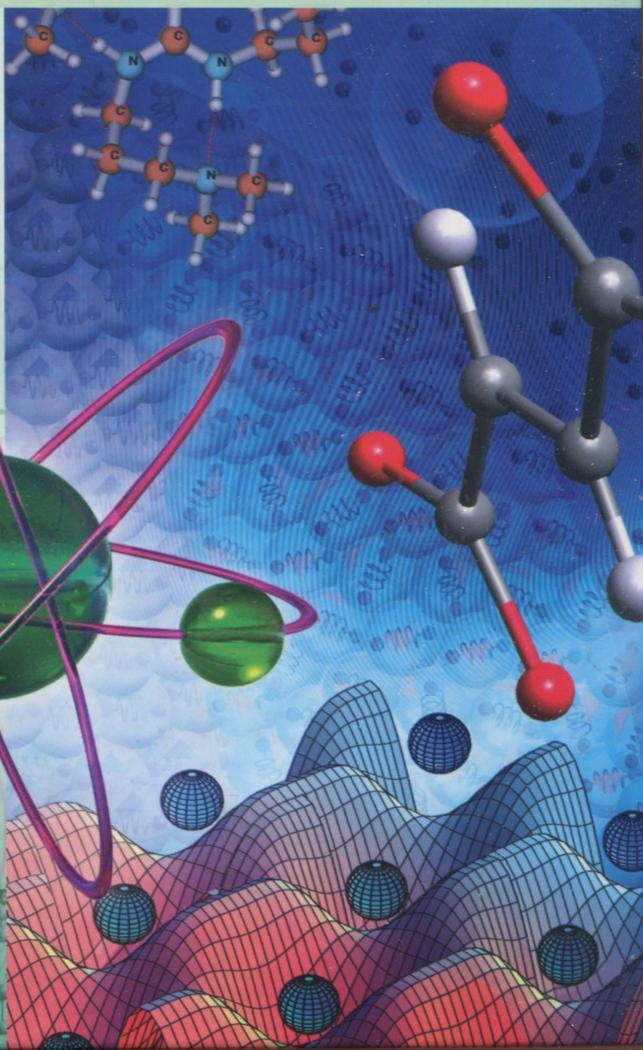


К В А Н Т О В А Я Х И М И Я

Учебное пособие
для студентов
высших учебных
заведений



В. В. Иванов, Л. А. Слета

К В А Н Т О В А Я Х И М И Я

Рекомендовано Министерством образования
и науки Украины как учебное пособие для студентов
химических специальностей университетов

Харьков
«Фолио»
2007

ББК 24.5
И 20
УДК 544.18

Рекомендовано Министерством образования и науки Украины
в качестве учебного пособия для студентов
химических специальностей университетов
(Письмо № 1.4/18-Г-430 от 23.02.07)

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, руководитель отдела молекулярной биофизики ФТИНТ
НАН Украины

В. А. Карачевцев,

д-р хим. наук, проф. *В. К. Яцимирский,*
канд. физ.-мат. наук *П. П. Штифанюк*

Художник-оформитель

Л. Д. Киркач-Осипова

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	6
------------------	---

РАЗДЕЛ I. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Глава 1. КВАНТОВАЯ ФИЗИКА: СТАНОВЛЕНИЕ

§ 1.1. Физические основы квантовой теории	10
§ 1.2. Корпускулярно-волновой дуализм	15
§ 1.3. Принцип неопределенностей Гейзенберга	19
§ 1.4. Теория атома Бора	21
§ 1.5. Проблема теории в химии	28
Биографические сведения	30
Вопросы для самоконтроля	34
Задачи	34
Литература	36

Глава 2. КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА: КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 2.1. Основные понятия и законы классической механики	37
§ 2.2. Движение в центральном поле сил	43
§ 2.3. Формализм Лагранжа	51
§ 2.4. Формализм Гамильтона	56
Вопросы для самоконтроля	62
Задачи	62
Литература	64

Глава 3. ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА: КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 3.1. Векторы и их свойства	65
§ 3.2. Линейные операторы и их свойства	73
§ 3.3. Задача на собственные значения	77
§ 3.4. Матричное представление линейного оператора	80
Вопросы для самоконтроля	85
Задачи	86
Литература	87

Глава 4. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 4.1. Постулат 1. Волновая функция, ее интерпретация и свойства	89
§ 4.2. Постулат 2. Операторы наблюдаемых физических величин	92
§ 4.3. Постулат 3. Уравнение Шредингера	96
§ 4.4. Постулат 4. Измерения в квантовой механике	98
Приложение к § 4.4. Квантовая механика и игра в кости	102
§ 4.5. Волновая и матричная механика. Совместная измеримость двух наблюдаемых величин	104
Вопросы для самоконтроля	108
Задачи	109
Литература	111

Глава 5. МОДЕЛЬНЫЕ ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ЗАДАЧИ

§ 5.1. Частица в одномерном потенциальном ящике.....	113
§ 5.2. Частица в трехмерном потенциальном ящике.....	119
§ 5.3. Модель свободного электрона для сопряженных систем.....	122
§ 5.4. Потенциальные барьеры.....	126
§ 5.5. Квантовый осциллятор.....	133
Задачи.....	139
Литература.....	140

Глава 6. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

§ 6.1. Задача о водородоподобном атоме.....	142
§ 6.2. Атомные орбитали.....	149
§ 6.3. Квантовые числа и наблюдаемые физические величины.....	157
§ 6.4. Магнитный момент электрона в атоме. Спин электрона.....	161
Вопросы для самоконтроля.....	166
Задачи.....	167
Литература.....	168

Глава 7. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

§ 7.1. Вариационный метод.....	169
§ 7.2. Теория возмущений.....	175
Вопросы и задачи.....	179
Литература.....	179

Глава 8. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

§ 8.1. Общее описание многоэлектронной системы.....	181
§ 8.2. Волновая функция многоэлектронной системы.....	186
§ 8.3. Метод самосогласованного поля.....	196
§ 8.4. Атомные термы.....	210
§ 8.5. Многоэлектронные атомы и Периодическая система элементов.....	220
Биографические сведения.....	224
Вопросы для самоконтроля.....	225
Задачи.....	226
Литература.....	227

РАЗДЕЛ II. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Глава 9. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

§ 9.1. Молекулярный ион водорода.....	230
§ 9.2. Метод МО ЛКАО для двухатомных молекул.....	239
§ 9.3. Метод МО для многоатомных молекул.....	254
§ 9.4. Геометрическое строение многоатомных молекул.....	261
Биографические сведения.....	267
Вопросы и задачи.....	267
Литература.....	269

Глава 10. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ХЮККЕЛЯ

§ 10.1. Основные приближения и вычислительная схема метода МОХ.....	271
§ 10.2. Молекулярные диаграммы для сопряженных систем.....	282
§ 10.3. Электронная структура сопряженных углеводородов.....	291

§ 10.4. Теория реакционной способности органических соединений.....	303
Биографические сведения	317
Вопросы для самоконтроля.....	317
Задачи	318
Задания для компьютерного расчета.....	320
Литература.....	322
Глава 11. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ	
§ 11.1. Резонансные структуры.....	323
§ 11.2. Количественные характеристики молекул.....	331
§ 11.3. Расчет энергии связи в молекуле водорода.....	334
Вопросы и задачи	339
Литература.....	340
Глава 12. СИММЕТРИЯ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ	
§ 12.1. Элементы теории групп	342
§ 12.2. Симметрия молекул	344
§ 12.3. Элементы теории линейных представлений.....	353
§ 12.4. Построение симметризованных МО ЛКАО.....	363
§ 12.5. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях.....	371
Вопросы и задачи	377
Литература.....	379
Глава 13. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ	
§ 13.1. Уравнения МО ЛКАО Рутаана.....	381
§ 13.2. Полуэмпирические методы ССП МО ЛКАО: основные приближения	388
§ 13.3. Методы нулевого дифференциального перекрытия.....	393
Биографические сведения	405
Вопросы и задачи	406
Литература.....	407
Глава 14. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ	
§ 14.1. Одноэлектронные базисные наборы для неэмпирических расчетов молекул	409
§ 14.2. Эффекты электронной корреляции.....	418
§ 14.3. Приближенные методы учета электронной корреляции.....	425
Задания для компьютерного расчета.....	439
Литература.....	441
Приложение	442

ПРЕДИСЛОВИЕ

Теоретическими основами современной химии являются физические теории, прежде всего квантовая механика. В связи с этим студенты химических факультетов изучают дисциплину «Квантовая механика и квантовая химия». Несмотря на «двойное» название, это единая дисциплина, поскольку квантовая химия органически связана с понятиями и представлениями квантовой механики. Предлагаемый учебник написан авторами, которые на протяжении многих лет преподают дисциплину «Квантовая механика и квантовая химия» в Харьковском национальном университете им. В. Н. Каразина.

Первую часть учебника можно было бы назвать *квантовой механикой для химиков*, поскольку в ней изложен аппарат квантовой механики в том объеме, который необходим для понимания проблем современной теории атомов и молекул. Вторая часть представляет собой описание понятийного аппарата и вычислительных методов квантовой химии.

Квантовая химия решает принципиальные для химика вопросы — почему образуется химическая связь, почему атомы соединяются в молекулы определенного состава, почему существует многообразие форм химических соединений, почему различаются их свойства и реакционная способность. Ответить на эти вопросы означает решить уравнение Шредингера и найти многоэлектронную волновую функцию, которая содержит всю информацию о рассматриваемой молекулярной системе. А это, в свою очередь, означает, что на основе волновой функции можно определить электронную структуру молекулы, вычислить такие ее количественные характеристики как дипольный момент, энергии электронных переходов, геометрические параметры и т. д. В математическом плане это — сложная задача, для ее решения разработаны вычислительные методы различной степени точности, с помощью которых можно получать вполне удовлетворительные результаты.

В последние годы квантовая химия переживает новый период довольно интенсивного развития, связанный, в основном, с использованием вычислительной техники. Теоретические основы расчетных методов разработаны в 30-е годы, а большинство известных ныне вычислительных схем — в 70–80-е годы прошлого столетия. Однако в те времена конкретные расчеты электронной структуры молекул были малодоступны из-за несовершенства вычислительной техники. Прогресс в области создания мощных электронно-вычислительных машин (персональных компьютеров) способствовал тому, что выполнение расчетов (в особенности полуэмпирических) стало довольно простым делом. В настоящее время имеется довольно много готовых программ, реализующих тот или иной метод, а для проведения самого расчета достаточно указать машине, из каких атомов состоит молекула и как эти атомы расположены в пространстве.

Это привело к тому, что расчетами конкретных молекул активно занимаются экспериментаторы, желающие получить либо теоретическое подтверждение наблюдаемых свойств молекул, либо прогнозировать свойства еще не исследованных соединений. Таким образом, вычислительные методы квантовой химии представляют интерес не только для специалистов-теоретиков, но и для химиков-экспериментаторов. В связи с этим в универ-

ситетах были введены общие курсы квантовой химии. В Харьковском университете в 1966 году впервые курс квантовой химии прочитал Игорь Васильевич Кривошей, тогда ассистент кафедры химической метрологии, а затем доктор химических наук, известный своими работами в области структурной и квантовой химии, высокотемпературной сверхпроводимости, химической динамики и динамического хаоса.

