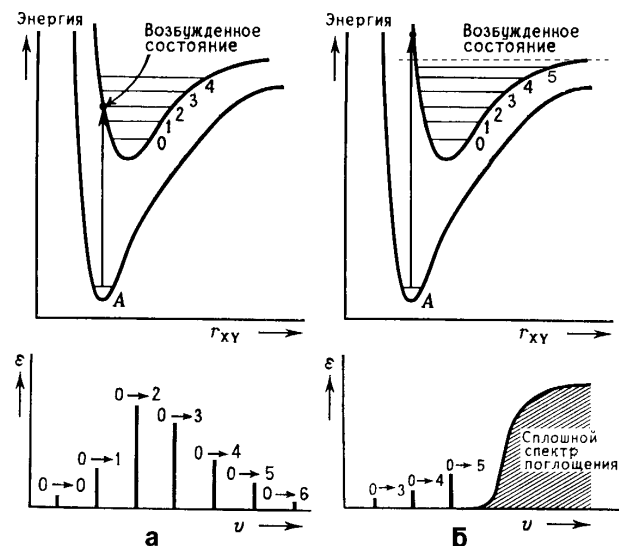
**Правила отбора** запрещают переходы с изменением мультиплетности и переходы между состояниями с одинаковой четностью. Разрешены переходы с:

$$\Delta S = 0 \quad \text{и} \quad u \leftrightarrow g$$

Электронные переходы совершаются во много раз быстрее, чем изменяется расстояние между ядрами при колебаниях. Период колебания порядка  $10^{-13}$  с, а время электронного перехода —  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  с.

Поэтому, согласно **принципу Франка-Кондона**, в момент электронного перехода расстояние между ядрами не успевает измениться. Следовательно, электронный переход можно изобразить на потенциальной схеме вертикальной линией.

На рисунке показаны потенциальные кривые для основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы XY и спектры поглощения для **двух случаев**, (а) когда равновесные межъядерные расстояния в основном и возбужденном состояниях **не сильно отличаются** и (б) когда равновесное межъядерное расстояние молекулы в возбужденном состоянии **существенно больше**, чем в случае (а).

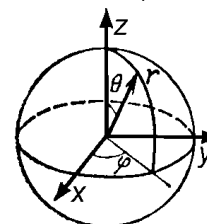


Когда молекула в основном состоянии (наиболее вероятно, что она

## 2. КВАНТОВАЯ СИСТЕМАТИКА АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПРИМЕРЕ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА.

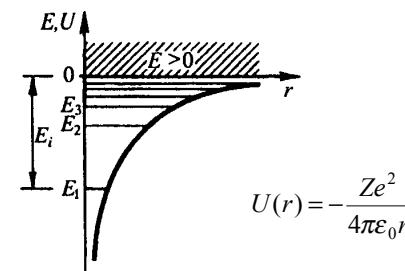
**Сферическая система координат:**

$$r, \theta, \varphi.$$



$r$  — расстояние между электроном и ядром.

**Центральное поле.** Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с атомным ядром, обладающим зарядом  $Ze$  (для атома водорода  $Z=1$ ).



### КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Стационарное уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие требованиям однозначности, конечности и непрерывности волновой функции  $\psi(r, \theta, \varphi)$  только для дискретного набора отрицательных энергий

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Собственные волновые функции определяются **квантовыми числами**:

Квантовое число	Обозначение	Значения	<b>ПРОСТРАНСТВЕННОЕ КВАНТОВАНИЕ</b>
главное	$n$	$n = 1, 2, 3, \dots$	
орбитальное	$l$	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$	$L_{iz} = m\hbar$
магнитное	$m$	$m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$	
магнитное спиновое	$m_s$	$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$L_{sz} = \hbar m_s$

$n$  определяет **энергетические уровни электрона в атоме**:

$l$  — величину **механического орбитального момента** электрона:

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$l=1 \quad l=2$$

$m$  — при данном  $l$  определяет **величину проекции вектора момента импульса электрона в заданном направлении**  $z$ .

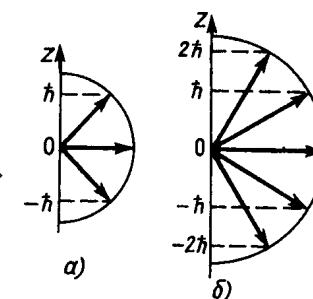
$\vec{L}_l$  может принимать  $2l+1$  ориентаций в пространстве, при которых  $L_{iz} = m\hbar$ .

Пример для электронов с  $l=1$  и  $l=2 \Rightarrow$

### **ПРАВИЛА ОТБОРА для атомных переходов**

Переходы между электронными состояниями возможны только в том случае, если:

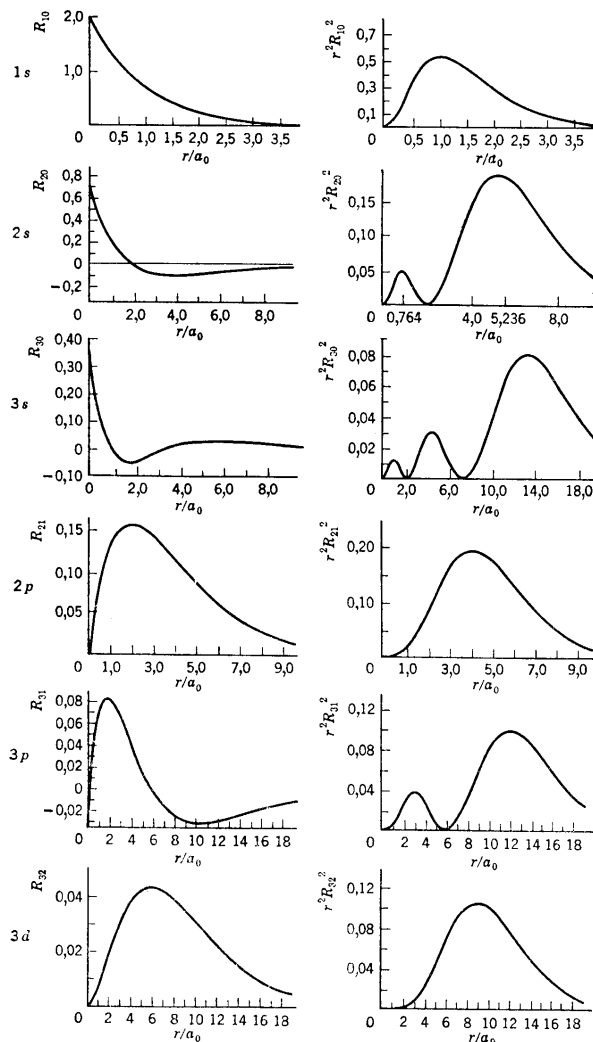
$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1$$



Электронные состояния (орбитали) в атомах обозначают **главным** квантовым числом ***l*** **символом**, представляющим значение орбитального квантового числа, причем значениям  $l=0,1,2,3$  соответствуют обозначения  $s, p, d, f$ . Таким образом, говорят об орбиталях  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$  и т.д.

В центральном поле волновую функцию можно представить в виде **произведения** радиальной функции, зависящей только от расстояния от центра атома, и угловой функции, описывающей пространственное расположение электронного облака.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$



Электронные **радиальные** волновые функции для атома водорода и плотности вероятности нахождения электрона в зависимости от центра атома (в единицах боровского радиуса  $a_0$ ) приведены на рисунке.

Боровский радиус  $a_0$  — наиболее вероятное расстояние между электроном и протоном в  $1s$  состоянии атома водорода

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 5,28 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$

Пространственное изображение электронных орбиталей в зависимости от углов  $\theta, \varphi$  представляют (1) в виде плотности расположения точек для воспроизведения вероятности нахождения электрона в какой-либо области пространства, либо (2) в виде поверхностей вращения, охватывающих область пространства со-

держающей порядка 80% электронной плотности данной орбитали.

— дважды вырожденное **деформационное колебание** с частотой  $\nu_3$

**Симметричное валентное** колебание не изменяет дипольный момент молекулы, поэтому такие колебания **неактивны в ИК-спектре**.

**Деформационные и антисимметричные валентные** колебания изменяют дипольный момент и, поэтому, **активны в ИК-спектрах**.

В **спектре комбинационного рассеяния** активны те нормальные моды колебаний, которые **сопровождаются изменением поляризуемости молекулы**. Так, например, антисимметричное валентное колебание молекулы  $\text{CO}_2$  растягивает и сжимает молекулу, при этом поляризуемость изменяется и эта мода активна в спектре КР. Остальные моды не изменяют поляризуемости и неактивны в КР.

**Правило исключения:** *если молекула имеет центр симметрии, то моды, которые активны в ИК-спектре, неактивны в спектре КР, и наоборот.*

Нелинейная трехатомная молекула (рис.б) имеет **три** колебательные моды:

- 1) симметричное валентное  $\nu_1$
- 2) деформационное  $\nu_2$
- 3) антисимметричное валентное  $\nu_3$

Тетраэдрические пятиатомные молекулы (рис.в) обладают девятью степенями свободы ( $n=5$ ) ( $3 \cdot 5 - 6 = 9$ ). Однако имеется только четыре различные нормальные моды:

- валентная симметричная мода  $\nu_1$ ,
- дважды вырожденная деформационная симметричная мода  $\nu_2$ ,
- трижды вырожденная валентная антисимметричная мода  $\nu_3$ ,
- трижды вырожденная деформационная антисимметричная мода  $\nu_4$ .

### ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ.

Сопоставление колебательных спектров большого количества многоатомных веществ, обладающих одинаковыми группами атомов, показало, что в спектрах всегда присутствуют **одни и те же** или мало отличающиеся по частотам полосы поглощения или линии комбинационного рассеяния.

На основании сопоставления большого числа спектров различных соединений было установлено, что некоторые частоты возможно привести в **соответствие** с колебаниями ядер атомов в отдельных атомных группах.

**Такие частоты**, характеризующие наличие определенных связей или групп атомов в соединении, **называют характеристическими**.

Обнаружение в спектре какого-либо соединения характеристических частот позволяет определить наличие в нем определенных функциональных групп. Это лежит в основе **функционального молекулярного спектрального анализа** органических и, в некоторых случаях, координационных соединений.

## 17. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ.

Электронные спектры возникают при переходе электрона с занятой молекулярной орбитали на свободную.

Кванты, вызывающие электронный переход при поглощении света или излучаемые молекулами при испускании света, лежат в **видимой** и

$O_2, N_2, Cl_2$  (не имеющие дипольного момента) не активны в ИК-поглощении легче всего поляризуются во внешнем поле и, следовательно, активны в КР-рассеянии.

