**Атомы и молекулы**

**Спин. Принцип запрета Паули.**

 Строение и свойства атома могут быть объяснены, исходя их обсуждавшихся первопринципов квантовой механики, дополненных еще двумя утверждениями:

1. Помимо трех “классических” степеней свободы, связанных с описанием положения частицы в пространстве (имеется в виду нерелятивистское описание), электрон обладает дополнительной “внутренней” степенью свободы, называемой спином. Соответствующая спину четвертая координата может принимать только два дискретных значения, которые удобно считать равными +1/2 и -1/2 (вполне допустимы и другие терминологии для обозначения двух базисных состояний: “спин вверх” и “спин вниз”, “вращение вправо” и “вращение влево”, и , т.д.).

2. Для электронов строго выполняется принцип запрета Паули, согласно которому невозможно существование двух электронов в одинаковых квантовомеханических состояниях.

В дальнейшем будет обсуждаться вопрос о глубокой внутренней связи между этими двумя утверждениями.

**Атом водорода. Вырождение энергетических уровней.**

Наличие у нерелятивистского электрона четырех степеней свободы требует задания его состояния при помощи четырех параметров. Для описания положения электрона в пространстве удобно использовать полярную систему координат с началом отсчета, совмещенным с ядром атома (рис. 21\_1). Соответствующие базисные состояния удобно обозначать как . Сохраняющиеся во времени состояния, получаемые в результате решения стационарного уравнения Шредингера, соответствуют определенным значениям энергии, момента импульса, проекции момента на ось z и одному из двух возможных значений спиновой переменной: . Принимающие дискретный набор значений параметры, характеризующих стационарное состояние, называются квантовыми числами. Главное квантовое число n определяет энергию электрона в стационарном состоянии:

(1) .

( Ry=13.6 эВ - “постоянная Ритберга”). Азимутальное квантовое число l определяет величину момента импульса , обусловленного орбитальным движением электрона:

(2)

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию момента импульса (точнее величину его проекции на произвольно заданное направление в пространстве; проекции на другие направления в стационарном состоянии не определены):

(3) .

В соответствии с общими правилами квантовой механики вероятность обнаружения в выбранной точке пространства электрона, находящегося в стационарном состоянии дается квадратом модуля шредингеровской волновой функции. Математические свойства уравнения Шредингера для рассматриваемой системы позволяют представить волновую функцию как произведение двух, зависящих только от расстояния и только от углов соответственно.

(4)

Как видно, существуют наборы различающихся друг от друга состояний, обладающих одинаковой энергией. Соответствующие им энергетические уровни называются вырожденными. В квантовой механике показывается, что вырождение уровней является следствием наличия у системы симметрии. Уровни атома водорода сильно вырождены из-за высокой симметрии электрического поля, создаваемого практически точечным ядром.

Проблема описания многоэлектронных атомов. Стационарная теория возмущений. Задача описания квантовомеханических систем, содержащих несколько микрообъектов до сих пор не решена в общем виде. Реальные расчеты проводятся по методу последовательных приближений, в рамках которого осуществляется поэтапный учет имеющихся в атоме взаимодействий по мере убывания их интенсивности. Приближенное решение, полученное на определенным этапе является основой для последующего уточнения вида оператора Гамильтона и соответствующих ему собственных волновых функций. Математическая реализация описанной процедуры в квантовой механике получила название теории возмущений.

В настоящее время интенсивное развитие вычислительной техники сделало возможным другого, более точного метода численных расчетов многоэлектронных атомов, основанного на использовании экстремальных принципов квантовой механики - метода Хартри и Фока. Для сложных атомов осуществление такого подхода требует использования практически предельных возможностей современной вычислительной техники.

Нулевое приближение теории возмущений: Периодическая Система Элементов. В рамках нулевого (самого грубого) приближения теории возмущений учитывается только взаимодействие электронов с ядром и запрет на их эквивалентные состояния, налагаемый принципом Паули. При этом разрешенные для электронов состояния водородоподобны.

Число электронов в нейтральном атоме, разумеется, должно равняться порядковому номеру элемента, определяемому зарядом ядра. Заполнение “вакантных” мест на энергетических уровнях электронами “регламентируется” стремлением атома (как и любой другой системы) к минимуму энергии и запретом Паули, допускающим нахождение не более одного электрона в каждом из состояний . С учетом соотношений между квантовыми числами легко получить, что на всех состояниях уровня с n=1 может находиться 2 s-электрона, на n=2 - 8 электронов (2 в s-состоянии и 6 p-электронов), группа состояний с n=3 помимо s и p имеют d-оболочку, суммарное число электронов оказывается равным 18). Находящиеся на верхнем энергетическом уровне электроны наименее сильно связаны с ядром и легче откликаются на внешние воздействия (например, при передаче энергии к атому эти электроны легче возбуждаются, переходя на более высокие свободные энергетические уровни). Именно эти валентные электроны способны участвовать в обменных взаимодействиях, подобных приводящему к образованию молекулярного иона водорода. Поскольку число валентных электронов на верхнем уровне по мере увеличения заряда ядра периодически изменяется от 1 до максимального значения, химические свойства элементов так же обнаруживают периодические изменения.