Учебник предназначен для студентов химических факультетов университетов, а также для студентов-дипломников и аспирантов, использующих в своей работе квантово-химические методы исследования. Его можно также рекомендовать студентам и аспирантам, специализирующимся в области биохимии, медицинской химии, молекулярной биофизики.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА: СТАНОВЛЕНИЕ

Становление и развитие квантовой теории было вызвано рядом основополагающих экспериментальных фактов, которые не могли быть объяснены в рамках классической физики. В главе 1 кратко описаны физические эксперименты, а также понятия и представления, которые послужили основой развития квантовой механики. Такими *решающими* экспериментами в физике являются: излучение абсолютно черного тела, спектр атомарного водорода, опыты Франка и Герца, фотоэффект, эффект Комптона, дифракция электронов на кристаллах. При обсуждении результатов этих экспериментов Макс Планком была предложена квантовая гипотеза, Луи де Бройлем – соотношение, связывающее импульс и длину волны электрона, Нильсом Бором – одна из первых теорий атома, а также сформировался двойственный взгляд (дуализм) на природу электромагнитного излучения и вещества. Важнейшую роль в развитии квантовой механики сыграл принцип неопределенностей Гейзенберга.

Содержание

§ 1.1. Физические основы квантовой теории

Излучение абсолютно черного тела. Дискретный характер энергии. Формула Планка. Квант энергии. Открытие электрона. Фотоэлектрический эффект.

§ 1.2. Корпускулярно-волновой дуализм

Корпускулярно-волновая природа электромагнитного излучения. Формула Эйнштейна. Соотношение де Бройля. Корпускулярные и волновые свойства электрона. Уравнение Шредингера.

§ 1.3. Принцип неопределенностей Гейзенберга

Измерения в классической и квантовой механике. Интерпретация неопределенностей. Принцип Гейзенберга как фундаментальный закон природы.

§ 1.4. Теория атома Бора

Планетарная модель атома. Опыты Франка и Герца. Спектр атомарного водорода. Постулаты Бора. Условие частот Бора. Диаграмма энергетических уровней. Атомная единица энергии. Радиус боровской орбиты.

§ 1.5. Проблема теории в химии

Принципы квантовой механики как основы квантовой химии. Становление квантовой химии. Роль вычислительной техники в развитии квантовой химии.

Вопросы и задачи для самоконтроля

§ 1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Классический период в физике начался в XVII веке и завершился к концу XIX века. За это время механика сформировалась как наука о движении и взаимодействии различных тел, а также возникли оптика — наука о природе света, и термодинамика — наука о превращениях энергии. Классическая физика достигла блестящих успехов в объяснении макроскопических свойств вещества.

Об этом периоде развития физики пишет в своей книге Дж. Тригг: «Динамика развилась в почти замкнутую область физики, послужившую образцом для других ее направлений. К концу этого периода электромагнетизм из набора фокусов, показываемых в гостиной, превратился в изящное теоретическое построение, включившее в себя также и большую часть оптики, — на это понадобилось чуть больше столетия. В то же время происходило аналогичное превращение эмпирического искусства обращения с теплотой в науку термодинамику. В результате к концу XIX века физики могли дать достаточно последовательное, самосогласованное и довольно полное объяснение известным в то время фактов физического мира».

И вот в конце XIX и в начале XX века появились экспериментальные факты, объяснить которые в рамках классических представлений не удавалось.

Излучение абсолютно черного тела. Возникновение квантовой теории связано с описанием излучения из малого отверстия в стенке печи — так называемого **равновесного электромагнитного излучения абсолютно черного тела**. Известно, что все тела излучают широкий спектр электромагнитных волн, особенно будучи нагретыми. Абсолютно черным телом называют *идеальное тело*, полностью поглощающее излучение любой длины волн.

В качестве модели абсолютно черного тела рассмотрим изотермическую полость с очень узким отверстием. Излучение попадает в эту полость через отверстие и отражается от внутренних стенок бесконечно большое число раз, в результате чего практически полностью поглощается. Внутри полости устанавливается тепловое равновесие излучения с ее стенками. Небольшая часть электромагнитного излучения выходит из отверстия и может быть зарегистрирована. На основе экспериментальных данных построены графики зависимости относительной интенсивности излучения от его длины волны при различных температурах (рис. 1.1). Приведенные зависимости называются **спектральным распределением** (спектром) электромагнитного излучения.

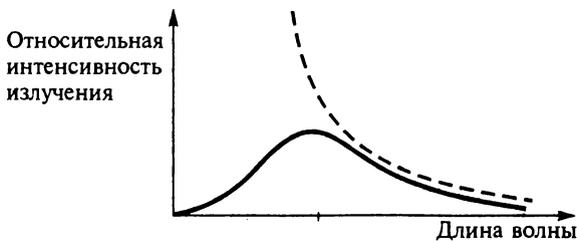


Рис. 1.1. Излучение абсолютно черного тела (сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная — расчет по формуле Рэлея-Джинса)

Из рис. 1.1 следует, что спектр излучения абсолютно черного тела как функция длины волны λ имеет единственный максимум, положение которого зависит от температуры стенок T , а интенсивность излучения уменьшается до нуля в обе стороны от этого максимума — в сторону коротких волн и в сторону длинных волн. Если температура полости повышается, то возрастает интенсивность в максимуме, а длина волны максимума поглощения сдвигается при увеличении температуры в сторону коротких волн — голубого света, и далее в фиолетовую область.

Согласно классическим представлениям, вещество можно рассматривать как непрерывную (континуальную) систему осцилляторов, каждый из которых совершает колебание с определенной частотой. В результате этих колебаний и происходит испускание электромагнитного излучения. Средняя энергия осциллятора с частотой ν при равновесной температуре T равна kT , где k — постоянная Больцмана. При этом плотность распределения излучения, находящегося в состоянии термодинамического равновесия с системой осцилляторов, равна $8\pi\nu^2 kT/c^3$, где c — скорость света. Приведенное выражение представляет собой закон Рэлея—Джинса. Этот закон предсказывает большую плотность излучения в коротковолновой области (пунктирная линия на рис. 1.1). Такое предсказание физики назвали *ультрафиолетовой катастрофой*. Однако их вывод противоречил экспериментальным данным (сплошная линия на рис. 1.1).

Немецкий физик Макс Планк исследовал проблему и смог найти ее решение только на основе новых, не свойственных классической физике представлений. Он с удивлением отмечал: «Создается впечатление, что природа делает скачки, и очень необычного свойства».

Планк предположил, что энергия отдельного осциллятора вместо классического непрерывного распределения принимает **дискретный ряд значений**. Это предположение привело к изменению формулы для средней энергии осциллятора и позволило объяснить результаты эксперимента.

Как известно, дискретными называют величины, которые изменяются определенными скачками (порциями). Планк предположил, что энергия осциллятора с частотой ν является дискретной величиной. Она может принимать значения, кратные величине $h\nu$, т.е.

$$E = nh\nu, \quad (1.1.1)$$

где n — целое число, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Следовательно, возможные значения энергии образуют дискретный ряд:

$$0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu, \dots, nh\nu.$$

Планк ввел постоянную h , называемую **квантом действия**. Постоянная h и выражение для энергии (1.1.1) носят имя Планка.

Величина h имеет размерность [энергия \times время] и принимает одно и то же значение для всех частот колебаний. В настоящее время постоянная Планка определена с большой точностью:

$$h = 6,6260693(11) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Из формулы Планка (1.1.1) следует, что энергия испускается (или поглощается) не непрерывно, а отдельными порциями, кратными $h\nu$. Эти порции энергии назвали **квантами энергии** (от латинского *quantum* — коли-

чество). Квант — это наименьшая величина, на которую может измениться энергия. Энергия одного кванта равна:

$$E = h\nu. \quad (1.1.2)$$

Таким образом, энергия электромагнитного излучения прямо пропорциональна его частоте, а постоянная Планка — коэффициент перехода от частоты излучения к его энергии.

Как известно, частота излучения обратно пропорциональна длине волны:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1.3)$$

где c — скорость света, $c = 3,0 \cdot 10^8$ м/с. Из формул (1.1.2) и (1.1.3) следует, что чем больше частота излучения, тем больше его энергия и тем меньше длина волны. С учетом формулы (1.1.3) выражение для энергии кванта (1.1.2) можно переписать в виде:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (1.1.4)$$

Тогда, например, для желтого цвета с длиной волны 589 нм легко вычислить величину кванта энергии:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot c \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{589 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Следовательно, при излучении или поглощении света с длиной волны 589 нм, атом может испускать или поглощать энергию только порциями, кратными полученной величине $3,37 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Свое предположение Планк назвал **квантовой гипотезой**. Он изложил ее впервые на заседании Немецкого физического общества 14 декабря 1900 года. Со временем стало понятно, что открытие кванта энергии явилось важнейшим событием в физике.

Открытие электрона. Атомистические представления в химии в конце XIX века мало отличались от представлений древнегреческих философов Левкиппа (начало V века до н. э.) и Демокрита (около 460–370 гг. до н. э.).

Древнеримский оратор и философ Цицерон писал о «демокритовых атомах»: «...в этой безмерности ширины, длины, высоты носится бесконечная сила бесчисленных атомов, которые, хотя между ними пустота, все же сцепляются и, хватаясь один за другого, сплавиваются. От этого и образуются тела различных форм и видов...».

Предположение о существовании элементарного электрического заряда появилось в XVIII веке. Термин **электрон** предложил английский исследователь Дж. Стоней. Он писал: «В каждом химическом атоме может быть несколько элементарных зарядов. Эти заряды, которые удобно назвать электронами, не могут быть отделены от атомов, но они обнаруживаются, когда атомы вступают в химическое соединение».

Реальность электронов была доказана физиками при изучении так называемых **катодных лучей**. Если к двум электродам, впаянным в стеклянную трубку (крукса трубка), в которой находится разреженный газ, приложить большое напряжение (около 10 000 вольт), оно вызывает разрушение атомов газа на электроны и положительно заряженные ионы (рис. 1.2).

Электрическое напряжение заставляет электроны двигаться по направлению к аноду, а положительно заряженные ионы — по направлению к ка-

тому трубки. Электроны образуют так называемые *катодные лучи*, а положительные ионы — *каналовые лучи*. Если в катоде проделаны отверстия (каналы), положительные ионы проходят через них и вызывают свечение того края стеклянной трубки, в который они попадают. Движущиеся в трубке электроны можно наблюдать, если поставить на их пути экран, покрытый слоем сульфида цинка. Попадая на экран, электроны вызывают свечение. Когда электроны, образующие катодные лучи, движутся по направлению к аноду, они сталкиваются с атомами газа, в результате чего возникает светящийся разряд. Такой разряд происходит, например, в рекламных неоновых трубках.

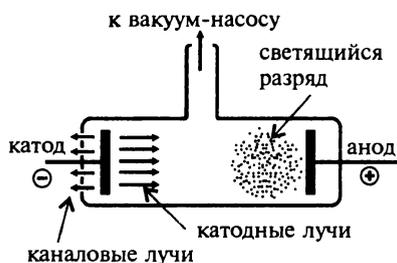


Рис. 1.2. Схема устройства круковой трубки

Английский физик Дж. Дж. Томсон изучал одновременное отклонение катодных лучей в электрическом и магнитном полях и обнаружил, что эти лучи вполне однородны и их удельный заряд (отношение заряда q к массе m) всегда одинаков и не зависит от того, какие газы использовались в опыте. Измеренная Томсоном величина удельного заряда электронов составила $1,76 \cdot 10^8$ Кл/г. Уточненное в настоящее время значение этой величины составляет

$$\frac{q}{m} = 1,7588 \cdot 10^8 \text{ Кл/г.}$$

Томсон также предположил, что частицы, образующие катодные лучи, представляют собой не что иное, как предсказанные Стонеем электроны.