**Специфические правила отбора** для спектров КР:

— для вращательных переходов  $\Delta J = \pm 2$

— для колебательных переходов  $\Delta v = \pm 1$

Соответственно, в колебательно-вращательных спектрах комбинационного рассеяния будут формироваться две ветви:

— **О-ветвь** — стоксова — с  $\Delta J = -2$ , и

— **S-ветвь** — антистоксова — с  $\Delta J = +2$

Кроме того, так же как и в случае нормального поглощения или испускания возможны (редко) ситуации, когда разрешен и переход с  $\Delta J = 0$ . В этом случае формируется третья, **Q-ветвь**.

## 16. КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

В многоатомной молекуле с  $n$  атомами число степеней свободы колебательного движения будет:

$3n - 5$ , если молекула линейная,

$3n - 6$ , если молекула нелинейная.

**Сложное колебательное** движение можно представить как **суперпозицию** (наложение, или одновременное осуществление  $3n - 6$  простейших, независимых так называемых **нормальных колебаний** (их называют еще нормальными модами колебаний). (Для линейной молекулы нормальных колебаний будет  $3n - 5$ ).

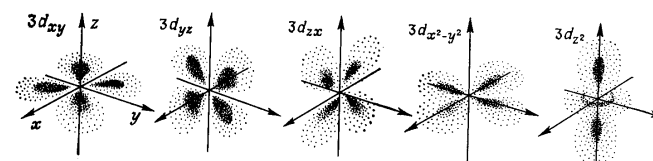
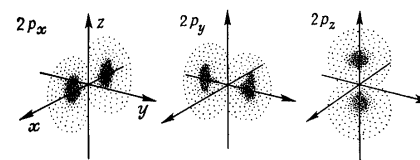
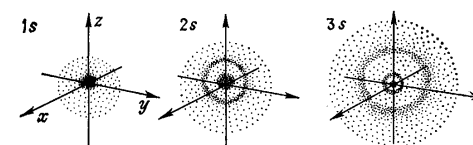
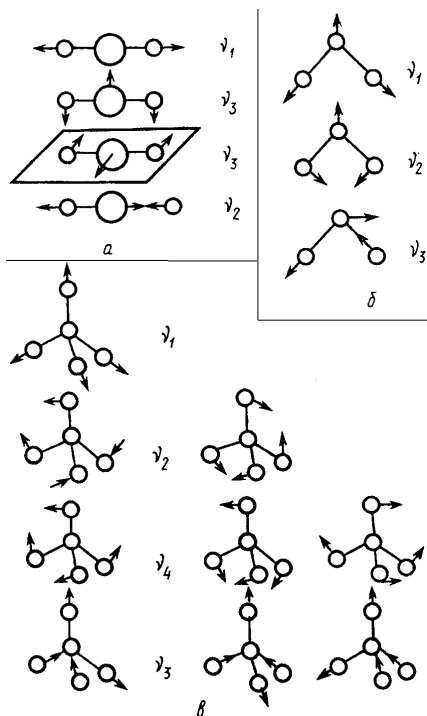
Нормальные колебания разделяют на:

- **валентные**, при которых изменяется только межъядерное расстояние,
- **деформационные**, при которых изменяется угол между направлениями химических связей.

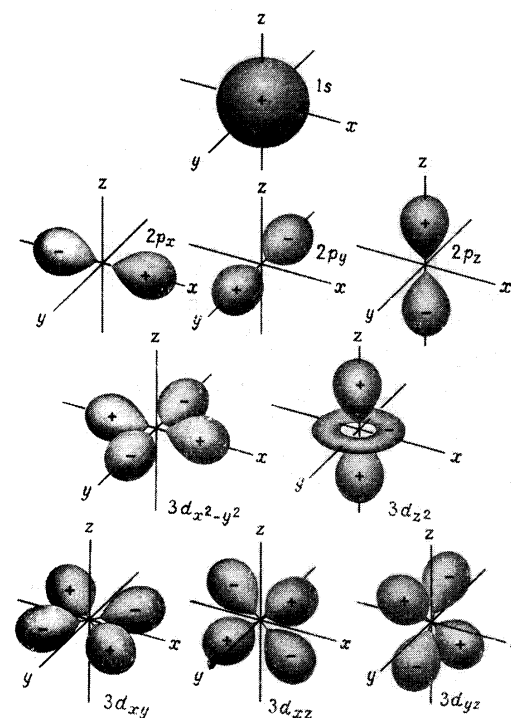
Если в силу симметрии молекулы несколько колебаний совершаются с **одинаковой частотой** и различаются только пространственной ориентацией молекулы, то такие колебания называются **вырожденными**.

Например, для линейной трехатомной молекулы  $CO_2$  (рис.а) возможны:

- **симметричное валентное** колебание с частотой  $\nu_1$ ,
- **антисимметричное валентное колебание** с частотой  $\nu_2$  и

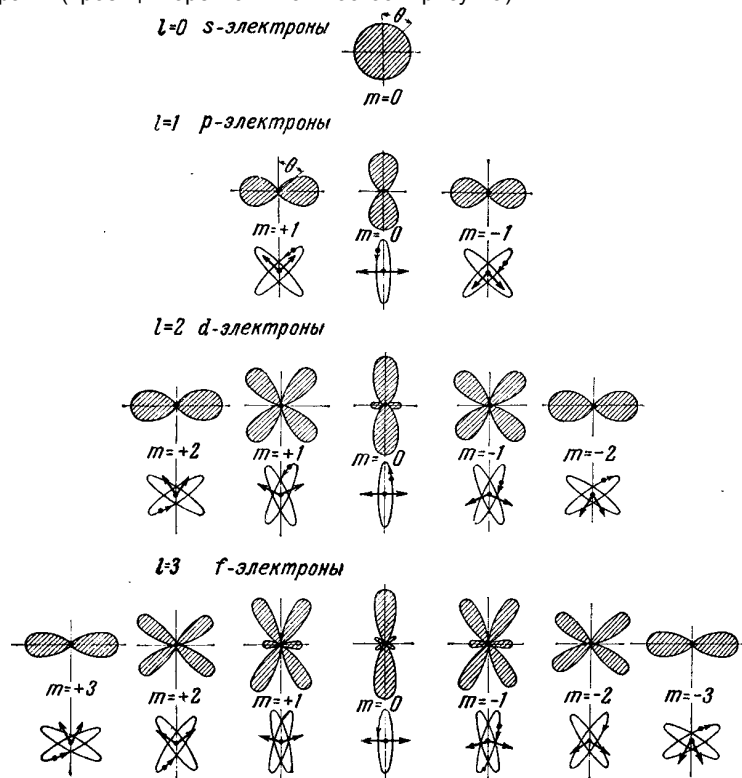


(1)



(2)

Пространственное квантование в зависимости от значений орбитального и магнитного квантового числа наглядно представляют с помощью полярных диаграмм (проекция орбитали на плоскость рисунка).



### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ ПО СОСТОЯНИЯМ.

Основным является состояние атома, в котором электроны находятся на наименьшем возможном энергетическом уровне, соответствующем принципу Паули.

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число  $n$ , называется **электронной оболочкой**.

Максимальное число электронов, находящихся в состояниях определяемых данным главным квантовым числом, равно

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

В каждой из оболочек электроны распределяются по **подоболочкам**, соответствующим данному  $l$ .

Поскольку  $l$  принимает значение от 0 до  $n-1$ , то число подоболочек равно порядковому номеру  $n$  оболочки.

Количество электронов в подоболочке определяется квантовыми числами  $m$  и  $m_s$ : максимальное число электронов в подоболочке с данным  $l$  равно  $2(2l+1)$ .

вращательный спектр (хотя последний дает более точные результаты).

### КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ (КР) СВЕТА.

Если через прозрачное вещество в кювете пропускать параллельный пучок света, то некоторая его часть рассеивается во всех направлениях.

Допустим, что источник света — монохроматический — с частотой  $\nu'$ . Тогда в спектре рассеяния будут:

- (1) интенсивная (основная) линия с такой же частотой  $\nu = \nu'$ ,
- (2) слабые линии ("спутники" основной линии рассеяния) с частотами меньше "основной" частоты  $\nu < \nu'$  — **стоксовы** линии, и
- (3) "спутники" с частотами большими "основной" частоты  $\nu > \nu'$  — **антискотковы** линии.

Рассеяние **без изменения частоты** и, соответственно, энергии молекулы называют классическим, **упругим** или **релеевским** рассеянием (по имени физика Дж.У.Релея).

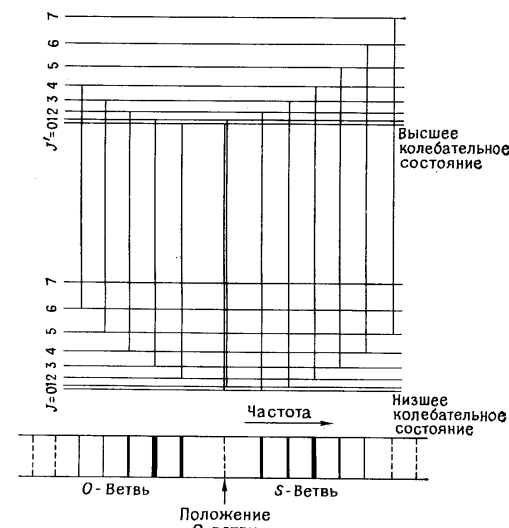
При столкновении фотона с молекулой он может **отдать** часть собственной энергии, стимулируя вращение или колебание молекулы, и выйти с более низкой частотой — так формируются **стоксовы** линии.

Фотон может **забрать** часть колебательной или вращательной энергии молекулы и выйти с более высокой частотой — так формируются **антискотковы** линии.

Возникновение спутников основной частоты называется **комбинационным**, сверхупругим или **рамановским** рассеянием (по имени индийского физика Рамана).

**Правила отбора для КР-процессов** отличаются от нормальных процессов поглощения или излучения света.

Причина отличия заключается в том, что в КР-процессах участвуют два фотона — один входящий, другой выходящий — в то время как в поглощении и испускании участвует только один фотон.

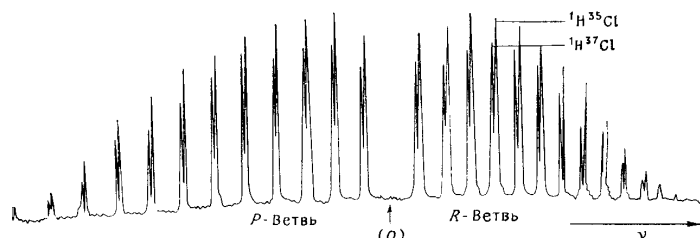


В отличие от процессов поглощения или испускания, которые требуют наличия и изменения дипольного момента молекулы, в комбинационном рассеянии будут активны только те молекулы, которые обладают **анизотропной поляризуемостью** — способностью молекулы поляризоваться под действием внешнего электрического поля, причем величина поляризуемости молекулы должна зависеть от направления в котором приложено внешнее поле.