Хорошо известно, что указанная закономерность, носящая фундаментальный характер для химии была впервые замечена Д.И.Менделеевым задолго до создания квантовой механики. Найденный им имперический закон позволил предсказать свойства ряда неизвестных в то время элементов, все из которых впоследствии были обнаружены. Квантовомеханическая теория сделала Периодический закон простым математическим следствием уравнения Шредингера, записываемого в весьма грубом приближении, вскрыв смысл составляющих таблицу периодов и групп. Принадлежность элемента к тому или иному периоду определяется главным квантовым числом его заполняемого верхнего уровня. Определяющий максимальную валентность номер группы задается числом электронов на верхнем уровне. Количество элементов в периоде равняется кратности вырождения соответствующего энергетического уровня. С другой стороны, объяснение Периодического Закона было большим успехом квантовой механики, существенно упрочнившей позиции этой “странной теории”, сделавшей наше современное миропонимание таким, как оно есть.

Первое приближение: термы. В рамках первой поправки к результатам расчетов многоэлектронных атомов учитывается электростатическое отталкивание электронов и специфическое влияние принципа Паули, запрещающее двум электронам в одинаковых спиновых состояниях находиться в близких точках пространства. Первый эффект приводит к появлению зависимости энергии уровней от азимутальных квантовых чисел ( несферическое распределение электронной плотности в пространстве ухудшает симметрию создаваемого ядром поля и частично снимает вырождение энергетических уровней ). Второй эффект обуславливает зависимость энергии уровня от взаимного направления спинов электронов внешних энергетических оболочек. Возникающие в рамках этого приближения стационарные состояния получили название термов. Приводящее к возникновению термов приближение необходимо учитывать при интерпритации спектров излучения и поглощения света атомами и при анализе тонких химических эффектов, например, связанных с явлением направленной валентности.

Второе приближение: тонкая структура термов. Детальный анализ спектральных линий показал, что в ряде случаев они оказываются двойными (“дуплеты”), тройными (“триплеты”) и т.д. Это наводило на мысль о энергетическом расщеплении некоторых термов на ряд близко расположенных компонент. Причиной появления такой тонкой структуры являются дополнительные и весьма слабые взаимодействия обусловленных спином магнитных полей электронов с движущимся относительно них ядром (“спин-орбитальное взаимодействие”), с другими движущимися электронами (“взаимодействие спин - чужая орбита”) и со спиновыми магнитными полями других электронов (“спин-спиновое взаимодействие”) и специфические релятивистские эффекты (например, зависимость массы электрона от скорости). Результаты расчетов (носящих главным образом теоретический интерес и являющихся своеобразным тестом нашего понимания строения атома) полностью совпадают с данными спектроскопических измерений.

Следующее приближение: сверх-тонкая структура. Весьма трудоемкие спектроскопические исследования с использованием интерференционной техники высокого разрешения показывают наличие слабого расщепление компонент тонкой в подуровни сверх-тонкой структуры. Причиной ее появления является взаимодействие очень слабого магнитного поля атомного ядра (обусловленного движением в нем заряженных протонов и наличием спина у всех нуклонов) с движущимися электронами, а так же движение ядра и конечность его размеров. Исследование сверх-тонкой структуры спектральных линий позволяет относительно дешево получить экспериментальную информацию о стуктуре атомного ядра и протекающих в нем процессах (описанный метод является своеобразным нарушением принципов классической оптики, ограничивающих возможность получения оптической информации об объектах, размеры которых существенно меньше длины волны).

В простейшем случае атома водорода сверх-тонкая структура уровней может быть рассчитана в рамках квантовой механики абсолютно точно. Вызванное перечисленными эффектами сверх-тонкое расщепление нижнего энергетического уровня водорода имеет величину, соответствующую длине волны радиоизлучения в 21 см. Именно это значение было использовано в качестве масштаба расстояний в космическом послании к инопланетным цивилизациям, помещенном на межпланетную космическую станцию Пионер.

Еще более тонкие исследования спектра атома водорода показали наличие у него небольшого сдвигя вниз уровней, соответствующих s-состояниям, который не укладывается в рамки “классической квантовой механики” (так называемый Лэмбовский сдвиг). По современным представлениям он мжет быть объяснен лишь в рамках следующей за квантовой механикой более общей теории - квантовой электродинамики.