Впоследствии Томсон вспоминал: «Я сделал сообщение о существовании этих частиц на вечернем заседании Королевского института в пятницу 30 апреля 1897 года... Много времени спустя один выдающийся физик рассказал мне, что подумал тогда, будто я всем им нарочно морочу голову, я не был этим удивлен, ибо сам пришел к такому объяснению всех экспериментов с большой неохотой: лишь убедившись, что от опытных данных никуда не скрыться, я объявил о своей вере в существование тел, меньших, чем атомы».

Следует отметить, что последующие усовершенствования прибора, на котором Томсон определил отношение q/m , привели к созданию масс-спектрометра. **Масс-спектрометрия** — современный метод определения изотопного и химического состава вещества.

В 1911 году Роберт Милликен определил величину заряда электрона. Он впрыскивал пульверизатором мельчайшие капельки масла между горизонтально расположенными пластинками конденсатора, а затем облучал эти капельки рентгеновскими лучами (рис. 1.3).

Возникающие при ионизации воздуха электроны прилипали к капелькам масла. При этом капельки приобретали один, два или несколько электронных заряда. Милликен сначала измерял скорость свободного падения заряженных капелек в воздухе с известной вязкостью. Затем он измерял напряжение, которое необходимо приложить к пластинам конденсатора, чтобы заставить капельки масла неподвижно повиснуть между пластинами. Милликен вычислил, что заряд на любой капельке масла всегда представляет собой число, кратное величине заряда одного электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. В настоящее время заряд электрона e и его масса m_e определены с высокой точностью:

$$e = -1,60217653(14) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$m_e = 9,1093826(16) \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

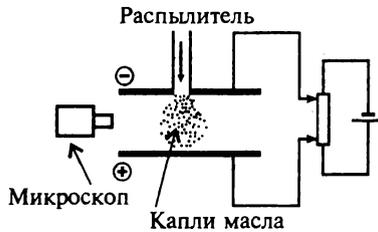


Рис. 1.3. Схема установки Милликена

Фотоэлектрический эффект. В 1905 году внимание физиков привлек так называемый фотоэлектрический эффект (фотоэффект). Он представляет собой явление испускания электронов при облучении металла видимым светом (электромагнитное излучение с достаточно короткой длиной волны). Однако это испускание происходит при условии, что длина волны падающего света не меньше некоторого порогового значения, характерного для данного металла. Кинетическая энергия электронов линейно зависит от частоты (рис. 1.4), причем испускание электронов может происходить даже при очень низких интенсивностях падающего света.

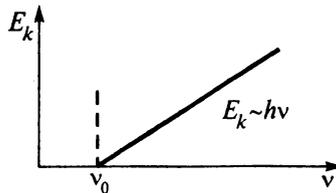


Рис. 1.4. Зависимость энергии фотоэлектрона от частоты падающего света

Для объяснения фотоэффекта Альберт Эйнштейн воспользовался квантовой гипотезой Планка и предположил, что световые волны ведут себя как частицы, энергия которых равна $h\nu$. (В 1926 году эти частицы назовут **фотонами**). Когда фотон ударяется о поверхность металла, он может выбить электрон, передав ему свою энергию $h\nu$. Но это произойдет только в том случае, если переданная энергия $h\nu$ превысит энергию связи электрона с металлом (так называемую работу выхода ϕ), тогда:

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + \varphi, \quad (1.1.5)$$

где $h\nu$ – энергия, которую получают электроны, $\frac{mv^2}{2}$ – кинетическая энергия, с которой они покидают металл, а φ – работа выхода металла. Если частота излучения мала, то его энергия $h\nu$ может быть меньше работы выхода φ . Тогда испускания электронов не происходит.

§ 1.2. КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ

В классической физике для описания физических явлений используются две четко различающиеся модели:

- частица, представляемая в виде движущейся точки;
- волна, описывающая распространение колебаний в непрерывной среде.

Однако ни одна из классических моделей не дает адекватного описания поведения электрона. Квантовая механика показала двойственную природу (дуализм) вещества и излучения: объекты наблюдения, которые в классической физике рассматривались как волны, обнаружили поведение, характерное для частиц, и, наоборот, объекты, которые принято было рассматривать как частицы, обнаружили поведение, характерное для волн.

Корпускулярно-волновая природа излучения. Оптика и электромагнетизм в классическом подходе развивались как независимые разделы физики. К концу XIX века благодаря работам Максвелла сформировалось представление о том, что свет и другие виды излучения представляют собой электромагнитные волны. Волновые уравнения Максвелла явились фундаментом волновой теории электромагнитных взаимодействий. На их основе оказалось возможным количественное описание таких оптических явлений, как дисперсия и преломление. Исходя из волновой теории, можно было объяснить многие опыты по взаимодействию электромагнитного излучения с веществом, например, так называемое резонансное испускание и поглощение излучения атомами и молекулами.

Объяснение Эйнштейном фотоэффекта явилось одним из подтверждений корпускулярной природы электромагнитного излучения. В соответствии с корпускулярной картиной электромагнитное излучение с частотой ν представляет собой поток особых частиц – фотонов (квантов света) с энергией

$$E = mc^2 \quad (1.2.1)$$

и импульсом

$$p = h/\lambda. \quad (1.2.2)$$

В 1922 году А. Комптон, исследуя рассеяние рентгеновских лучей на электронах (**эффект Комптона**) и проделав соответствующие вычисления, доказал, что кванты электромагнитного излучения ведут себя как корпускулы, обладающие энергией и импульсом в соответствии с вышеприведенными формулами. Тем самым была доказана реальность фотонов.

Выражение для импульса фотона легко получить, если приравнять два выражения для энергии: (1.1.2 – формула Планка) и (1.2.1 – формула Эйнштейна):

$$h\nu = mc^2. \quad (1.2.3)$$

Импульс фотона равен произведению его массы m на скорость света c :

$$p = mc. \quad (1.2.4)$$

Тогда из выражения (1.2.4) следует, что

$$\frac{h\nu}{c} = mc, \quad (1.2.5)$$

а с учетом (1.2.3) и (1.1.3) импульс фотона равен

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.2.6)$$

Гипотеза де Бройля. В 1924 году Луи де Бройль в своей диссертационной работе развил гипотезу, согласно которой электроны, которые принято было рассматривать как классические частицы, обладают свойствами волны. Так в физике появилось представление о **волнах материи** (волны де Бройля). Согласно **соотношению де Бройля**, длина волны λ электрона связана с величиной его импульса p точно такой же формулой, как длина волны света с импульсом фотона (1.2.6.), т.е.

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.2.7)$$

Из выражения (1.2.7) следует, что чем больше импульс частицы, тем меньше ее длина волны.

Идея о волнах материи поначалу казалась абсурдной. Поль Ланжевел вспоминал о диссертации де Бройля: «Идеи диссертанта, конечно, вздорны, но развиты с таким изяществом и блеском, что я принял диссертацию к защите...» Однако спустя несколько лет гипотеза де Бройля получила экспериментальное подтверждение.

Длина волны электронов с энергией от нескольких десятков до нескольких сотен тысяч *электронвольт* (их получают в специальных экспериментальных установках), вычисленная на основе соотношения де Бройля, равна:

$$\lambda = \frac{h}{p} = 10^{-10} - 10^{-11} \text{ м.}$$

Как затем оказалось, электроны с такой длиной волны приводят к *дифракционным картинкам*, похожим на дифракцию рентгеновских лучей с длиной волны того же порядка. Как известно, дифракция — свойство волнового процесса, поэтому можно говорить о волновых свойствах электронов.

Впервые **волновые свойства электронов** наблюдали в 1927 году американские физики Дж. Дэвиссон и А. Джермер в опытах по рассеянию электронов на поверхности монокристаллов никеля, а затем повторно их наблюдал Г. Томсон (Томсон-младший) при прохождении пучка электронов через тонкую золотую фольгу.

Как известно, дифракция происходит при условии, что длина волны того же порядка, что и расстояние между линиями в дифракционной решетке. Изготовить дифракционную решетку с расстояниями порядка 10^{-10} — 10^{-11} м не представляется возможным. Однако атомы в узлах кристаллической решетки располагаются на расстояниях именно такого порядка. Поэтому в опытах Дэвиссона и Джермера пучок электронов в результате ди-

фракции на монокристалле давал картины, аналогичные тем, которые наблюдались в случае дифракции рентгеновских лучей.

Э. Шредингер писал о них: «Некоторые исследователи приступили к выполнению опыта, за который еще несколько лет назад их бы поместили в психиатрическую больницу для наблюдения за их душевным состоянием. Но они добились успеха!»

Волновые и корпускулярные свойства электронов являются дополнительными друг к другу. Какое свойство проявит электрон, зависит от эксперимента, но ни в одном из экспериментов нельзя обнаружить одновременно и волновые, и корпускулярные свойства электрона. Эксперимент, в котором наблюдаются волновые свойства электронов, автоматически исключает точное измерение какого-либо корпускулярного свойства.

Уравнение Шредингера. В 1926 году Эрвин Шредингер получил свое знаменитое уравнение для волновой функции и применил его к атому водорода. Хотя смысл волновой функции долгое время оставался непонятным, можно было решать уравнения, вычислять энергии и находить функции.

По идее Шредингера, сначала необходимо записать волновое уравнение, которое описывает распространение волны. Для простоты будем считать, что волна распространяется в одном направлении x , тогда волновое уравнение запишется в виде:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \quad (1.2.8)$$

где ψ — **волновая функция**, т. е. функция, описывающая распространение волны, а v — скорость ее распространения. Саму волновую функцию, как функцию координат и времени $\psi = \psi(x, t)$ можно представить в виде

$$\psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-i2\pi\nu t}, \quad (1.2.9)$$

где ν — частота излучения (см. § 1), а i — известный символ мнимой единицы.