В каком-то смысле КР-рассеяние света является методом, **дополнительным** к ИК-поглощению, поскольку симметричные молекулы типа

## 15. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ.

В свободном состоянии молекулы вещества **одновременно** участвуют и в колебательном и во вращательном движениях. Их колебательно-вращательные спектры имеют характерный вид, подобный спектру поглощения HCl



Энергетические уровни молекулы определяются формулой

$$E_{v,J} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu + BJ(J+1)$$

При этом **правила отбора**:  $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$ ,  $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ .

В исключительных случаях (как правило, для сложных молекул) общее сохранение углового момента может также выполняться при  $\Delta J = 0$ .

**Поглощение** с  $\Delta v = 1$ ,  $\Delta J = -1$  формирует так называемую **P-ветвь** колебательно-вращательного спектра. При этом

$$\Delta E = h\nu_{\text{кол}} - 2BJ$$

и ветвь формируется с "красной" стороны от чисто колебательного перехода  $h\nu_{\text{кол}}$  эквидистантными линиями при частотах  $h\nu_{\text{кол}} - 2B, h\nu_{\text{кол}} - 4B, \dots$

**Q-ветвь** формируется переходами с  $\Delta v = 1$ ,  $\Delta J = 0$

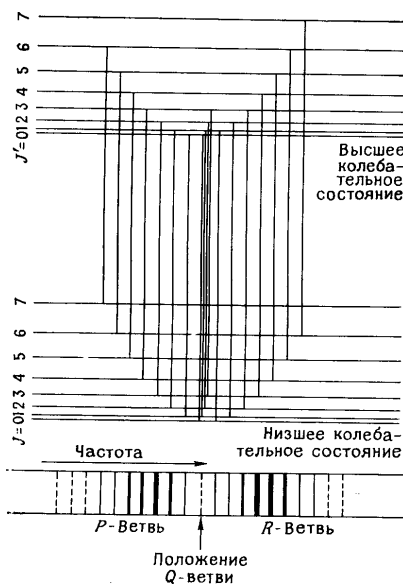
$$\Delta E = h\nu_{\text{кол}}$$

Поэтому, **Q-ветвь**, если она разрешена, представляет собой одну линию при частоте данного колебательного перехода. Для HCl такой переход запрещен.

Переходы с  $\Delta v = 1$  и  $\Delta J = +1$  формируют **R-ветвь**. Для **R-ветви**

$$\Delta E = h\nu_{\text{кол}} + 2B(J+1)$$

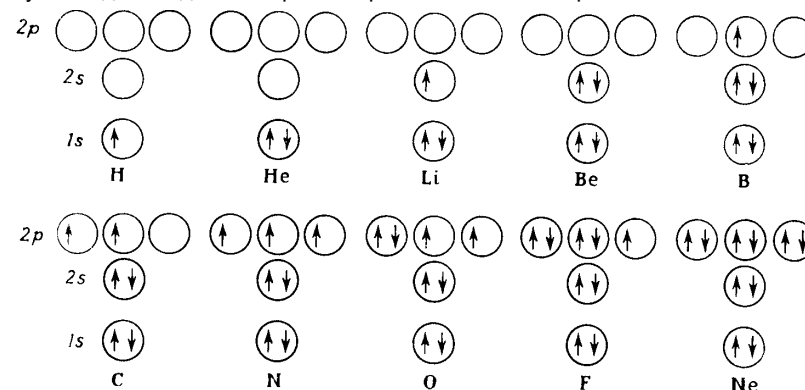
и ветвь образуется эквидистантными линиями с "голубой" стороны от чисто колебательного перехода  $h\nu_{\text{кол}}$ . Эти линии смещены на  $2B, 4B, \dots$  в сторону высоких частот. Расстояние между P- и R- ветвями колебательного перехода дает значение вращательной постоянной, и поэтому из колебательного спектра можно получить длину связи в молекуле, и нет необходимости снимать чисто



## Обозначения оболочек и распределение электронов по подоболочкам.

Главное квантовое число	1	2	3	4	5
Символ оболочки	K	L	M	N	O
Максимальное число электронов в оболочке	2	8	18	32	50
Орбитальное квантовое число $l$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4
Символ подоболочки	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14 18

Электронные конфигурации последовательных элементов в периодической таблице получают путем размещения электронов на уровнях, показанных на рисунке, начиная с низшего уровня, причем на каждом уровне могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.



В случае нескольких эквивалентных орбиталей с одинаковой энергией для правильного расположения электронов по орбиталям применяют следующие **правила Гунда**:

1. Если число электронов равно или меньше числа эквивалентных орбиталей, то электроны приписываются различным орбиталям (основным является состояние с максимальным суммарным спином).
2. Если два электрона по отдельности занимают две эквивалентные орбитали, то их спины в основном состоянии будут параллельны (электроны с параллельными спинами имеют более низкую энергию, чем соответствующая пара с противоположными спинами).

## 3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗИ. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА-ОППЕНГЕЙМЕРА.

**Молекула, потенциальная поверхность, равновесная конфигурация.**

Молекулой называется наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию.

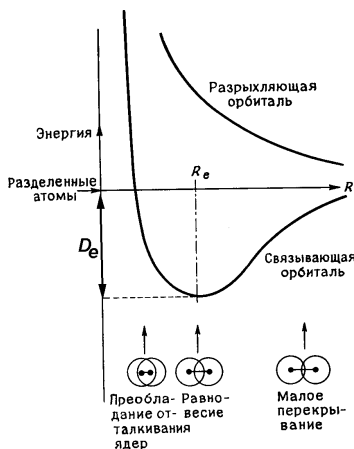
Внутреннюю энергию молекулы можно представить в виде суммы электронной энергии (*electronic*) (электростатическая энергия ядер и движущихся в их поле электронов), колебательной энергии (*vibration*) (колебание ядер около положений равновесия) и вращательной энергии (*rotation*) (вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс)

$$E = E_e + E_v + R_r$$

а волновую функцию — в виде произведения волновых функций, описывающих эти три вида движения

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

**Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера:** Поскольку скорость движения тяжелых ядер во много раз меньше скорости движения легких электронов, то в каждый данный момент времени приближенно можно рассматривать движение электронов в поле неподвижных ядер.



При  $R \rightarrow \infty$  атомы не взаимодействуют. По мере сближения начинается перекрытие волновых функций атомов, при этом притяжение преобладает над отталкиванием и происходит образование молекулы. При  $R = R_e$  потенциальная кривая двухатомной молекулы имеет минимум, соответствующий равновесному состоянию молекулы с энергией  $E(R_e)$ . При дальнейшем сближении атомов вследствие принципа Паули резко возрастает межатомное отталкивание.

Разность между суммарной энергией невзаимодействующих атомов  $\Sigma E_{at}$  и  $E(R_e)$  называют **энергией химической связи** или **энергией диссоциации молекулы**, отсчитанной от минимума потенциальной кривой, и обозначают  $D_e$  (глубина потенциальной ямы):

$$D_e = \Sigma E_{at} - E(R_e) = E(\infty) - E(R_e)$$

Для многоатомной молекулы  $E$  является функцией уже не одной, а нескольких пространственных координат, описывающих взаимное расположение молекул, и ее можно представить в виде многомерной поверхности. Минимум на такой **потенциальной поверхности** соответствует определенному относительному расположению ядер в пространстве — **равновесной конфигурации молекулы**.

Если потенциальная поверхность имеет несколько минимумов, то для молекулы возможны несколько изомеров, отличающихся параметрами равновесной конфигурации и энергией.

Если минимума на потенциальной поверхности нет, данная система нестабильна, при любом расположении ядер она распадается на невзаимодействующие атомы.

Таким образом, **молекула это физически устойчивая система из нескольких ядер и электронов, состояние которой описывается потенциальной кривой (поверхностью) с минимумом.**

Таким образом, для линейного гармонического осциллятора существует набор **равноотстоящих** уровней. При этом даже на нулевом колебательном уровне система имеет ненулевую энергию  $E^0 = \frac{1}{2} h \nu_{\text{кол}}$  — так называемую **энергию нулевых колебаний**, которые присущи квантовомеханическим системам даже при  $T = 0$  К.

**Правило отбора:** переходы с испусканием или поглощением возможны только между соседними уровнями

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1$$

Поэтому спектр излучения (или поглощения) гармонического осциллятора (а) имеет единственную линию с частотой  $\nu$ , равной собственной частоте осциллятора  $\nu_{\text{кол}}$

$$h\nu = E_{v'} - E_{v''} = h\nu_{\text{кол}} \left( v' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{\text{кол}} (v' - v'') = h\nu_{\text{кол}}$$

В двухатомной молекуле, в отличие от модели гармонического осциллятора, сближению атомов препятствует взаимодействие электронных оболочек, а при удалении атомов возвращающая сила становится не пропорциональна расстоянию. Потенциальная кривая для двухатомных молекул не является параболой, а хорошо описывается **потенциалом Морзе**

$$U(r) = D_e \{1 - \exp(-\beta[r - r_e])\}^2$$

где  $\beta$  — постоянная для данной молекулы.

Движение атомов в колеблющейся молекуле **не является гармоническим**. Учет **ангармонизма** (в первом порядке) приводит к следующему выражению для квантования энергии

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

где  $x_e$  — **постоянная ангармоничности**.

Колебательный спектр ангармонического осциллятора (б) представляет собой серию линий, расстояние между которыми уменьшается по мере роста  $v$  и стремится к **пределу**, за которым начинается сплошной спектр. Коротковолновой границе полосатого спектра  $\omega_{\text{max}}$  соответствует энергия диссоциации молекулы  $D_0 = \hbar \omega_{\text{max}} = D_e - E^0$ , что позволяет определять энергию разрыва химической связи по колебательным спектрам.

где  $J = 0, 1, 2, \dots$ ,  $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ ,  $B = \hbar^2/2I_{\perp}$ ,  $A = \hbar^2/2I_{\parallel}$

В **линейной молекуле**  $K = 0$ , поэтому энергетические уровни будут

$$E_{\text{вр}} = BJ(J+1)$$

где  $B = \hbar^2/2I$ , а  $I$  — простой момент инерции ( $I = I_{\perp}$ ).

**Правило отбора** для вращательных спектров поглощения (переход  $J'' \rightarrow J'$ ) и испускания (переход  $J' \rightarrow J''$ )

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

(В спектроскопии принято индексом «'» обозначать состояние с большей энергией (верхнее), а индексом «''» — нижнее состояние с меньшей энергией).