Излучение и поглощение света атомами. Переходы между стационарными состояниями атома возможны при наличии внешнего воздействия, зависящего от времени. Таковым может быть изменяющееся электромагнитное поле световой волны. Вынужденные или индуцированные переходы могут происходить как с излучением, так и с поглощением энергии (обычно в виде одного фотона). Вероятность таких переходов пропорциональна интенсивности электромагнитного излучения на частоте, совпадающей с энергией перехода. В случае отсутствия внешнего электромагнитного поля переходы между стационарными состояниями атомов в рамках квантовой теории невозможны, поскольку нет возмущения, их вызывающих. Однако, опыт показывает, что в описанной ситуации возможны спонтанные переходы на нижние энергетические уровни с излучением света В классическую квантовую теорию возможность таких переходов приходится вводить как дополнительный принцип, а их вероятность определять, исходя из вероятности вынужденных переходов и требования возможности термодинамического равновесия атомов с полем.

Аппарат квантовой механики позволяет рассчитать вероятность вызванных воздействием на атом внешним электромагнитным полем индуцированных переходов, сопровождающихся излучением и поглощением света. Соответствующий математический аппарат носит название нестационарной теории возмущений и учитывает влияние внешнего поля в рамках осуждавшегося метода последовательных приближений. Обычно расчеты ведутся в первом приближении, дающем выражение для вероятности перехода в единицу времени, зависящее от специфики исходного и конечного уровней и типа излучаемого фотона:

(5)

(наличие дельта функции является математическим выражением выполнения закона сохранения энергии при излучении и поглощении фотонов).

В случаях, когда вероятность переходов в первом приближении по каким-то соображениям (чаще всего вследствие законов сохранения) оказывается малой (“переход оптически запрещен”)

приходится учитывать следующих приближения. Так во втором порядке теории возмущений вероятность перехода зависит не только от характеристик начального и конечного уровня перехода, но и от всех остальных стационарных состояний:

(6)

В большинстве случаев в сумме ославляется небольшое число слагаемых, дающих главный вклад в амплитуду перехода. Некоторая схожесть выражений для амплитуд в первом и втором порядках позволила говорить о (6) как о переходе через виртуальный промежуточный уровень. Этот термин носит чисто формальный характер: в промежуточное состояние система реально не переходит: для этого состояния даже не выполняется закон сохранения энергии. Тем ни менее концепция виртуальных состояний широко используется из-за своей наглядности.

Двухатомные молекулы. Простейшей двухатомной молекулой является молекула водорода, обладающая двумя эквиволентными состояниями, отличающимися друг от друга перестановкой электронов . Механизм возникновения химической связи аналогичен рассмотренному для иона водорода с той только разницей, что запрет Паули требует нахождения электронов в различных квантовомеханических состояниях. Из-за этого связанное состояние молекулы возникает только в случае противоположно направленных спинов электронов (в печати недавно появилось сообщение о уникальном эксперименте по получению макроскопических порций атомарного водорода, неспособного соединяться в молекулы из-за того, что все атомы содержали электроны с одинаковым направлением спина). Механизм возникновения ковалентной связи в разнообразных химических соединениях аналогичен.

Оптические спектры молекул более богаты, чем атомные, что с одной стороны связано с меньшей симметрией системы и с появлением возможности новых форм движения (колебаний и вращений ядер) с другой. Суммарная энергия молекулы складывается из трех существенно различающихся по порядку величины составляющих: энергия электронной оболочки (характерные разности между энергиями стационарных состояний соответствуют оптическому или ультрафиолетовому излучению), энергия колебания ядер (соответствует инфракрасной части спектра) и энергия вращения молекулы как целого (радиочастотный диапозон). В результате вместо характерных для излучения атомов линейчатых спектров молекулы дают полосатые спектры, состоящие из большого числа близкорасположенных линий.

Квантовомеханические расчеты двухатомных молекул оказываются существенно более трудоемкими, чем расчеты для атомов и за исключением небольшого числа простейших химических соединений пока носят уникальный характер.

Трехатомные и многоатомные молекулы с точки зрения квантовой механики являются очень сложными системами, практически не поддающимися расчетам с традиционной для атомно-молекулярной физики точностью. Рассмотрениетаких систем обучно носит полу- качественный характер и сводится к анализу свойств их симметрии (теория групп), на основе которого делается выводы о структуре системы энергетических уровней. По-водимому, сложность таких систем делает их объектом изучения естественных наук более высокого уровня: химии и молекулярной биологии.