Чтобы решить уравнение (1.2.8), необходимо дважды продифференцировать функцию (1.2.9) по координате x , а затем по времени t . При этом получим:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-i2\pi\nu t}. \quad (1.2.10)$$

Далее, дифференцируя функцию (1.2.9) дважды по времени t , находим:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = -\psi(x) 4\pi^2 \nu^2 e^{-i2\pi\nu t}. \quad (1.2.11)$$

Подставляя соответствующие производные (1.2.10) и (1.2.11) в уравнение Максвелла (1.2.8), получим:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \psi(x) = 0. \quad (1.2.12)$$

А поскольку частота связана с длиной волны простым соотношением:

$$\frac{\nu^2}{v^2} = \frac{1}{\lambda^2}, \quad (1.2.13)$$

уравнение (1.2.12) легко преобразуется к виду:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0. \quad (1.2.14)$$

В соответствии с гипотезой де Бройля для длины волны электрона λ можно использовать соотношение (1.2.7). Тогда волновое уравнение для частицы приобретает вид:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2}\psi(x) = 0. \quad (1.2.15)$$

С другой стороны, полная энергия E частицы с массой m и импульсом p , которая движется в потенциальном поле $U(x)$, равна сумме кинетической и потенциальной энергии (см. § 2.4):

$$E = \frac{mv^2}{2} + U = \frac{p^2}{2m} + U. \quad (1.2.16)$$

Из выражения (1.2.16) находим импульс частицы:

$$p = \sqrt{2m(E - U)}. \quad (1.2.17)$$

Подставляя выражение (1.2.17) в уравнение (1.2.15), получаем еще одну форму волнового уравнения для частицы:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m(E - U)}{h^2}\psi(x) = 0. \quad (1.2.18)$$

В квантовой механике часто используют постоянную $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (читают *аш* *перечеркнутое*), которую также называют постоянной Планка:

$$\hbar = 1,05457268(18) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Используя постоянную \hbar , уравнение Шредингера записывают в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U \cdot \psi(x) = E\psi(x). \quad (1.2.19)$$

Волновое уравнение для частицы (1.2.19) представляет собой так называемое **одномерное стационарное уравнение Шредингера**. Чтобы перейти от него к уравнению, описывающему движение частицы в пространстве трех измерений, следует рассмотреть волновую функцию как функцию трех координат $\psi = \psi(x, y, z)$. В этом случае, вычислив соответствующие производные, приходим к **трехмерному уравнению Шредингера**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + U\psi = E\psi. \quad (1.2.20)$$

Луи де Бройль писал по этому поводу: «...мои идеи часто интерпретировали неверно, говоря, что я считаю электрон волной, и ничего не говоря о частице. Мне представляется, что именно приняв эту идею, Шредингер в 1926 г. в очень изящных работах впервые записал для электрона уравнение, описывающее распространение волны, названной им волной Ψ ...»

§ 1.3. ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Любой физический эксперимент включает в себя три составляющих:

- объект измерения;
- измерительный прибор;
- исследователь-наблюдатель.

В классической физике предполагают, что между объектом измерения и прибором, а также между прибором и наблюдателем взаимодействия малы, поэтому ими можно пренебречь. Но в классической физике объект измерения — это макрообъект, а в квантовой физике измеряют характеристики *микрообъекта*. В этом случае нельзя пренебрегать взаимодействиями между объектом измерения и прибором, более того, их необходимо учитывать в теории.

Принцип неопределенностей Гейзенберга утверждает, что для адекватного объяснения поведения электронов необходимо допустить *существование принципиальных ограничений на измерительные возможности наблюдателя*. Это означает, что существуют пары наблюдаемых физических величин, которые нельзя одновременно измерить. Так, нельзя одновременно измерить координату частицы и соответствующую ей компоненту импульса, любые две компоненты момента импульса, а также энергию и время.

Соотношение неопределенностей. Наиболее известным примером наблюдаемых величин, которые одновременно неизмеримы, являются координаты и импульсы:

- x и p_x ;
- y и p_y ;
- z и p_z .

Они связаны между собой так называемым **соотношением неопределенностей**.

Предположим, что проводится эксперимент, в котором измеряется координата x частицы. Пусть $N(x)$ — число, которое показывает, сколько раз в эксперименте получено значение x . На рис. 1.5 представлена зависимость $N(x)$ от x .

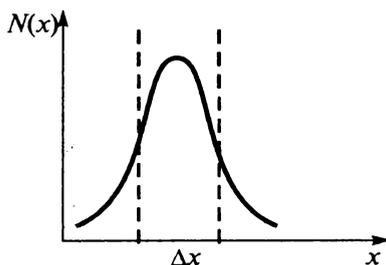


Рис. 1.5. Неопределенность координаты

Как следует из рис. 1.5, Δx — это интервал, в котором находится значение координаты x . Его называют **неопределенностью координаты x** . Если возможно точное измерение значения x , то неопределенность Δx равна нулю. Аналогично определяется Δp_x — **неопределенность x -компоненты импульса**. Значения неопределенностей Δx и Δp_x дают представление о точности измерения соответствующих координаты и импульса.

Гейзенберг показал, что неопределенности Δx и Δp_x , а также Δy и Δp_y , Δz и Δp_z связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta p_x &\geq \hbar/2, \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \hbar/2, \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \hbar/2.\end{aligned}\tag{1.3.1}$$

Из соотношений неопределенностей (1.3.1) следует важный вывод. Если мы точно измеряем, например, координату x , ее неопределенность стремится к нулю, $\Delta x \rightarrow 0$. В таком случае говорят, что точность измерения велика. Однако при этом неопределенность x -компоненты импульса p_x стремится к бесконечности, $\Delta p_x \rightarrow \infty$, т. е. импульс становится неопределяемой величиной. И наоборот, если мы точно измеряем x -компоненту импульса, то неопределенность координаты x стремится к бесконечности.

Другими словами, увеличение точности измерения одной физической величины уменьшает точность измерения другой. Это и означает, что *нельзя осуществить одновременное измерение координаты и соответствующего ей импульса*.

Неравенства (1.3.1) можно использовать как *неравенства по порядку величины*. Это означает, что произведение неопределенностей координаты и импульса по порядку величины всегда больше (или равно), чем значение постоянной \hbar . Следует также отметить, что соотношения неопределенностей (1.3.1) выполняются в том случае, когда значение координаты и ее неопределенность являются величинами одного порядка, т. е. $x \sim \Delta x$. Аналогично для импульса и его неопределенности: $p_x \sim \Delta p_x$. В противном случае при условии, что $\Delta x \ll x$ и $\Delta p_x \ll p_x$, соотношения неопределенностей теряют смысл и применимы классические законы движения.

В классической физике в любой момент времени движущейся частице можно приписать вполне определенные координаты (x, y, z) и импульс $p = (p_x, p_y, p_z)$. Это означает, что для движущейся частицы можно построить траекторию движения. В квантовой механике это сделать невозможно, так как нельзя одновременно измерить координату и импульс электрона. А это означает, что нельзя построить траекторию движения электрона. Траектории как *физического понятия в классическом смысле* в квантовой механике не существует. А это, в свою очередь, означает, что квантовая механика для объяснения поведения электрона должна использовать новые понятия и представления, не свойственные классической физике.

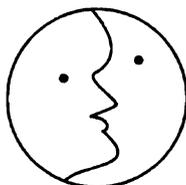
Важно понимать, что существование ограничений на измерительные возможности наблюдателя в квантовой механике рассматривается не как экспериментальная трудность, а как фундаментальный закон природы. Вследствие взаимодействия измерительного прибора с микробъектом некоторые измерения становятся *несовместимыми*. Это означает, что осуществление одного измерения исключает возможность осуществить другое.

Р. Фейнман писал: «Когда Гейзенберг открывал законы квантовой механики, он заметил, что эти новые законы природы оказываются непротиворечивыми только в том случае, если можно принять, что наши экспериментальные возможности принципиально ограничены некоторым образом, хотя мы и не замечали этого ранее».

Следует отметить, что квантовая механика не отвечает на вопрос, как устроены субатомные частицы — электрон, протон, нейтрон. Это задача

теории элементарных частиц. Название механика подчеркивает, что изучаются определенные законы движения микрочастиц, а не их структура. Известно, что небесная механика также не рассматривает структуру планет, а на основе законов классической механики успешно изучает их движение вокруг Солнца. В этом смысле квантовая и классическая механики завершены в одинаковой степени.

Рассмотрите графическую иллюстрацию принципа неопределенностей. Такое неоднозначное изображение можно рассматривать как макроскопическую метафору, иллюстрирующую микроскопическое поведение электрона. На рисунке можно увидеть или профиль слева, или профиль справа, но нельзя одновременно увидеть оба профиля. Неоднозначные изображения можно найти у многих художников, среди них наиболее знамениты картина Сальвадора Дали «Невольничий рынок с исчезающим бюстом Вольтера» (1940) и карикатура М. Е. Хилла «Моя жена и теща» (1915).



§ 1.4. ТЕОРИЯ АТОМА БОРА

Одну из первых моделей атома предложил Дж. Дж. Томсон. В его модели вся атомная масса и весь положительный заряд однородно распределялись по всему объему атома, образуя сферу с однородной положительной электризацией. В таком атоме электроны можно рассматривать как изюминки в кексе. Взаимное отталкивание электронов обеспечивало их равномерное распределение в атоме, в результате достигалась его электронейтральность. (Тогда процесс ионизации можно представить как выковыривание изюминок-электронов из кекса.)

Планетарная модель атома. В 1910 году Эрнст Резерфорд и его сотрудники установили, что при прохождении пучка α -частиц через очень тонкую золотую фольгу небольшая доля частиц рассеивается во всех направлениях, причем некоторые из них возвращаются назад (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Схема опыта Резерфорда

Источником α -частиц служил радиоактивный полоний, помещенный в свинцовый блок, который пропускал только узкий пучок α -частиц. Золотая фольга имела толщину $6 \cdot 10^{-7}$ м. Большая часть α -частиц проходила сквозь фольгу без отклонения или с незначительными отклонениями, а небольшая часть — отклонялась на значительные углы, и только отдельные частицы возвращались назад. Эти частицы обнаруживали по свечению той части люминесцентного экрана, которая располагалась с той же стороны от фольги, что и источник α -частиц.

Резерфорд говорил, что это «...почти так же невероятно, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в листок папиросной бумаги, а снаряд вернулся бы назад и попал в вас».

Резерфорд предположил, что весь положительный заряд атома сконцентрирован в небольшом тяжелом ядре. Заряд атомного ядра равен атомному номеру соответствующего химического элемента, умноженному на заряд электрона, т. е. $+Ze$. На основе этих представлений легко объяснить результаты эксперимента по рассеянию α -частиц. Если α -частицы попадают на ядро, они отклоняются на значительные углы, а некоторые из них возвращаются назад. Однако подавляющее большинство α -частиц проходит через пространство между ядрами, не сталкиваясь с ними, и поэтому не изменяет направление своего движения или изменяет его незначительно.

В статье 1911 года Резерфорд изложил концепцию **планетарного атома**. В центре такого атома расположено атомное ядро, вокруг которого, как планеты вокруг Солнца, вращаются электроны.

Планетарная модель атома основана на представлениях классической физики и не охватывает всего поведения атомов. Согласно этой модели, электрон, как заряженная частица, при ускоренном движении должен излучать электромагнитное излучение, теряя при этом энергию. Тогда частота излучения должна изменяться непрерывно, а также непрерывным должен быть атомный спектр. Однако наблюдаемые атомные спектры имеют линейчатую структуру.

Образно говоря, потеряв энергию, электрон должен упасть на ядро. Это противоречит хорошо известному факту — атом является относительно стабильным образованием. *Резерфорд предупреждал: «...вопрос об устойчивости предлагаемого атома на этой стадии не следует подвергать рассмотрению... Устойчивость окажется, очевидно, зависящей от тонких деталей структуры атома и движения составляющих его заряженных частей».*

Опыты Франка и Герца. Через два года после того, как была предложена планетарная модель, Франк и Герц показали экспериментально, что энергия отдельного атома за вычетом энергии движения атома в целом может принимать не любые, а строго определенные, дискретные значения. Среди дискретных значений существует одно наименьшее. Соответствующее этому значению состояние называют **основным состоянием атома**, а все другие состояния — **возбужденными**.