При этом энергетический спектр разрешенных переходов определяется соотношением

$$E_{\text{вр}} = 2B(J+1)$$

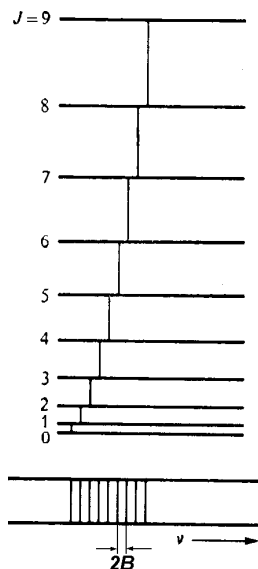
и разность энергии между соседними линиями вращательного спектра

$$E_J - E_{J-1} = 2B$$

что позволяет по вращательным спектрам **определять моменты инерции** молекул и, зная пространственную структуру молекул, определять **межъядерные расстояния** в молекуле.

Напомним, что "активными" во "вращательном" поглощении и излучении будут только асимметричные молекулы, имеющие постоянный дипольный момент.

Помещая молекулы во **внешнее электрическое поле**, и измеряя смещение вращательных спектральных линий в зависимости от величины приложенного поля (эффект Штарка) можно определить **дипольные моменты** молекул.



#### 14. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛ.

Классическое уравнение движения гармонического осциллятора, состоящего из двух материальных точек массой  $m$  связанных невесомой пружиной с жесткостью  $k$  относительно равновесного положения  $r_e$  определяется возвращающей силой Гука  $F = -kx$ , где  $x = r - r_e$  и имеет вид

$$m\ddot{x} = -kx$$

Его решение:  $x = x_0 \sin(2\pi\nu t + \varphi)$ , частота:  $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ ,

энергия:  $U = \frac{k}{2}(r - r_e)^2$  пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия.

Квантовомеханическое решение уравнения Шредингера приводит к **квантованию энергии** гармонического осциллятора

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

где  $v = 0, 1, 2, \dots$  — колебательное квантовое число.

#### 4. ДВА МЕТОДА ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И НЕДОСТАТКИ МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

**Метод валентных связей (ВС-метод)** предполагает, что молекула состоит из атомов, и для объяснения электронного строения молекулы применяются орбитали составляющих ее атомов.

Исторически ВС-метод происходит из работ Гайтлера и Лондона, в которых было решено уравнение Шредингера для молекулы водорода.

Волновую функцию Гайтлер и Лондон составили в виде

$$\psi = \chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_1(2)\chi_2(1)$$

линейной комбинации произведений атомных орбиталей электрона 1 в поле первого ядра  $\chi_1(1)$  и электрона 2 в поле второго ядра  $\chi_2(2)$ , и (в силу тождественности и неразличимости электроны 1 и 2 можно поменять местами) электрона 2 в поле первого ядра  $\chi_1(2)$  и электрона 1 в поле второго ядра  $\chi_2(1)$ .

При этом оказалось, что в области между ядрами в молекуле  $H_2$  электронная плотность выше, чем простое наложение электронной плотности атомов.

Эта **повышенная плотность** электронного заряда **между ядрами** удерживает их вместе, поскольку пребывание двух электронов в поле двух ядер энергетически выгоднее нахождения каждого из них в поле одного ядра.

Пара электронов, ставшая общей двум ядрам, обуславливает химическую связь в молекуле.

Так как функция  $\psi$  Гайтлера-Лондона симметричная, то из принципа Паули следует, что образование молекулы  $H_2$  с такой функцией возможно только, если **спины** электронов **антипараллельны**. Полная волновая функция  $\Psi_{\text{мол}}$ , учитывающая еще и спины электронов, будет при этом антисимметричной по отношению к перестановке электронов.

Если два атома имеют электроны с параллельными спинами, то система должна описываться другой координатной волновой функцией

$$\psi = \chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)$$

и при этом электронная плотность между ядрами понижена, вследствие чего возникает отталкивательное состояние, молекула  $H_2$  не образуется.

Обмен электронами с **параллельными** спинами **приводит к отталкиванию** — обменное отталкивание.

Обмен электронами с **антипараллельными** спинами **приводит к притяжению**.

Употребляют выражение "обменные силы" отталкивания и притяжения.

Результаты работ Гайтлера и Лондона были обобщены и распространены на многоатомные молекулы в **ВС-методе**, в котором предполагается, что:

1. Химическая связь образуется парой электронов с антипараллельными спинами, локализованной между двумя атомами (**теория локализованных пар**).

2. Число связей, образуемых данным атомом с другими атомами (валентность), равно числу **неспаренных** электронов внешней электронной оболочки в основном или возбужденном состоянии.

3. **Пространственная ориентация** валентности определяется ортогональностью атомных орбиталей центрального атома, участвующего в

образовании связи, например  $p_x$  и  $p_y$  атомные орбитали кислорода взаимно перпендикулярны.

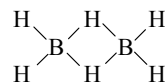
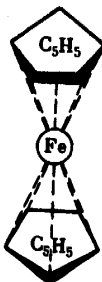
4. **Аддитивность** энергии связи и других свойств является следствием локализации пары электронов между двумя атомами, образующими связь: **молекула рассматривается как сумма отдельных связей**, отсюда и свойства молекулы — сумма свойств связей.

5. **Валентно-насыщенные** молекулы могут образовывать между собой химические соединения за счет **донорно-акцепторного взаимодействия**. Такое взаимодействие обусловлено наличием вакантной атомной орбитали в одном из атомов акцептора и неподеленной пары электронов на атомной орбитали одного из атомов молекулы донора. Донорно-акцепторная связь по своей природе ковалентна, так как осуществляется парой электронов, образующей двум атомам.

#### Недостатки ВС-метода.

Простое приближение локализованных пар не в состоянии объяснить

- 1) гибридизацию атомных орбиталей
- 2) образование химических соединений инертных газов с галогенами (например  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_2$ )
- 3) структуру сэндвичевых соединений, таких, как ферроцен
- 4) геометрию равновесных конфигураций ряда молекул, например различие в конфигурациях  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$
- 5) химическую связь в молекулах с недостатком электронов, например в диборане  $\text{B}_2\text{H}_6$  где 12 электронов обеспечивают по схеме парных взаимодействий 8 связей.
- 6) цепочки так называемых сопряженных связей  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  и структуру и характер связи в молекулах ароматических соединений, в том числе бензола и его производных.



### 5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

В методе молекулярных орбиталей волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов.

1. **Молекула рассматривается как целое** и каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в некотором потенциальном поле, образуемом всеми остальными электронами и ядрами молекулы.
2. **Состояние электрона** описывается одноэлектронной волновой функцией  $\psi$ , которая называется **молекулярной орбиталью** (МО). В отличие от атомной орбитали (АО) молекулярная орбиталь является многоцентровой орбиталью. Как и для электрона в атоме, квадрат волновой функции  $|\psi|^2$  определяет плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства (или плотность электронного облака).
3. Полное описание состояния электрона дает **молекулярная спин-орбиталь**, выражаемая как произведение МО на спиновую функцию  $\psi^S$ .
4. Совокупность МО молекулы называется ее **электронной конфигурацией**. Электронная конфигурация молекулы (так же как и для атома) строится

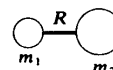
### 13. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛ. ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЛЧКОВ.

В классической механике произвольное вращение твердого тела в самом общем случае может быть представлено как комбинация трех вращательных движений относительно трех взаимно перпендикулярных **главных осей вращения** (обозначим эти оси  $x, y, z$ ) с угловыми частотами  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ .

Энергия такого вращения

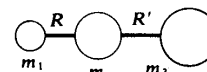
$$E = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$

1. **Двухатомные молекулы**



Здесь  $I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}$  — **главные моменты инерции** тела относительно главных осей вращения. Момент импульса  $L_z = I_{zz} \omega_z$ , поэтому

2. **Линейные трехатомные молекулы**



$$E = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}$$

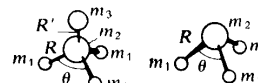
В квантовой механике момент импульса (механический момент) **квантуется**.

В зависимости от соотношения между главными моментами инерции молекулы подразделяются на: — **сферические волчки** (все главные моменты инерции равны  $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I$ ) такие, как метан,

— **симметричные волчки** ( $I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$ ) такие, как аммиак или хлористый метил,

— **линейные молекулы** такие, как  $\text{CO}_2$  и любые двухатомные молекулы.

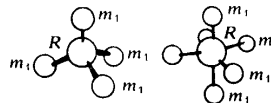
3. **Симметричные волчки**



Энергия вращения классического **сферического волчка**

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

4. **Сферические волчки**



В квантовой механике уравнение Шредингера для вращения сферического волчка приводит к **квантованию энергии**

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

где  $J = 0, 1, 2, \dots$  — вращательное квантовое число,  $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$  — **вращательная постоянная** молекулы

Вращение **симметричного волчка** квантуется более сложным образом, поскольку, кроме вращения относительно оси высокой симметрии  $z$  ( $I_{\parallel} = I_{zz}$ ), необходимо квантовать еще и вращение относительно осей  $x$  и  $y$  перпендикулярных оси высокой симметрии ( $I_{\perp} = I_{xx} = I_{yy}$ ).

В результате энергия вращающейся молекулы типа симметричного волчка может принимать значения

$$E = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

колебаний ( $\nu$ ) ядер,  $E_{\text{вращ}}$  — энергия вращения ( $r$ ) ядер. Соотношение между ними:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вращ}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$$

где  $m$  — масса электрона,  $M$  — величина, имеющая порядок массы ядер атомов в молекуле.  $\frac{m}{M} \approx 10^{-5} \div 10^{-3}$ . Поэтому:  $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}}$ .

**Масштаб энергий:**  $E_{\text{эл}} \approx 1 \div 10 \text{ эВ}$  (40–400 кДж/моль,  $10000\text{--}100000 \text{ см}^{-1}$ );  $E_{\text{кол}} \approx 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ}$  (0,5–40 кДж/моль,  $30\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ );  $E_{\text{вращ}} \approx 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ эВ}$  ( $10^{-1}\text{--}1 \text{ см}^{-1}$ )

Наиболее высоки кванты энергии, поглощаемые или испускаемые при электронных переходах (видимая и УФ области спектра), затем следуют колебательные кванты (инфракрасные ИК-спектры) и, наконец, самые малые вращательные кванты (микроволновые МВ-спектры).