Стабильность атома находится в соответствии с этими фактами. Например, при обычных температурах в благородных газах практически каждый атом находится в основном состоянии. Энергии теплового движения явно недостаточно для того, чтобы сталкивающиеся атомы переходили в возбужденные состояния.

Спектр атомарного водорода. Наблюдаемые экспериментально атомные спектры представляют собой серию ярких линий с определенными длинами волн, которым соответствуют определенные частоты излучения (рис. 1.7).

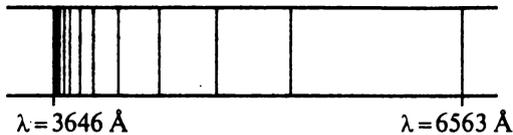


Рис. 1.7. Спектральные линии атомарного водорода

Атомный спектр является характерным для каждого элемента. Для легкого водорода спектр довольно простой, для атомов других элементов — значительно сложнее. Линии в спектре атомарного водорода располагаются не случайно, а следуют определенной закономерности. В 1885 году Бальмер впервые показал, что последовательность линий, расположенных в видимой части спектра (а именно они были тогда известны), можно описать эмпирической формулой, в настоящее время ее называют **формулой Бальмера**.

Положение линий в спектре удобно характеризовать волновыми числами $\tilde{\nu}$. Волновое число показывает, какое число длин волн укладывается на одном сантиметре, т.е.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (\text{см}^{-1}). \quad (1.4.1)$$

Бальмер нашел, что волновое число каждой спектральной линии соответствует формуле:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.4.2)$$

где R — постоянная Ридберга, она принимает значение $109\,678 \text{ см}^{-1}$, а n и m — целые числа, причем для спектральной серии в видимой области $n = 2$ и $m = 3, 4, 5, \dots$ Каждому целому значению m соответствует определенная линия в спектре.

Постулаты Бора. В 1913 году датский физик Нильс Бор вывел спектральную формулу Бальмера и объяснил происхождение спектра атомарного водорода.

Вклад Нильса Бора в теорию атома прекрасно охарактеризовал Макс Борн, он писал: «Фактически еще задолго до открытия волновой природы материи Бор успешно заложил основы атомной механики, по крайней мере, в ее черновом предварительном варианте».

Теория атома Бора основывается на представлениях о **стационарных состояниях**. Стационарным называется состояние атома, в котором он не испускает (или не поглощает) электромагнитное излучение, другими словами, не излучает (или не поглощает) энергию. Следовательно, каждое стационарное состояние характеризуется определенной энергией E_n , где n — целое число, номер стационарного состояния. Согласно постулатам Бора:

- атом может находиться в одном из стационарных состояний с определенным значением энергии E_n ;
- в атоме могут происходить спонтанные переходы из одного, начального стационарного состояния с энергией E_m в другое, конечное стационарное состояние с энергией E_n , при этом испускается монохроматическое электромагнитное излучение, частота которого определяется условием:

$$E_m - E_n = h\nu. \quad (1.4.3)$$

Формулу (1.4.3) называют **условием частот Бора**. Атом также способен поглощать квант излучения, если энергия этого кванта равна разности энергий двух стационарных состояний с энергиями E_n и E_m .

Приведенные постулаты можно сформулировать иначе, используя наглядный образ электрона, движущегося по определенной орбите вокруг ядра:

- в атоме существуют круговые орбиты, вращаясь по которым электрон не излучает;
- излучение происходит только при переходе с одной стационарной орбиты на другую.

Чтобы определить энергии стационарных состояний и размеры стационарных орбит, Бор предположил, что момент импульса электрона L квантуется, т. е. принимает определенные значения, кратные постоянной Планка:

$$L = \hbar n, \quad n = 1, 2, 3... \quad (1.4.4)$$

Для круговой орбиты момент импульса частицы равен mvr , тогда условие квантования момента импульса можно записать в виде:

$$mvr = \hbar n. \quad (1.4.5)$$

Далее следует учесть условие устойчивости частицы на круговой орбите (равенство центробежной и кулоновской силы притяжения):

$$\frac{mv}{r} = \frac{e}{r^2}. \quad (1.4.6)$$

Заметим, что в выражениях, аналогичных (1.4.6), мы будем опускать множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, требуемый в СИ. Многие величины в квантовой физике принимают более простой вид, если они выражены в атомных единицах. За одну атомную единицу (а. е.) энергии принимают величину $4,36 \cdot 10^{-18}$ Дж.

$$1 \text{ а. е. энергии} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Чтобы перейти к другим размерностям, следует использовать переводные множители, представленные в Приложении.

Используя условия квантования момента импульса и условие устойчивости частицы на орбите, можно получить выражение для энергии электрона в атоме водорода:

$$E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{e}{r} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (1.4.7)$$

или в компактной форме

$$E_n = -\frac{k}{n^2}, \quad (1.4.8)$$

где

$$k = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 1\,312 \text{ кДж/моль} = 13,6 \text{ эВ} = \frac{1}{2} \text{ а. е.} \quad (1.4.9)$$

Подставляя значения n , равные 1, 2, 3, ..., в выражение (1.4.8), легко получить следующий ряд значений энергии электрона (в Дж):

$$-2,18 \cdot 10^{-18}; -5,45 \cdot 10^{-19}; -2,42 \cdot 10^{-19}; -1,36 \cdot 10^{-19}; -8,69 \cdot 10^{-20}; -6,74 \cdot 10^{-20}; \dots; 0. \quad (1.4.10)$$

Численные значения энергии электрона (1.4.10) приведены в джоулях, это малые величины и пользоваться ими неудобно. В атомных единицах ряд (1.4.10) принимает более компактную и удобную для дальнейших вычислений форму:

$$-0,5; -0,125; -0,056; -0,031; -0,020; -0,0134; \dots; 0. \quad (1.4.11)$$

Значения энергии можно пронумеровать в порядке их возрастания: $E_1 = -0,5$ а. е.; $E_2 = -0,125$ а. е.; $E_3 = -0,056$ а. е. и т. д. При этом каждому значению энергии E_n соответствует определенный номер стационарного состояния n , ($n = 1, 2, 3, \dots$). Поскольку энергия электрона в атоме принимает отрицательные значения, E_1 — наименьшее значение энергии, а затем энергии возрастают в следующем порядке:

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4 \text{ и т. д.} \quad (1.4.12)$$

Значения энергии электрона в атоме принято представлять в виде диаграммы (рис. 1.8).



Рис. 1.8. Энергетическая диаграмма атома водорода

Для этого их размещают в порядке возрастания на вертикальной числовой оси, потом проводят короткие горизонтальные линии, которые называют энергетическими уровнями. Эти уровни нумеруют в порядке возрастания, тогда номер энергетического уровня равен n , $n = 1, 2, 3, \dots$

Когда энергия электрона сравнительно велика (при больших n), расстояния между соседними уровнями очень малы и энергетические уровни сближаются. Если электрон находится на бесконечно большом расстоянии от ядра, его энергия равна нулю, а номер уровня n — равным бесконечности. Энергия, которая требуется для удаления электрона из атома водорода, находящегося в основном состоянии, называется энергией ионизации:

$$I = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 1\,312 \text{ кДж/моль (или } 13,6 \text{ эВ)}. \quad (1.4.13)$$

Аналогичным образом энергия ионизции определяется для многоэлектронных атомов и молекул.

На энергетической диаграмме атома водорода (рис. 1.8) уровень с номером $n = 1$ соответствует отрицательной энергии $E_1 = -0,5$ а. е. Нуль смещен вверх на эту величину так, что нулевое значение совпадает с уровнем $n = \infty$. Уровень с номером $n = 2$ соответствует энергии $E_2 = -0,125$ а. е. и т. д.

На основе теории атома Бора легко объяснить линейчатую структуру спектра атомарного водорода (рис. 1.9).



Рис. 1.9. Спектральные серии атома водорода по Бору

Вычислим расстояние между двумя энергетическими уровнями с номерами m и n :

$$E_m - E_n = -\frac{k}{m^2} - \left(-\frac{k}{n^2}\right) = \frac{me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right). \quad (1.4.14)$$

Затем получим выражение для волнового числа:

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), \quad (1.4.15)$$

где величина R — постоянная Ридберга

$$R = \frac{2\pi^2me^4}{h^3c}. \quad (1.4.16)$$

Выражение (1.4.15) точно совпадает с эмпирической формулой Бальмера (1.4.2).

В настоящее время известны следующие серии линий, названные в честь их первооткрывателей.

Спектральная серия Лаймана:	$n = 1$	$m = 2, 3, 4...$
Спектральная серия Бальмера:	$n = 2$	$m = 3, 4, 5...$
Спектральная серия Пашена:	$n = 3$	$m = 4, 5, 6...$
Спектральная серия Бреккета:	$n = 4$	$m = 5, 6, 7...$
Спектральная серия Пфунда:	$n = 5$	$m = 6, 7, 8...$

Серия Лаймана наблюдается в ультрафиолетовой области, серия Бальмера — в видимой, серии Пашена и Бреккета — в инфракрасной и т.д. Следует заметить, что предсказанное в рамках теории Бора положение спектральных линий превосходно согласуется с экспериментальными данными.

Комбинируя условия устойчивости круговой орбиты (1.4.6) и квантования момента импульса (1.4.5), получим формулу для радиуса боровской орбиты:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} n^2 = a_0 n^2, \quad (1.4.17)$$

где a_0 — радиус первой боровской орбиты, который равен:

$$a_0 = r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1.4.18)$$

(1 $\text{\AA} = 10^{-10}$ м).

Если принять радиус первой боровской орбиты a_0 равным одной атомной единице длины,

$$1 \text{ а. е. длины} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

то легко показать, что боровские орбиты в атоме водорода располагаются на расстояниях от ядра, равных (в а. е.)

$$1, 4, 9, 16...$$

Теория атома Бора объяснила спектр атомарного водорода, в то время как спектры более сложных атомов объяснению не поддавались. Зоммерфельд усовершенствовал модель атома Бора. Так, он предположил, что боровские орбиты могут иметь форму эллипса, а *степень эллиптичности* определяется *азимутальным (орбитальным) квантовым числом*. Однако эти усовершенствования не привели к пониманию спектров более сложных атомов, а последующее развитие квантовой теории показало ошибочность некоторых положений боровской модели.

Резерфорд писал Бору: «Ваши взгляды на механизм рождения водородного спектра очень остроумны и кажутся отлично разработанными. Однако сочетание идей Планка со старой механикой делает весьма затруднительным понимание того, что лежит в основе такого механизма...»

§ 1.5. ПРОБЛЕМА ТЕОРИИ В ХИМИИ

Для современной науки характерен взгляд на *физику и химию* как на тесно связанные и даже пересекающиеся области знания. В истории науки физические и химические исследования взаимно дополняли и обогащали друг друга.

В XVII веке *классическая механика* формировалась как наука, химия же переживала так называемый *алхимический период* своего существования. В результате научной революции, начало которой было положено Галилеем и Ньютоном, механика превратилась в преуспевающую науку, а математика оказалась инструментом, обеспечившим ей успех.

Если расположить научные дисциплины того времени в соответствии с их математическим содержанием, то первой будет физика как наиболее *математизированная* наука, а далеко позади — химия как чисто экспериментальная наука. Химию в те времена воспринимали скорее как искусство, а не как науку. Эта идея поставила химию в подчинение физике. Обучение химии часто поручали физикам, которые формировали у своих студентов взгляд на химию как науку описательную и догматическую.