Поэтому **электронный** переход обычно **сопровождается** колебательными и вращательными переходами, т.е. представляет собой **электронно-колебательно-вращательный** переход. Частота соответствующей линии в спектре

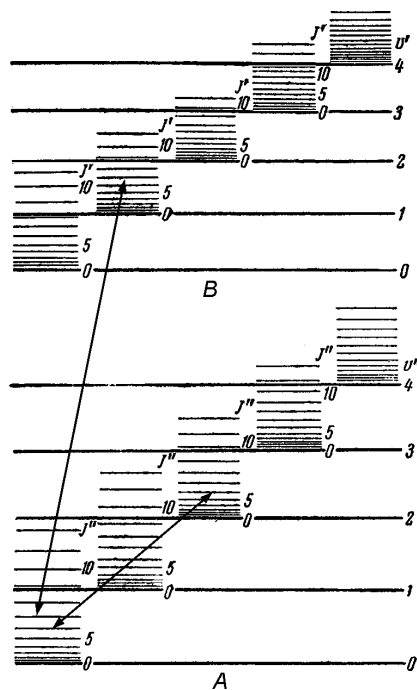
$$\nu = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{кол}} + \nu_{\text{вращ}}$$

На рисунке представлена схема двух электронных уровней  $A$  и  $B$  молекул, соответствующие им колебательные и вращательные уровни, стрелками показаны примеры колебательно-вращательных и электронно-колебательно-вращательных переходов.

Не все мыслимые переходы будут реализовываться в поглощении или испускании света. Квантовая механика однозначно формулирует **правила отбора**, которые определяют, будет ли переход **разрешенным** или **запрещенным**. В самом общем виде правила отбора следуют из следующих соображений.

**Для вращательных переходов:** испускать или поглощать излучение путем перехода между различными состояниями вращения могут только молекулы с постоянным дипольным моментом.

**Для колебательных переходов:** возбуждаться электромагнитным излучением или генерировать излучение могут только те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента.



(заполняется электронами) на основе **двух** фундаментальных положений:

1) **Принцип наименьшей энергии** — электрон занимает в молекуле свободную орбиталь с наименьшей энергией;

2) **Принцип Паули** — на одной МО не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны. Вырожденные орбитали заполняются в соответствии с первым правилом Гунда.

Электронные оболочки молекул, в которых на каждой заселенной орбитали находятся два электрона с антипараллельными спинами, называют **закрытыми**; при наличии хотя бы одной МО, заселенной неспаренным электроном, — **открытыми**.

5. Координатная волновая функция основного состояния молекулы задается как произведение одноэлектронных волновых функций занятых молекулярных орбиталей

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n$$

**Существуют различные варианты составления МО.**

Наиболее наглядным, информативным и удобным оказался **метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)**, в котором молекулярная орбиталь записывается как линейная комбинация всех атомных орбиталей, участвующих во взаимодействии.

Одноэлектронные молекулярные орбитали в приближении ЛКАО имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= C_{11}\chi_A(1) + C_{12}\chi_B(1) + C_{13}\chi_C(1) \dots \\ \psi_2 &= C_{21}\chi_A(2) + C_{22}\chi_B(2) + C_{23}\chi_C(2) \dots \end{aligned}$$

в общем виде

$$\psi_i = \sum_{v=1}^n C_{iv}\chi_v(i)$$

где  $i$  — номер молекулярной орбитали  $\psi_i$ ;  $v=1,2,3,\dots$  — номера атомных орбиталей (атомных волновых функций  $\chi_v$  принадлежащих атомам  $v=1,2,3,\dots,n$  или  $A,B,C,\dots$  в примере).

Наиболее точные расчеты в приближении МО выполняются **методом самосогласованного поля (ССП)**.

Молекулярные орбитали, вычисленные методом МО СП, называются **орбиталями Хартри-Фока** или **спектроскопическими**.

При построении молекулярной орбитали по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия

1. Комбинируемые атомные орбитали (АО) должны быть **близкими по энергии** (иначе электрон не будет перемещаться в область с большей энергией и молекулярная орбиталь не образуется).
2. АО, образующие МО, **должны перекрываться** (иначе не будет той области пространства — области перекрытия орбиталей — проходя через которую электрон может переходить от атома к атому). При этом ядра располагаются так, чтобы перекрытие было максимальным (**принцип максимального перекрытия**).
3. АО, образующие МО, должны обладать **одинаковыми свойствами симметрии** относительно **оси молекулы** (обычно эту ось обозначают  $z$ ). Именно поэтому  $s$ -электроны (рис.(а)), равно как и  $s$ - и  $p_z$ -электроны (рис.(б)), образуют связь, а  $s$ - и  $p_x$ - (или  $p_y$ -электроны) (рис.(в)) — нет

(поскольку "связывание" атомов в области перекрытия орбиталей одного знака компенсируется "антисвязыванием" или "разрыхлением" атомов в области перекрытия орбиталей противоположного знака).

Орбиталь

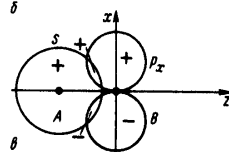
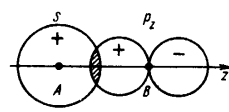
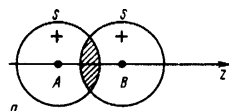
$$\Psi_s = C_{11}\chi_A + C_{12}\chi_B$$

при  $C_{11} = C_{12}$  симметрична относительно плоскости, проходящей через центр молекулы и перпендикулярной ее оси. Такая молекулярная орбиталь называется **связывающей**, так как перекрывание атомных орбиталей в этом случае максимально.

$$\Psi_a = C_{11}\chi_A - C_{12}\chi_B$$

антисимметрична относительно этой плоскости и, следовательно, в центре межъядерной оси электронная плотность равна нулю. Такая молекулярная орбиталь называется **антисвязывающей** или **разрыхляющей**.

Рассмотрим образование молекулярных орбиталей на простейшем примере молекулы  $H_2^+$ .



## 6. МОЛЕКУЛА $H_2^+$ В МЕТОДЕ МО-ЛКАО.

Молекулярный ион водорода — наиболее простая молекулярная система, имеющая два протона и один электрон.

Считая в соответствии с принципом Борна-Оппенгеймера ядра (протоны) неподвижными запишем оператор Гамильтона (оператором полной энергии системы) в виде

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2}{R_{AB}} - \frac{e^2}{R_A} - \frac{e^2}{R_B}$$

где  $R_{AB}$  — расстояние между ядрами,  $R_A$ ,  $R_B$  — расстояние между электроном и ядрами  $A$  и  $B$ .

Волновую функцию для электрона в молекуле строим по методу МО ЛКАО как линейную комбинацию атомных  $1s$  волновых функций водорода

$$\Psi = C_1\chi_A + C_2\chi_B$$

Поскольку молекула  $H_2^+$  **симметрична**, то **коэффициенты** должны быть **равны** по абсолютной величине, **но могут иметь разный знак**, поэтому для  $H_2^+$  возможны как симметричная, так и антисимметричная волновые функции

$$\Psi_s = C_s(\chi_A + \chi_B)$$

$$\Psi_a = C_a(\chi_A - \chi_B)$$

Численные значения коэффициентов находят из условия нормировки волновой функции

$$\int |\Psi|^2 d\theta = 1$$

Здесь интеграл  $\int d\theta$  означает интегрирование по всему пространству.

## 12. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. СХЕМА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ.

Спектроскопические методы используются при исследованиях структуры и энергетических уровней молекул.

Экспериментально спектры получают при помощи трех основных методов:

1. спектроскопии испускания (эмиссионной спектроскопии),
2. спектроскопии поглощения (абсорбционной спектроскопии),
3. спектроскопии комбинационного рассеяния (раман-спектроскопии).

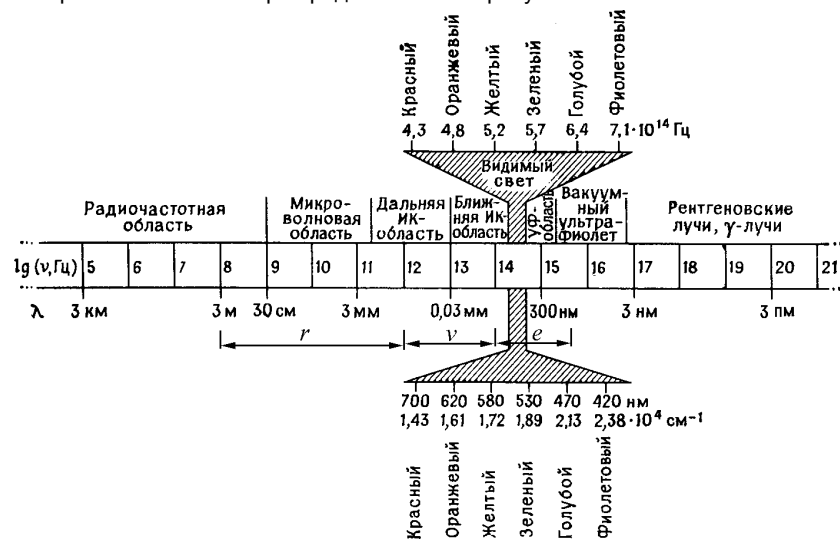
Если происходит переход из состояния с энергией  $E''$  в состояние с энергией  $E'$ , то в спектре наблюдается линия с частотой  $\nu$ , которая определяется соотношением

$$h\nu = E'' - E'$$

Это соотношение можно выразить через длину волны  $\lambda = c/\nu$  или через

волновое число  $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ , (откуда  $\nu = ck$ ). Волновое число показывает, сколько длин волн умещается на 1 см; их измеряют в обратных сантиметрах ( $cm^{-1}$ ).  $1 cm^{-1} = 100 m^{-1}$ .

Переходы между этими величинами и их связь с различными областями электромагнитного спектра представлены на рисунке.



Молекула является квантовой системой; она описывается уравнением Шредингера, учитывающим движение электронов в молекуле, колебания атомов в молекуле, вращение молекулы. Решение этого уравнения — очень сложная задача, которая (учитывая огромное различие в массах электронов и ядер) обычно **разбивается на две**: для электронов и ядер

Энергию изолированной молекулы можно представить в виде суммы:

$$E \approx E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ} = h\nu_{эл} + h\nu_{кол} + h\nu_{вращ}$$

где  $E_{эл}$  — энергия движения электронов относительно ядер ( $e$ ),  $E_{кол}$  — энергия

## 11. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ.

В ассоциированных жидкостях (вода, спирты, HF, карбоновые кислоты) помимо универсального (неспецифического) ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами существует еще **специфическое взаимодействие**, называемое **водородной связью** (Н-связью).

**Атом водорода**, входящий в состав одной молекулы  $M_1A-H$ , образует **вторую**, обычно **более слабую связь** с атомом В **другой молекулы**  $BM_2$ , в результате чего обе молекулы объединяются в комплекс  $M_1A-H \cdots BM_2$  через так называемый **водородный мостик**  $-A-H \cdots B-$ , в записи которого вторая связь изображается пунктиром. Обычно  $R_{HB} > r_{A-H}$ .