Химия провозгласила себя отдельной наукой в конце XVIII века в результате количественных исследований французского ученого Антуана Лавуазье. В XIX веке химики решали проблемы, которые заинтересовали физиков только в следующем, XX веке. Такими чисто химическими проблемами были атомистическая теория и периодический закон. Атомно-молекулярное учение формировалось в рамках химической науки на протяжении всего XIX века.

В XX веке ситуация изменилась. Новая история атома начинается с открытия электрона, квантовой гипотезы Планка, теории атома Бора и, наконец, новой физической теории — квантовой механики. *В 1931 году Поль Дирак писал: «Общая теория квантовой механики в настоящее время почти закончена... Основные физические законы, необходимые для получения математической теории большей части физики и всей химии, известны полностью, и все трудности заключаются в том, что точное применение этих законов ведет к слишком сложным для решения уравнениям».*

В 1927 году — спустя год после того, как Эрвин Шредингер получил основное уравнение квантовой механики, Вальтер Гайтлер и Фриц Лондон провели первый приближенный расчет молекулы водорода. Эта работа положила начало квантовой химии. В рамках квантовой химии были разработаны приближенные методы расчета электронного строения молекул любой степени сложности — от молекулы водорода до молекулы ДНК.

Квантовая химия ставит перед собой задачу объяснить, почему атомы объединяются в молекулы определенного состава, почему молекулы имеют ту или иную геометрическую форму, проявляют различную реакционную способность и т.д. В связи с этим квантовую химию называют часто *теорией химической связи, теорией валентности, теорией строения молекул*, а также *квантовой механикой молекул*. Последнее определение, на наш взгляд, более точно отражает содержание соответствующего научного направления.

Современному химику хорошо известно, что свойства атома обусловлены его *электронным строением*, т. е. зависят от распределения электронов вокруг атомного ядра. Физико-химические свойства молекул, их биологическая активность и т.д. также определяются электронным строением или,

говорят, *электронной структурой молекулы*. Если электронная структура атома или молекулы известна, на ее основе можно объяснить и предсказать свойства самых разнообразных химических соединений.

Квантово-химические расчеты требуют вычислительной техники. В 1933 году Джеймс и Кулидж для расчета энергии связи в молекуле водорода применили арифмометр — механическую счетную машину — и потратили на работу каждый по три года. В настоящее время эта работа может быть проделана на самом быстродействующем компьютере всего за несколько секунд.

В 1966 году Роберт Малликен — лауреат Нобелевской премии по химии — писал: «Уже наступила эпоха вычислительной химии, когда сотни (если не тысячи) химиков для решения все новых и новых проблем будут переходить от лабораторных работ к вычислительным машинам».

Появление квантовой химии остро поставило вопрос о соотношении физики и химии. В современной науке вопрос о соотношении физической теории — квантовой механики и квантовой химии — рассматривается с позиций *естественно-научного редукционизма*. Термин *редукция* означает сведение сложного процесса к более простому, а в рассматриваемом случае — сведение различных научных дисциплин к более общим и интенсивно развивающимся областям знания.

Физика играет основополагающую роль в современном естествознании. Не только квантовая механика, но значительно раньше термодинамика и учение об электричестве положили начало новым направлениям химических, а точнее, физико-химических исследований.

Становление квантовой химии следует рассматривать как познавательный процесс, протекающий в рамках физического знания. Однако из самого названия *квантовая химия* следует, что эта дисциплина не замкнута внутри физического знания, а имеет самое непосредственное отношение к другой области науки — к химии. В XIX и в начале XX века между физикой и химией четко просматривались междисциплинарные границы (учение Ф. Энгельса о формах движения материи). Возникновение квантовой химии, безусловно, изменило традиционные представления о соотношении этих двух научных дисциплин.

Существует точка зрения, согласно которой научное знание развивается интенсивно и экстенсивно. *Интенсивное развитие* означает существенное углубление знания, приводящее к новому взгляду на природу, новые идеи и новые концепции. На этом пути возникла квантовая механика. Идеи и концепции, возникшие в результате интенсивного развития, затем претерпевают *экстенсивное развитие*, прилагаются к новым фактам и используются для решения новых задач.

В процессе экстенсивного развития квантовая механика стала основой *теории строения вещества*. При этом сначала строгие расчеты были возможны только для простых, одноэлектронных систем. Затем круг задач, решаемых с помощью квантовой механики, значительно расширился. В настоящее время разработаны эффективные теоретические методы для исследования достаточно сложных молекулярных систем. Одновременно с развитием вычислительных методов формировался новый *понятийный аппарат*, с помощью которого можно было обсуждать проблемы строения атома и химической связи. На этом пути возникла квантовая химия.

Ф. Хунд писал по этому поводу: «Одним из крупнейших успехов квантовой теории явилось включение теоретической химии в круг проблем, рассматриваемых физиками».

В каждой отрасли знания можно выделить одну *фундаментальную теорию*. В терминах фундаментальной теории строятся также наиболее характерные для данной отрасли примеры. Но теория не состоит из одного фундамента. *Нефундаментальные теоретические построения* (их называют теориями средней степени общности) по-своему моделируют действительность и по-своему решают научные проблемы. Их можно рассматривать как модели действительности, тогда фундаментальные теории можно называть «моделями моделей».

Фундаментом современной теории строения вещества являются принципы квантовой механики. Эту теорию невозможно представить без концепций средней степени общности, которые соединяют принципы квантовой механики с такими направлениями теории строения вещества, как квантовая теория твердого тела, квантовая химия и т.д. При этом сохраняется преемственность между редуцируемой областью и той областью, к которой осуществляется редукция. В ходе редукции квантовая механика развивается, обрывает приближенными методами, гипотетическими и модельными представлениями, образно говоря, «переходит» в квантовую химию. Теперь уже квантовая химия объясняет и предсказывает разнообразные свойства молекул на основе их электронной структуры.

На принципиальное значение концепций средней степени общности обратил внимание физик-теоретик В. А. Фок. Он рассматривал *приближенный метод* как другое название концепции средней степени общности и считал, что развитие науки невозможно представить без приближенных методов. Они не менее важны, чем *строгие методы*.

Интенсивное и экстенсивное развитие знания можно однозначно связывать соответственно с возникновением фундаментальных теорий и с их последующей разработкой.

В действительности строение научного знания еще сложнее. В любой научной области можно расположить в порядке подчинения целый набор положений средней степени общности. Дело в том, что каждая теоретическая конструкция средней степени общности содержит внутри себя другую концепцию средней степени общности, а та содержит еще более узкую и так до тех пор, пока не наступит «вырождение» теоретического знания в некоторые концепции «здорового смысла».

БИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Бор Нильс (1885—1962), датский физик. Во время учебы в Копенгагенском университете получил золотую медаль Датского королевского общества за экспериментальное исследование поверхностного натяжения жидкостей. В 1909 г. получил степень «магистра наук по физике», а в 1911 г. защитил докторскую диссертацию, тема которой «Электронная теория в приложении к свойствам металлов». Научные работы Бора относятся к теоретической физике. Однако можно утверждать, что именно с его работ начался современный этап теоретической химии. В 1913 г. опубликовал статью «О строении атомов и молекул», где предложил первую

квантовую модель атома и рассчитал спектр атомарного водорода. В 1920 г. Бор познакомился с Эйнштейном, начав с ним научные дискуссии. Эти дискуссии продолжались много лет и привели к более глубокому пониманию идей квантовой механики. В работах 1922 г. Бор обосновал Периодическую систему элементов. Именно он разработал схему построения электронных конфигураций атомов, связал периодичность свойств элементов с их электронным строением, а также обосновал деление групп Периодической системы на главные и побочные подгруппы. В 1927 г. Бор сформулировал принцип дополнительности, в 1936 г. разработал теорию составного ядра, в 1939 г. — теорию деления ядер. Нобелевская премия «за исследования излучения и структуры атомов» (1922).

Борн Макс (1882—1970). В 1907 г. закончил Геттингенский университет. Борн создал знаменитую геттингенскую школу физиков, которая объединила В. Паули, П. Иордана, М. Дельбрюка, Ю. Вигнера и др. Входил в нее также и В. Гейзенберг, именно ему принадлежит идея поставить в соответствие координатам и импульсам частицы — матрицы. Борн и Иордан эту идею оформили математически, а затем Борн, Гейзенберг и Иордан развили ее и создали матричную механику. Борну принадлежит статистическая интерпретация волновой функции. Нобелевская премия «за фундаментальные исследования в области квантовой механики и особенно за статистическую интерпретацию волновой функции» (1954).

Де Бройль Луи (1892—1987). Французский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. В 1913 г. де Бройль окончил филологический факультет Парижского университета, а физике он учился у своего старшего брата Мориса, который работал в области рентгеновской спектроскопии, атомной и ядерной физике. В возрасте 31 года де Бройль предположил, что поток материальных частиц обладает также и волновыми свойствами (волна де Бройля). В 1927 г. эта идея получила подтверждение в экспериментах по дифракции электронов в кристаллах. Работал в области классической и квантовой механики, теории поля, квантовой электродинамики, истории и методологии физики. Нобелевская премия «за открытие волновой природы электрона» (1929).

Гейзенберг Вернер (1901—1976). В возрасте 23 лет окончил два университета — Мюнхенский и Геттингенский, а через год после окончания, будучи стажером Борна, разработал первый вариант квантовой механики — матричную механику. В 1927 г. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенностей. В 1928 г. вместе с П. Дираком выдвинул идею обменного взаимодействия, введя обменные силы. Работы Гейзенберга относятся к квантовой механике, квантовой электродинамике, релятивистской квантовой теории поля, теории ядра, магнетизму, физике космических лучей, теории элементарных частиц, философии естествознания. Нобелевская премия «за создание квантовой механики, приложение которой привело, среди прочего, к открытию разных форм существования водорода» (1932).

Гамильтон Вильям Роуэн (1805—1865). В 1827 г. занял почетный и высокий пост директора обсерватории в Дэнсинке, около Дублина, и получил звание королевского астронома Ирландии, которое сохранил до конца

своей жизни. *Ф. Клейн писал: «Гамильтон был одарен необыкновенно блестящим, многосторонним дарованием, которое выявилось замечательнейшим образом уже в его ранние годы. Десяти лет он уже знал наизусть Гомера и начал изучение арабского и санскритского языков; уже через несколько лет он знал и вполне овладел тринадцатью языками, при всем при этом у него была очень сильная склонность к искусству: до своих последних лет он был весьма продуктивным поэтом...»*

Дирак Поль Андриен Морис (1902—1984). Английский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. В возрасте 19 лет Дирак закончил Бристольский университет, а через пять лет — Кембриджский. В возрасте 24 лет Дирак разработал статистику частиц с полуцелым спином (статистика Ферми—Дирака). В возрасте 25 лет закончил разработку математического аппарата квантовой механики и начал работы в области квантовой электродинамики. В возрасте 26 лет построил релятивистскую теорию движения электрона, на основе которой предсказал существование позитрона. Позитрон был открыт в 1932 г., а за год до этого Дирак выдвинул идею о существовании античастиц, о рождении и исчезновении электрон-позитронных пар, а в 1933 г. — идею о существовании антивещества. Нобелевская премия «за открытие новых плодотворных направлений развития атомной теории» (совместно с Э. Шредингером, 1933).