Наибольшей стабильностью Н-связь обладает при линейном расположении атомов  $-A-H \cdots B-$ .

Примером комплекса с Н-связью может служить димер муравьиной кислоты.

Атомы А (F, O, N, Cl) и В в водородном мостике обладают высокой **электроотрицательностью**. Атом В **обычно имеет неподеленную электронную пару**.

В процессе образования Н-связи электронный заряд с атома Н "перетекает" на электроотрицательный атом А, тем самым высвобождая s-орбиталь водорода — "оголяя" протон — который эффективно притягивает электронное облако неподеленной электронной пары атома В.

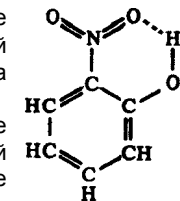
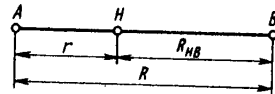
Таким образом, механизм образования водородной связи двух электроотрицательных атомов через протон весьма **близок** к донорно-акцепторному.

Современные квантовомеханические расчеты, выполненные с учетом всех атомов комплекса, показали, что при образовании Н-связи изменяется распределение электронной плотности не только у атомов, непосредственно образующих Н-мостик, но и **на всех остальных атомах**, причем полярность молекул возрастает, что усиливает их взаимодействие.

Молекулы таких жидкостей, как HF, вода и спирты, могут при образовании водородных связей выступать как **акцепторы и доноры** электронного заряда **одновременно**. В результате этого происходит **ассоциация молекул** — образование димеров, тримеров, тетрамеров и т.д., пока тепловое движение не разрушит образовавшиеся кольца или цепочки молекул. Так, например, молекула воды может образовывать водородные связи с четырьмя соседями — две донорные связи через неподеленные электронные пары и две акцепторные связи через два атома Н — направленные к вершинам тетраэдра.

**Наряду с межмолекулярной** Н-связью осуществляется и **внутримолекулярная водородная связь**. Образование ее возможно при одновременном наличии в молекуле акцепторной группы А-Н и донорной группы, содержащей атом В. Примером может служить молекула о-нитрофенола.

В полимерах, например в полипептидах, образование внутримолекулярных Н-связей приводит к спиральной структуре полипептидной цепи. Подобные спиральные структуры образует и дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК).



$$C_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad C_a = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

где интеграл  $S = \int \chi_A \chi_B d\theta$  — **интеграл перекрытия** волновых функций, который отражает степень перекрывания двух атомных орбиталей  $\chi_A$  и  $\chi_B$ .

Энергия системы, описываемой оператором Гамильтона, в квантовой механике определяется как

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\theta}{\int \psi^* \psi d\theta}$$

В нашем случае

$$E = \frac{\int (C_1 \chi_A + C_2 \chi_B) H (C_1 \chi_A + C_2 \chi_B) d\theta}{\int (C_1 \chi_A + C_2 \chi_B)^2 d\theta}$$

или

$$E(C_1^2 \int \chi_A^2 d\theta + C_2^2 \int \chi_B^2 d\theta + 2C_1 C_2 \int \chi_A \chi_B d\theta) =$$

$$= C_1^2 \int \chi_A H \chi_A d\theta + C_2^2 \int \chi_B H \chi_B d\theta + C_1 C_2 \int \chi_A H \chi_B d\theta + C_1 C_2 \int \chi_B H \chi_A d\theta$$

Обозначим интегралы:

1. **Интеграл перекрытия:**

$$S = S_{AB} = S_{BA} = \int \chi_A \chi_B d\theta$$

Интеграл перекрытия **отражает степень перекрытия** атомных орбиталей.

2. **Резонансный (или обменный) интеграл:**

$$\beta = H_{AB} = H_{BA} = \int \chi_A H \chi_B d\theta = \int \chi_B H \chi_A d\theta$$

Обменный интеграл описывает **добавочное понижение энергии**, которое возникает из-за возможности перехода электрона от ядра А к ядру В. Его вклад **определяет энергию химической связи** — чем он больше, тем прочнее связь.

3. **Кулоновский интеграл**

$$\alpha = H_{AA} = H_{BB} = \int \chi_A H \chi_A d\theta = \int \chi_B H \chi_B d\theta$$

кулоновский интеграл характеризует **классическое кулоновское взаимодействие заряженных частиц**.

Теперь, с учетом нормировки атомных волновых функций  $\int \chi_A^2 d\theta = \int \chi_B^2 d\theta = 1$

$$E(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) = (C_1^2 + C_2^2) H_{AA} + 2C_1 C_2 H_{AB}$$

Стационарному состоянию системы соответствует минимум энергии.

Продифференцируем уравнение по  $C_1$ , считая  $C_2 = const$

$$E(2C_1 + 2C_2 S) + (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) \frac{\partial E}{\partial C_1} = 2C_1 H_{AA} + 2C_2 H_{AB}$$

Считая  $\partial E / \partial C_1 = 0$ , получим

$$C_1(H_{AA} - E) + C_2(H_{AB} - ES) = 0$$

Аналогично, находя  $\partial E / \partial C_2$ , получаем

$$C_1(H_{AB} - ES) + C_2(H_{AA} - E) = 0$$

Таким образом, мы получили однородную систему из двух линейных уравнений

$$C_1(\alpha - E) + C_2(\beta - ES) = 0$$

$$C_1(\beta - ES) + C_2(\alpha - E) = 0$$

Решение этой системы находим, приравнявая нулю определитель

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

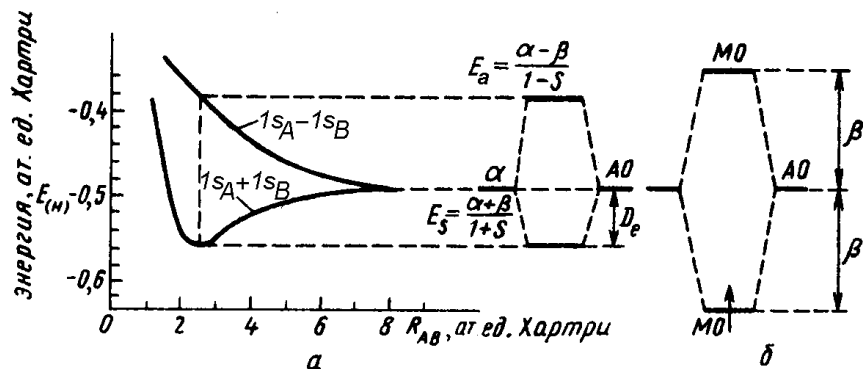
Решением будут значения

$$E_s = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \approx \alpha + \beta$$

$$E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \approx \alpha - \beta$$

$E_s$  отвечает основному состоянию, а  $E_a$  — первому возбужденному состоянию молекулы  $H_2^+$ .

Потенциальные кривые, рассчитанные по этим формулам для молекулы  $H_2^+$ , приведены на рисунке с учетом (а) и без учета (б) интеграла перекрытия.



Здесь  $D_e$  — энергия диссоциации молекулы  $H_2^+$

В атомной физике используется **система атомных единиц Хартри**:

1. За единицу энергии принята удвоенная энергия ионизации атома

$$\text{водорода, равная } E_{n=1} \cdot 2 = 2 \frac{mZ^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{mZ^2 e^4}{4\varepsilon_0^2 h^2} = 27,22 \text{ эВ.}$$

2. За единицу длины принят радиус первой боровской орбиты электрона

$$\text{в атоме водорода, равный } a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,0529 \text{ нм.}$$

В этих единицах явный вид интегралов для молекулы  $H_2^+$ :

$$\alpha = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) \cdot e^{-2R} \quad \beta = \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{R}\right) \cdot S - (R+1)e^{-R} \quad S = \left(\frac{1}{3}R^2 + R + 1\right) \cdot e^{-R}$$

где  $R = R_{AB}$  — межъядерное расстояние.

**мгновенный дипольный момент**, который постоянно меняет свою величину и направление.

Предположим, что в данный момент времени (а) электронная конфигурация молекулы соответствует мгновенному диполу  $\mu_1$  (заштрихованная стрелка). Этот диполь поляризует другую молекулу и индуцирует в ней мгновенный диполь  $\mu_2$  (светлая стрелка). Взаимодействие диполей обеспечивает притяжение молекул.

Хотя направление диполя в первой молекуле будет продолжать изменяться, индуцированный диполь во второй молекуле будет **подстраиваться** под эти изменения (б), и **вследствие такой корреляции** эффект притяжения не усреднится до нуля.

Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемостям  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  обеих молекул и, так же, как энергии диполь-дипольного и индукционного взаимодействий, обратно пропорциональна **шестой степени** расстояния между молекулами

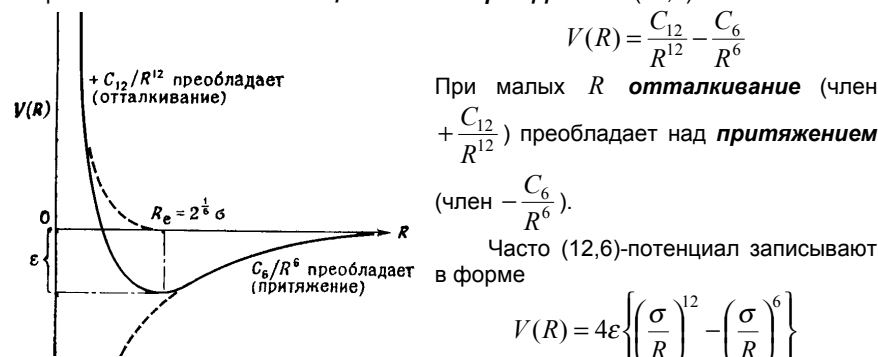
$$U_{disp}(R) = -\frac{1}{16\pi^2} \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}$$

$I_1, I_2$  — потенциалы ионизации двух молекул. Все три энергии отрицательны, что означает притяжение молекул (понижение энергии при сближении), их суммарное значение часто записывают как

$$V(R) = U_{dd}(R) + U_{ind}(R) + U_{disp}(R) = -\frac{C_6}{R^6}$$

где  $C_6$  — некоторый коэффициент, зависящий от природы молекул.

По мере сближения молекул начинается перекрытие электронных оболочек и, вследствие запрета Паули, возрастает межмолекулярное отталкивание. Суммарное поведение зависимости потенциальной энергии от  $R$  хорошо описывается **потенциалом Леннарда-Джонса** "(12,6)"



В этой форме параметр  $\varepsilon$  является глубиной минимума на кривой, который соответствует равновесному расстоянию между молекулами  $R_e = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma$ .

Молекулы, образованные за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, например  $Ar_2, Xe_2, ArHCl, ArN_2$ , называют **ван-дер-ваальсовыми**. Для них характерны большие равновесные расстояния и очень малые энергии связи.

**ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.**

Электростатическое взаимодействие дипольного момента полярной молекулы с электрическим полем, создаваемым другой полярной молекулой, может иметь характер притяжения (а) или отталкивания (б) в зависимости от взаимной ориентации диполей. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие приводит к **ориентационной упорядоченности** молекул.

С другой стороны, **тепловое движение молекул разупорядочивает** ориентацию молекул.

Усредняя энергию взаимодействия двух диполей по всем возможным взаимным ориентациям с учетом теплового движения, можно получить выражение для средней энергии взаимодействия двух молекул с постоянными дипольными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , находящихся на расстоянии  $R$  друг от друга:

$$U_{dd}(R) = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$$

**ИНДУКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.**

Молекула, обладающая постоянным дипольным моментом  $\mu$  (черная стрелка), наводит в другой молекуле, неполярной или полярной, так называемый индуцированный дипольный момент (светлая стрелка).

Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя второй понижает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией индукционного взаимодействия

$$U_{ind}(R) = -\frac{\alpha\mu^2}{8\pi^2\epsilon_0} \frac{1}{R^6}$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы, в которой индуцируется диполь.

Индукционное взаимодействие **не зависит от температуры**, так как ориентация наведенного диполя не может быть произвольной, она однозначно определяется направлением постоянного диполя.

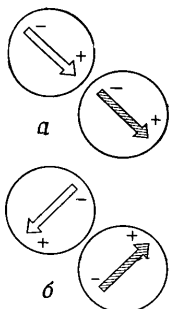
Индукционное взаимодействие существенно **только для молекул** со значительными **поляризуемостями**.

**ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.**

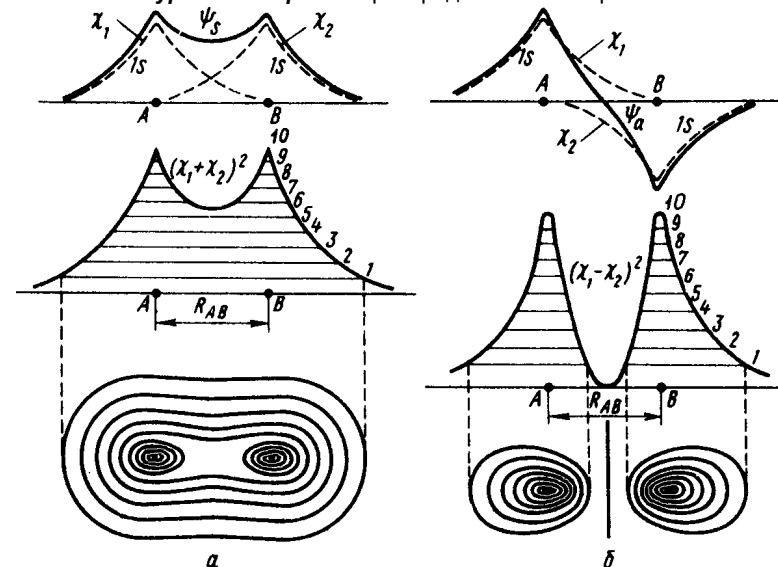
Существуют молекулы, у которых нет не только дипольного, но и квадрупольного, октупольного и других электрических моментов. Таковы, например, одноатомные молекулы благородных газов. Однако и эти газы при охлаждении сжижаются и (кроме гелия) отвердевают.

Рассмотрим **две неполярные молекулы**, находящиеся друг от друга на расстоянии  $R$ . Хотя они **не обладают дипольным моментом**, но электроны в молекуле можно **уподобить** колеблющимся около ядра частицам — **осцилляторам**.

**Осцилляция электронного облака** молекулы позволяет рассматривать её как частицу, имеющую

**7. ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ОБРАЗОВАНИЕ  $\sigma$  И  $\pi$  МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.**

На рисунке представлена **схема образования связывающей (а) и антисвязывающей (разрыхляющей) (б)** молекулярной орбитали молекулы  $H_2^+$  из атомных орбиталей, а также **диаграммы плотности вероятности и условные контурные диаграммы** распределения электронной плотности.



В пространстве между ядрами (рис.(а)) значения  $\psi_s$  и  $|\psi_s|^2$  выше, чем они были бы для изолированной атомной орбитали. Следовательно, вероятность пребывания электрона **в пространстве между ядрами** выше, он притягивает к себе оба протона и, в то же время, экранирует взаимное отталкивание ядер.

В результате наблюдается значительное понижение энергии электрона в поле двух ядер по сравнению с энергией электрона в атоме — система из двух ядер и электрона оказывается **более устойчивой**, чем система разъединенных ядер — возникает химическая связь.

**Химическая связь, которая возникает вследствие коллективизации электрона всеми (в данном случае двумя) ядрами молекулы называется ковалентной.**

Если бы между ядрами отсутствовал квантовомеханический эффект "обмена" электроном (интеграл  $\beta$  **был бы равен нулю**), то  $D_e = 0$  и образование молекулы было бы невозможно.

Связь в молекуле  $H_2^+$  обусловлена коллективизацией **одного-единственного** электрона. Таким образом, представление Льюиса о химической связи, как образованной общей парой электронов, не выдерживает в данном случае проверки опытом.

**Дело не в числе общих электронов, а в таком их распределении между атомами, чтобы переход от атомной системы к молекулярной сопровождался понижением полной энергии системы.**

**Характеристики молекулярных орбиталей. Молекулярные термы.**

В атоме электрон движется в сферически симметричном (центральном) поле ядра и остальных электронов.

В линейной молекуле поле не сферически, а **аксиально симметричное**: имеется выделенное направление — направление межъядерной оси (или направление химической связи между атомами) — **ось молекулы**.

Основной характеристикой одноэлектронных состояний служит квантовое число  $\lambda$ , определяющее **абсолютную величину проекции орбитального момента электрона на ось молекулы**.

Так как величина этой проекции определяется магнитным квантовым числом  $m$  ( $l_z = m$ , где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), то  $\lambda$  принимает значения

$$\lambda = |m| = 0, 1, 2, \dots$$

Молекулярные электронные состояния по аналогии с атомными орбиталями обозначают строчными греческими буквами

атомное орбитальное квантовое число $l$	0	1	2	3
атомные состояния электрона	$s$	$p$	$d$	$f$
молекулярное орбитальное квантовое число $\lambda$	0	1	2	3
молекулярные состояния электрона	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\varphi$

Согласно принципу Паули в молекуле не может быть двух электронов в одинаковых квантовых состояниях.

Эквивалентные  $\sigma$ -электроны могут отличаться лишь величиной  $m_s$  проекции спина на ось молекулы, принимающей два значения  $m_s = \pm 1/2$ ; мы получаем молекулярную оболочку  $\sigma^2$ , заполненную двумя электронами.

Эквивалентные  $\pi$ -,  $\delta$ -, ... электроны могут отличаться знаком проекции орбитального момента и знаком проекции спина на ось молекулы, то есть существуют четыре различных состояния

$m$	$\lambda$	$\lambda$	$-\lambda$	$-\lambda$
$m_s$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$

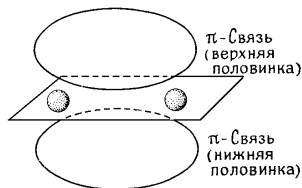
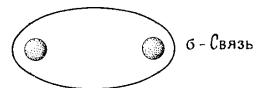
и получаются молекулярные оболочки  $\pi^4, \delta^4, \dots$  с четырьмя электронами каждая.

Аналогично тому, как  $s$ -электроны в атомах ( $l = 0$ ) обладают сферической симметрией,  $\sigma$ -электроны в молекулах ( $\lambda = 0$ ) обладают **аксиальной симметрией**.

Согласно наглядным представлениям электронное облако  $\sigma$ -электронов распределено **симметричным образом вокруг оси молекулы**. В силу аксиальной симметрии  $\sigma$ -состояние является положительным.

В противоположность  $\sigma$ -электронам  $\pi$ -электроны не обладают аксиальной симметрией, подобно тому, как в атомах не обладают сферической симметрией  $p$ -электроны.

Электронное облако  $\pi$ -электронов распределено вокруг оси таким образом, что **в некоторой плоскости**, проходящей через ось, его плотность обращается в нуль. При этом  $\pi$ -состояние, дважды вырожденное относительно знака  $m = \pm \lambda = \pm 1$ , представляет совокупность положительного и

**9. ИОННО-КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. СТЕПЕНЬ ПОЛЯРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.**

При очень высокой полярности связи ( $\mu \approx 3 \cdot 10^{-29}$  Кл·м ( $\approx 10$ Д)) **электронный заряд на связывающей орбитали** уже не распределен между двумя ядрами, а **практически сосредоточен в области одного из ядер**, как, например, у ядра фтора в молекуле NaF.

В результате на фторе сосредотачивается избыточный отрицательный заряд практически равный единице, а на натрии — соответствующий положительный заряд.

**Приближенно** эта ситуация может быть описана электростатической теорией ионной связи как перенос электрона от атома натрия к атому фтора с образованием ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$ , удерживаемых в молекуле электростатическим притяжением.

В этом смысле **предельное состояние связи** при очень высокой полярности **может быть названо ионной связью**.

Степень полярности связи наиболее непосредственно характеризуется дипольным моментом. Наряду с этим часто используется понятие электроотрицательности.

**Электроотрицательностью**  $E$  атома называется способность его в молекуле притягивать на себя электрон.

**Полярность молекулы определяется разностью электроотрицательностей атомов**  $\Delta E$  — чем она выше, тем полярнее связь.

Электроотрицательность атома тем выше, чем выше его **потенциал ионизации**  $I$  (способность удерживать свой электрон) и чем выше **средство к электрону**  $\chi$  (способность притягивать электрон соседнего атома).

Поэтому мерой электроотрицательности может служить полусумма потенциала ионизации и средства к электрону (определение электроотрицательности по Милликену)

$$E = \frac{1}{2}(I + \chi)$$

За условную единицу принята электроотрицательность атома лития  $E_{\text{Li}} = 1$ . Максимальной электроотрицательностью обладает фтор  $E_{\text{F}} = 4$ .

Если разность электроотрицательностей  $\Delta E = 0$ , то имеем чисто ковалентную связь. При  $\Delta E > 2$  — ионную связь.

Внутри этих пределов **степень полярности связи равна**  $\Delta E/2$ .

**10. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.**

Реальные газы при охлаждении или повышении давления сжимаются вследствие межмолекулярного взаимодействия, называемого ван-дер-ваальсовым, присущим всем молекулам (неспецифического).

Ван-дер-ваальсовое можно представить в виде суммы трех типов взаимодействий:

1. диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул,
2. индукционное взаимодействие диполя полярной молекулы с индуцированным диполем другой молекулы,
3. дисперсионное взаимодействие индуцированных диполей двух молекул.

пренебречь.

Таким образом мы получаем **уравнение Клаузиуса-Мосотти**

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a)$$

С учетом **ориентационной поляризуемости**  $\alpha_o$ , уравнение Клаузиуса-Мосотти будет иметь вид

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_o) = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a) + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$$

Функция  $\frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a) + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT}$  называется **молярной поляризацией**.

Если **пренебречь вкладом атомной поляризуемости**  $\alpha_a$ , которая не превышает 5–8% молярной поляризации, то уравнение Клаузиуса-Мосотти перейдет в **уравнение Ланжевена-Дебая**

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha_e + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

или с использованием молярной рефракции  $R_M$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R_M + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT}$$

**Молярная рефракция не зависит от агрегатного состояния вещества и от температуры.** По величине молярная рефракция сходна с поправкой  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса  $(p + a/V_\mu^2)(V_\mu - b) = RT$ . **Сумма объемов молекул одного моля** вещества равна молярной рефракции.

Объем обладает свойством **аддитивности**, т.е. объем целого равен сумме всех объемов его составных частей.

Так как двойная и тройная связь, а также напряженные циклы образуются за счет  $\pi$ -связей с легко подвижными электронами, то поляризация и, следовательно молярная рефракция таких соединений увеличивается.

Соединения, имеющие сопряженные двойные связи, обладают  $\pi$ -электронами с особой подвижностью по сравнению с соединениями с изолированными двойными связями.

Наличие подвижных  $\pi$ -электронов увеличивает показатель преломления и молярную рефракцию

$$R_M = \sum_{i=1}^m R_{ат}^i + \sum_{j=1}^n R_{циклов}^j + \sum_{k=1}^l R_{кратных\ связей}^k$$

где  $R_{ат}^i$  — атомная рефракция,  $m$  — число атомов;  $R_{циклов}^j$  — рефракция циклов,  $n$  — число циклов;  $R_{кратных\ связей}^k$  — рефракция связей,  $l$  — число кратных связей.

По молярной рефракции можно установить **структуру** молекулы. Для определения структуры молекулы подбирают такую структурную формулу, для которой вычисленная молярная рефракция равна экспериментально полученному значению.

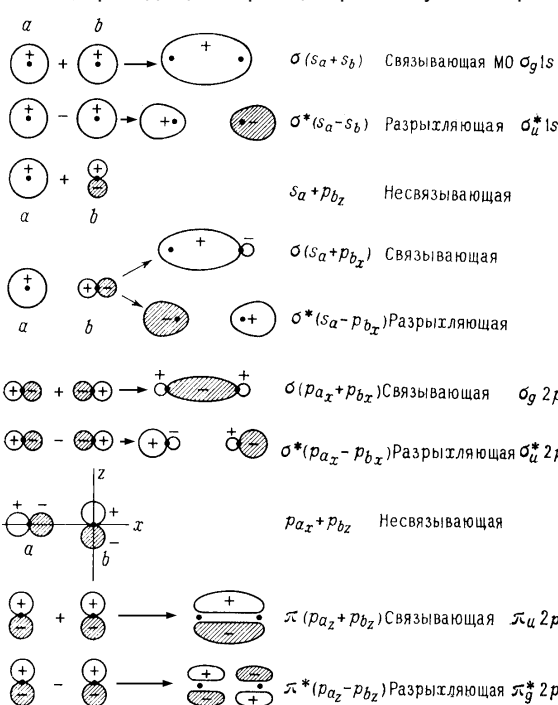
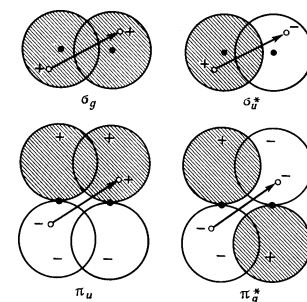
Рефракция, отнесенная к одному килограмму вещества, называется **удельной рефракцией**.

отрицательного состояний.

**Для линейных молекул, обладающих центром симметрии**, одноэлектронные состояния, в зависимости от их поведения при инверсии относительно этого центра подразделяются на **четные  $g$  (gerade)** — не изменяющие знак при инверсии, и **нечетные  $u$  (ungerade)** — изменяющие знак.

Четность и нечетность молекулярных орбиталей лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов. Возможны переходы  $u \leftrightarrow g$  и невозможны переходы  $u \leftrightarrow u$  и  $g \leftrightarrow g$ .

Если плотность электронного облака обращается в нуль в средней плоскости, проходящей через центр молекулы и перпендикулярной ее оси, то такие электроны — **антисвязывающие (или разрыхляющие)**. Если, наоборот, плотность электронов в этой области отлична от нуля, то такие электроны — **связывающие**.



Антисвязывающие орбитали отмечают индексом (\*).

Помимо связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей различают и **несвязывающие** МО. Энергия электронов на такой МО практически не отличается от его энергии на соответствующей атомной орбитали.

Комбинации орбиталей на ядрах молекул  $a$  и  $b$ , образующие связывающие и разрыхляющие орбитали приведены на рисунке. (Ось  $x$  проходит через два ядра.)

## 8. ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ.

**В гетероядерных молекулах** связывающие электроны не поделены поровну между атомами.

При таком распределении электронной плотности химическую связь называют **полярной** или точнее **полярной ковалентной связью**, а молекулы **полярными**.

Электрические центры тяжести положительных ядер и отрицательного электронного облака не совпадают, и молекула представляет собой постоянный **электрический диполь** — систему двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов  $+q$  и  $-q$ .

Вектор  $\vec{l}$  направленный от отрицательного к положительному заряду называется **плечом** диполя.

**Электрический дипольный момент** молекулы определяется как

$$\vec{\mu} = q\vec{l}$$

Единица измерения — Кл·м (внесистемная единица измерения — Дебай (Д)  $1\text{Д} = 3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м).

Дипольный момент — наиболее непосредственная характеристика полярности связи.

**Двухатомные гомоядерные молекулы** — неполярны ( $\mu = 0$ , чисто ковалентная связь).

**Неполярны** многоатомные молекулы, имеющие **центр симметрии** ( $\text{BeF}_2, \text{SF}_6$ ) или обладающие высокой симметрией, например, тетраэдрические ( $\text{CH}_4, \text{CCl}_4$ ), плоские треугольные ( $\text{BF}_3, \text{AlF}_3$ ) и др.

Дипольный момент **многоатомной** молекулы можно условно представить как **векторную сумму дипольных моментов**, приписываемых отдельным связям (**аддитивность дипольного момента**)

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6,13 \cdot 10^{-24} \text{ Кл} \cdot \text{м} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha} = \sqrt{2\mu_{\text{ОН}}^2 + 2\mu_{\text{ОН}}^2 \cos 104,5}$$

откуда  $\mu_{\text{ОН}} = 5,03 \cdot 10^{-24}$  Кл·м (1,51 Д).

**Если неполярную молекулу** поместить во внешнее электрическое поле  $\vec{E}$ , то центры тяжести положительных и отрицательных зарядов, совпадавшие до этого, **сместятся** относительно прежнего положения **в противоположных направлениях**: положительных зарядов — по полю, отрицательных — против направления внешнего поля.

У молекулы появится индуцированный дипольный момент  $\vec{\mu}$ . Это явление называют **поляризацией**.

Величина индуцированного дипольного момента пропорциональна приложенному полю

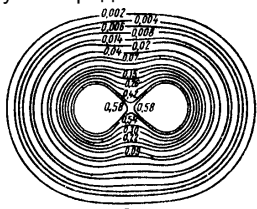
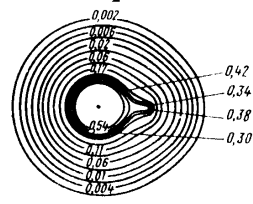
$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

Коэффициент  $\alpha$  называют **поляризуемостью** молекул.

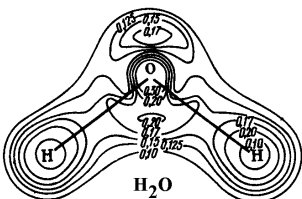
Поляризуемость имеет размерность объема и характеризует объем электронного облака молекулы.

Поляризуемость, связанная с деформацией молекулы, называется **деформационной**.

Она характеризует смещение электронного облака и ядер относительно прежних положений, а так же пространственное смещение атомных групп, таких, как  $\text{NO}_2, \text{OH}$  и т.п., и представляет собой **сумму электронной и**

O<sub>2</sub>

OH

H<sub>2</sub>O

**атомной** поляризуемости

$$\alpha_d = \alpha_e + \alpha_a$$

**Полярные молекулы** помимо деформационной поляризации испытывают еще ориентирующее действие внешнего электрического поля — **ориентационную** поляризацию.

Этот эффект характеризуется ориентационной поляризуемостью  $\alpha_o$ , обратно пропорциональной абсолютной температуре

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3kT}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Полная поляризуемость

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o$$

При изменении направления внешнего электрического поля происходит переориентация полярных молекул и изменение направления вектора наведенного диполя.

При увеличении частоты внешнего поля молекула как целое не успевает изменять пространственную ориентацию так же быстро, как изменяется внешнее поле — высокочастотное электрическое поле не индуцирует ориентационную поляризацию.

При дальнейшем увеличении частоты внешнего поля тяжелые атомные ядра не успевают изменять положение в пространстве с частотой внешнего поля — исчезает атомная компонента поляризуемости.

Электронная же поляризация сохраняется даже в переменном электрическом поле с частотой  $10^{15}$  Гц, что соответствует частоте электромагнитных колебаний видимого света.

**Электронная поляризуемость** связана с коэффициентом преломления  $n$  вещества **формулой Лоренц-Лоренца**

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_e$$

где  $N$  — число поляризующихся частиц в единице объема.

Из расчета на моль эта формула примет вид

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e$$

где  $R_M$  — **молярная рефракция** (преломление),  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молярная масса,  $\rho$  — плотность вещества. Эта формула верна для **высоких частот** внешнего поля, соответствующих **видимому и ультрафиолетовому диапазонам**.

**При более медленных колебаниях** (например, для **инфракрасного** диапазона) необходимо учитывать **атомную поляризуемость** и вместо  $n^2$  использовать диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ .

**Диэлектрическая проницаемость** это безразмерная физическая величина, показывающая во сколько раз электрическое поле в данной среде меньше (вследствие поляризации среды), чем в вакууме.

По определению показатель преломления равен отношению скорости света в вакууме к скорости света в данной среде  $n = c/v$ , поскольку  $v = c/\sqrt{\epsilon}$ , то  $n^2 = \epsilon$ .

Магнитной проницаемостью среды для оптически прозрачных сред можно