Планк Макс (1858—1947). В 1879 г. Планк получил степень доктора философии в Мюнхенском университете, где началась его профессорская деятельность. В 1885 г. стал профессором теоретической физики Кельнского университета, а в 1889 г. — Берлинского. Датой рождения квантовой теории принято считать 14 декабря 1900 г., когда на заседании Немецкого физического общества Планк (в возрасте 42 лет) высказал идею о том, что атомные осцилляторы изменяют свою энергию дискретными порциями — квантами — и что энергия кванта пропорциональна частоте колебаний. Он вывел также закон распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела и ввел новую фундаментальную постоянную (постоянная Планка). Нобелевская премия «за открытие кванта действия» (1918).

Резерфорд Эрнст (1871—1937). Окончив Новозеландский университет, в 1895 г. Резерфорд приехал в Англию и начал работать в знаменитой Кавендишской лаборатории под руководством Дж. Дж. Томсона. Основоположник ядерной физики, открыл альфа- и бета-лучи, разработал (совместно с Ф. Содди) теорию радиоактивного распада. В 1908 г. Резерфорд совместно с Гейгером сконструировал прибор для регистрации отдельных заряженных частиц (счетчик Гейгера), с помощью которого доказал, что альфа-частицы — это дважды ионизированный атом гелия. В 1911 г. он установил закон рассеяния альфа-частиц атомами различных элементов и предложил новую ядерную (планетарную) модель атома. Эти работы доказали существование атомного ядра и положили начало ядерной физике. В 1919 г. Резерфорд стал директором Кавендишской лаборатории. Здесь Резерфорд открыл протон, предсказал существование нейтрона и дейтрона. Нобелевская премия «за исследования по превращению элементов и химии радиоактивных веществ» (1908).

Томсон Джозеф Джон (1856—1940). К 24 годам Томсон окончил Манчестерский и Кембриджский университеты, а в 28 лет стал профессором Кембриджского университета и директором знаменитой Кавендишской лаборатории. Томсон открыл электроны и изучил их свойства. Он выдвинул идею о внутриатомных электронах, обнаружил электроны в фототоке, а также разработал теорию движения электрона в магнитных и электрических полях. В 1904 г. Томсон предположил, что электроны в атоме составляют группы различных конфигураций, что объясняет периодичность свойств элементов. В 1912 г. экспериментально доказал существование изотопов. Нобелевская премия «за исследования проводимости» (1906).

Шредингер Эрвин (1887—1961). Австрийский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. В 1910 г. Шредингер окончил Венский университет. В 1926 г. на основе идеи Луи де Бройля о корпускулярно-волновом дуализме разработал теорию движения микрочастиц — волновую механику. Основное уравнение квантовой механики для волновой функции носит его имя — уравнение Шредингера. При решении этого уравнения Шредингер получил уровни энергии атома водорода. В том же 1926 г. Шредингер доказал эквивалентность волновой механики и матричной механики. Оба подхода объединились, и возник термин квантовая механика. Работал в области теории мезонов, термодинамике, нелинейной электродинамике, общей теории относительности. Нобелевская премия по физике «за открытие новых плодотворных направлений атомной теории» (1933, совм. с П. Дираком).

Хунд (Гунд) Фридрих (1896—1997). Немецкий физик-теоретик, ученик М. Борна. Работы посвящены квантовой механике, спектроскопии (систематика атомных и молекулярных термов), квантовой химии, истории физики. Совместно с Р. Малликеном и Дж. Э. Леннард-Джонсом в 1928—1932 г. разрабатывал метод молекулярных орбиталей. В 1927 г. сформулировал известное правило Хунда. В 1931 г. ввел представления о π - и σ -электронах и о π - и σ -связях в молекулах.

Эйнштейн Альберт (1879—1955). Не выдержал в первый раз вступительных экзаменов в Цюрихский политехникум, окончил его в 1900 г., долго искал работу, в 1901 г. получил место в Берлинском патентном бюро. Но именно Эйнштейн перевернул представления о пространстве и времени, принятые со времен Ньютона. 3 января 2000 г. журнал «Time» объявил Альберта Эйнштейна «Человеком столетия» как великого гуманиста, как гениальнейшего из людей, раскрывшего тайны атома и Вселенной. В возрасте 26 лет в середине марта 1905 г. опубликовал статью, в которой изложил гипотезу световых квантов. В том же году, в конце апреля, завершил работу над докторской диссертацией «Об определении размеров молекул». В мае закончил статью о броуновском движении. В июне отослал в печать первую статью, посвященную специальной теории относительности, в сентябре — вторую статью со знаменитой формулой $E = mc^2$, которая легла в основу всей ядерной физики, а в декабре — вторую статью о броуновском движении. В 1906 г. закончил работу о тепловых колебаниях атомов в твердом теле, в 1907 г. открыл принцип эквивалентности инертной и гравитационной массы на примере систе-

мы, движущейся с ускорением. С 1907 по 1915 г. работал над созданием общей теории относительности. В 1916 г. вышла его первая книга «Основания общей теории относительности», и в том же году он вернулся к квантовой теории. Именно Эйнштейн впервые ввел понятие вероятности для описания микрообъектов, а затем, когда вероятностная интерпретация волновой функции стала общепринятой, он отнесся к ней отрицательно. В 1917 г. предложил новую модель Вселенной. Нобелевская премия «за вклад в теоретическую физику и, особенно, за открытие законов фотоэлектрического эффекта» (1921).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сформулируйте квантовую гипотезу Планка. Какой эксперимент удалось объяснить на ее основе?
2. Что означает утверждение: *видимый свет имеет волновую природу*? Перечислите физические характеристики, которые характеризуют волновые свойства света.
3. Что означает утверждение: *видимый свет имеет корпускулярную природу*? Какие эксперименты доказывают корпускулярную природу света?
4. Охарактеризуйте корпускулярные и волновые свойства электрона. Запишите соотношение де Бройля.
5. В каком эксперименте впервые наблюдали волновые свойства электрона?
6. Сформулируйте принцип неопределенностей. Какова его роль в квантовой механике?
7. Запишите эмпирическую формулу Бальмера. Получите эту формулу в рамках теории атома Бора.
8. Что означает термин *квантование* энергии? Какой эксперимент доказывает квантовый характер энергии электрона в атоме водорода?
9. Какие спектральные серии в спектре атомарного водорода вам известны? Объясните их происхождение. Почему каждая спектральная серия состоит из отдельных линий? Почему эти линии сближаются при перемещении по спектру в сторону уменьшения длины волны (рис. 1.7)?
10. Какими величинами в спектроскопии характеризуют положение спектральной линии? В каких единицах они измеряются?
11. Энергия человека на лестнице изменяется скачками, определенными порциями, когда он переступает с одной ступеньки на другую. Энергетические уровни атома в каком-то смысле подобны ступенькам лестницы. Сравните энергетические диаграммы электрона в атоме водорода и человека на лестнице. Сравните расстояния между уровнями. В чем различие?

ЗАДАЧИ

1. Вычислите частоту излучения желтого света с длиной волны 589 нм.
2. Вычислите длину волны излучения с частотой $1,0 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.
3. Вычислите энергию электромагнитного излучения (в Дж и кДж/моль) с длиной волны: а) 600 нм (красный свет); б) 200 нм (ультрафиолетовое излучение); в) 1 см (микроволны).

4. Вычислите максимальную длину волны света, который может вызвать фотодиссоциацию, если известно, что энергия связи в молекуле хлора равна 239,2 кДж/моль.
5. Вычислите длину волны де Бройля: а) мячика, масса которого 100 г и скорость движения $1,0 \cdot 10^4$ см/сек; б) электрона, масса которого $9,1 \cdot 10^{-28}$ г и скорость движения $3,0 \cdot 10^8$ см/сек.
6. Получите выражение для энергии электрона на боровской орбите в водородоподобном атоме (так называют атомы или ионы, заряд ядра которых равен $+Ze$ и которые содержат только один электрон $-e$, подробно см. главу 6).
7. Вычислите значения энергии электрона на первой боровской орбите (в кДж/моль и эВ) в атоме водорода, а также в водородоподобных ионах He^+ и Li^{2+} .
8. Энергия электрона на первой боровской орбите в атоме водорода равна 13,6 эВ. Вычислите энергию перехода электрона из состояния с $n = 4$ в состояние с $n = 3$.
9. Получите выражение для постоянной Ридберга, вычислите ее значение (в см^{-1}).
10. Серия Лаймана в спектре атомарного водорода расположена при длинах волн (в нм): 121,57; 102,56; 97,24; 94,96; 93,77. Предел сходимости этой серии лежит на частоте $3,287 \cdot 10^{15}$ Гц. Изобразите схематически серию Лаймана. Используя приведенные данные, вычислите постоянную Ридберга (в см^{-1}) и энергию ионизации атома водорода (в см^{-1} , кДж/моль и эВ). Постройте диаграмму энергетических уровней атома водорода и укажите, какому переходу соответствует каждая линия в спектре.
11. Вычислите: а) вторую энергию ионизации атома гелия; б) третью энергию ионизации атома лития.
12. Получите выражение для радиуса боровской орбиты в водородоподобном атоме.
13. Вычислите значение радиуса первой боровской орбиты (в Å и нм) в атоме водорода, а также в водородоподобных ионах He^+ и Li^{2+} .
14. Используя принцип неопределенностей, получите выражение для радиуса первой боровской орбиты в атоме водорода.
15. Получите выражение для скорости электрона на боровской орбите в водородоподобном атоме.
16. Вычислите скорости электрона на первой боровской орбите в атоме водорода, а также в водородоподобных ионах He^+ и Li^{2+} .
17. Электрон находится в атоме, так что его можно обнаружить в области, линейные размеры которой составляют $1,0 \cdot 10^{-8}$ см. Каков минимальный разброс значений импульса?
18. Какова неопределенность в скорости движения шарика с массой 1,0 г, если координаты шарика можно измерять с точностью до $1,0 \cdot 10^{-4}$ см?
19. Как зависит неопределенность в координате от времени для частицы массой 0,01 г, координаты которой определены с точностью до 0,01 см. За какое время неопределенность в координате частицы удвоится? Нужно ли учитывать принцип неопределенностей при движении такой частицы?
20. Диаметр электронного пучка в телевизоре порядка $1,0 \cdot 10^{-2}$ см, а скорость движения электрона около $8,9 \cdot 10^9$ см/сек. Проявятся ли волновые свойства электронов в кинескопе?

ЛИТЕРАТУРА

1. Дирак П. А. М. Воспоминания о необычной эпохе. — М.: Наука, 1990.
2. Хунд Ф. История квантовой теории. — Киев: Наук. думка, 1980.
3. Ельяшвич М. А. Становление квантовой механики // «Успехи физических наук». — 1978, № 4. — С. 122.
4. Степановский Ю. П. Сто лет квантовой теории, отраженные в Нобелевских премиях. UNIVERSITATES. — Наука и просвещение // 2001, — № 2, 22.
5. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. — М.: Наука, 1973.
6. Печенкин А. А. Методологические проблемы развития квантовой химии. — М.: Наука, 1976.
7. Борн М. Атомная физика. — М.: Мир; 1970.
8. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. — М.: Мир, 1977.

КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА: КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ

Квантовая физика использует понятийный аппарат классической механики, она оперирует такими величинами, как импульс, момент импульса, энергия и т.д. Более того, при определенных условиях результаты квантовой механики переходят в результаты классической механики. *Поль Дирак писал по этому поводу: «Квантовая механика развилась из классической механики Ньютона».*

Глава 2 — это введение в квантовую теорию, в ней рассмотрены те *классические* понятия и законы, которые затем будут использованы при формулировке основных положений квантовой механики. Основные идеи изложены в рамках двух подходов — векторного и аналитического. Для иллюстрации выбраны два примера — гармонический осциллятор и частица в кулоновском поле сил.

Содержание

§ 2.1. Основные понятия и законы классической механики

Основы классической механики. Законы Ньютона. Законы сохранения.

§ 2.2. Движение в центральном поле сил

Гармонический осциллятор. Движение частицы в центральном поле сил. Теорема вириала.

§ 2.3. Формализм Лагранжа

Обобщенные координаты. Функция Лагранжа и уравнения Лагранжа. Принцип наименьшего действия. Задача двух тел.

§ 2.4. Формализм Гамильтона

Функция Гамильтона и уравнения Гамильтона. Функция Гамильтона частицы в центральном поле сил. Динамические переменные и интегралы движения. Скобки Пуассона и их свойства.

Вопросы и задачи для самоконтроля

§ 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Классическая механика практически со времен своего возникновения развивалась в двух направлениях, которые можно назвать *векторная механика* и *аналитическая механика*. Эти два направления различаются формулировкой законов движения, однако решают одну задачу — найти траекторию движения частицы.

В основе векторной механики лежат законы Ньютона. Термин *векторная* подчеркивает, что основными здесь являются векторные величины — скорость, импульс, сила, момент импульса, момент силы. Если определены все векторы сил, действующих на частицу, то можно решить уравнение движения и построить траекторию движения.

В основе аналитической механики лежит так называемый принцип наименьшего действия, он играет роль второго закона Ньютона. Основными здесь являются скалярные величины. Возникновение этого направления связано с именем Лейбница, а развитие — с именами Эйлера, Лагранжа и Гамильтона.

Аналитический подход обычно демонстрируют на простых примерах: гармонический осциллятор и частица в кулоновском поле сил. В этих примерах нельзя увидеть преимуществ аналитического подхода по сравнению с решением этих же задач в механике Ньютона, но можно увидеть методологическое различие двух подходов. А преимущества аналитической механики проявляются при формулировке сложных задач. С другой стороны, аналитический подход можно легко распространить на такие области, как классическая теория поля и квантовая механика, в которых законы Ньютона не применимы.

Подчеркнем еще раз, что и аналитическая, и векторная механики приводят по существу к одинаковым результатам, однако формально различными методами.

Основные понятия и представления. Рассмотрим движение частицы с массой m , представляемой в виде движущейся материальной точки. Основные понятия, характеризующие движение такой частицы представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Основные понятия классической механики

Радиус-вектор и его компоненты	$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k},$ x, y, z — декартовы координаты, $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ — единичные векторы
Скорость и ее компоненты	$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}, \quad \vec{v} = \dot{x}\vec{i} + \dot{y}\vec{j} + \dot{z}\vec{k},$ $\dot{x} = \frac{dx}{dt}, \quad \dot{y} = \frac{dy}{dt}, \quad \dot{z} = \frac{dz}{dt}$
Ускорение и его компоненты	$\vec{a} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}, \quad \vec{a} = \ddot{x}\vec{i} + \ddot{y}\vec{j} + \ddot{z}\vec{k},$ $\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}, \quad \ddot{y} = \frac{d^2y}{dt^2}, \quad \ddot{z} = \frac{d^2z}{dt^2}$
Импульс и его компоненты	$\vec{p} = m\vec{v},$ $p_x = m\dot{x}, \quad p_y = m\dot{y}, \quad p_z = m\dot{z}$ m — масса частицы

Сила и ее компоненты	$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}, F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}$
Момент импульса (угловой момент) и его компоненты	$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p},$ $\vec{L} = (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k},$ $L_x = yp_z - zp_y, L_y = zp_x - xp_z, L_z = xp_y - yp_x$
Момент силы	$\vec{N} = \vec{r} \times \vec{F}$
Работа перемещения и потенциальная энергия	$A = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = -\int dU$
Кинетическая энергия	$T = \frac{mv^2}{2}$
Полная энергия	$E = T + U$

Положение частицы в пространстве определяет *радиус-вектор* \vec{r} , компонентами которого являются соответствующие координаты x, y, z в ортогональной декартовой системе. Производная от радиус-вектора \vec{r} по времени t называется *скоростью* движения частицы:

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}. \quad (2.1.1)$$

Для компонент вектора скорости удобно использовать обозначения $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ (точка над символом означает производную по времени), т. е.

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt}, \dot{y} = \frac{dy}{dt}, \dot{z} = \frac{dz}{dt}. \quad (2.1.2)$$

Соответствующие выражения для компонент вектора *ускорения* ($\vec{a} = d^2\vec{r}/dt^2$) приобретают вид (две точки над символом означают вторую производную по времени):

$$\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}, \ddot{y} = \frac{d^2y}{dt^2}, \ddot{z} = \frac{d^2z}{dt^2}. \quad (2.1.3)$$

Векторная величина, равная произведению массы частицы на ее скорость, называется *импульсом*,

$$\vec{p} = m\vec{v}. \quad (2.1.4)$$

Компоненты вектора импульса принято обозначать в виде:

$$p_x = m\dot{x}, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z}. \quad (2.1.5)$$

Момент импульса частицы относительно начала координат равен векторному произведению радиус-вектора на вектор импульса, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Ком-

поненты вектора момента импульса L_x, L_y, L_z можно определить как алгебраические дополнения детерминанта (первая строка детерминанта содержит единичные векторы $-i, j, k$, вторая координаты $-x, y, z$, а третья – компоненты импульса $-p_x, p_y, p_z$):

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \vec{i} \begin{vmatrix} y & z \\ p_y & p_z \end{vmatrix} - \vec{j} \begin{vmatrix} x & z \\ p_x & p_z \end{vmatrix} + \vec{k} \begin{vmatrix} x & y \\ p_x & p_y \end{vmatrix} = \\ &= (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k}. \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

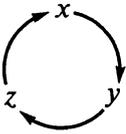
Из выражения (2.1.6) следует, что

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad (2.1.7)$$

$$L_y = zp_x - xp_z, \quad (2.1.8)$$

$$L_z = xp_y - yp_x. \quad (2.1.9)$$

Формулы для компонент вектора момента импульса легко запомнить, используя *правило циклической перестановки индекса*.



Если нужно записать формулу для x -компоненты момента L_x , нужно (следующую за x) координату y умножить на (следующую за y) z -компоненту импульса p_z , а затем y и z в полученном выражении поменять местами, при этом знак меняется на противоположный. Аналогично для компонент L_y и L_z .

Производная от вектора импульса \vec{p} по времени t равна вектору *силы* \vec{F} , действующей на частицу:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}. \quad (2.1.10)$$

Вектор *момента силы* \vec{N} относительно начала координат определяется как векторное произведение радиус-вектора \vec{r} на вектор *силы* \vec{F} , действующей на частицу:

$$\vec{N} = \vec{r} \times \vec{F}. \quad (2.1.11)$$

Важным типом систем, с которыми имеет дело квантовая механика, являются так называемые *потенциальные системы*. Это системы, в которых *работа* A по перемещению точки из начального a в конечное состояние b не зависит от траектории перемещения, а зависит только от координат в начальном r_a и конечном r_b состояниях:

$$A = \int_{(a)}^{(b)} \vec{F} \cdot d\vec{r} = - \int_{(a)}^{(b)} dU = U(r_a) - U(r_b), \quad (2.1.12)$$

где $U(r)$ – потенциальная функция (*потенциал*), значение которой в конкретных точках пространства соответствует *потенциальной энергии* $U(r_a)$

и $U(r)$. Описывая работу элементарного перемещения $d\vec{r}$ в виде полного дифференциала потенциальной функции U ,

$$\vec{F} \cdot d\vec{r} = -dU = -\left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz\right), \quad (2.1.13)$$

легко получить выражения для компонент вектора силы F_x , F_y и F_z :

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \quad (2.1.14)$$

или в векторной форме:

$$\vec{F} = -\text{grad}U(r) = -\left(\frac{\partial U}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{k}\right). \quad (2.1.15)$$

Таким образом, потенциальными являются системы, которые можно описать в виде градиента скалярной функции $U(r)$. Важным типом потенциальных систем являются *консервативные системы*, в которых потенциал не меняется со временем:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = 0. \quad (2.1.16)$$

Кинетическая энергия частицы с массой m представляет собой скалярную величину:

$$T = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.1.17)$$

а сумма кинетической (T) и потенциальной энергии U равна ее *полной энергии*:

$$E = T + U. \quad (2.1.18)$$

Итак, полная энергия в рассматриваемом случае представляется в виде суммы двух существенно различающихся слагаемых: кинетической энергии, зависящей только от скорости движения, и потенциальной энергии, зависящей только от координат частицы.

Законы Ньютона и законы сохранения. Основные законы классической механики — законы Ньютона и законы сохранения энергии перечислены в табл. 2.2 и табл. 2.3 соответственно. Законы Ньютона полностью определяют движение частицы. *Уравнение Ньютона*, или уравнение движения, имеет вид:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2.1.19)$$

или

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}. \quad (2.1.20)$$

Уравнение Ньютона представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка. Решить его можно, если известны все силы, действующие на частицу, и заданы *начальные условия* — координаты и скорость частицы

в начальный момент времени или *граничные условия* — координаты частицы в начальный и конечный моменты времени.

Закон сохранения полной энергии выполняется как для замкнутых систем, так и для систем, находящихся в постоянном внешнем поле. Механические системы, энергия которых сохраняется, называют *консервативными* (2.1.16).

Следует отметить, что *законы сохранения импульса и момента импульса* записываются в векторной форме. Закон сохранения всех трех компонент вектора импульса справедлив только в отсутствии внешнего поля, а закон сохранения всех трех компонент момента импульса — в отсутствии момента внешней силы. Таким образом, в замкнутой механической системе имеется семь величин, которые сохраняют при движении постоянные значения: энергия, три компоненты вектора импульса и три компоненты вектора момента импульса ($E, p_x, p_y, p_z, L_x, L_y, L_z$).

Таблица 2.2

Законы Ньютона

Первый закон. <i>Lex prima.</i>	Если на частицу не действуют силы, $\vec{F} = 0$, то она будет двигаться по прямой линии с постоянной скоростью, $\vec{v} = \text{const}$.
Второй закон. <i>Lex secunda.</i>	Если на частицу действуют силы, то скорость изменения импульса равна полной силе, действующей на частицу, $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$.
Третий закон. Действие и противодействие. <i>Lex tertia.</i> <i>Actio est reactio.</i>	Когда две частицы i и j взаимодействуют друг с другом, то сила действия со стороны первой частицы на вторую F_{ij} равна по абсолютной величине и противоположна по знаку силе, действующей со стороны второй частицы на первую $-F_{ji}$.

Таблица 2.3

Законы сохранения

Закон сохранения импульса, \vec{p}	Если полная сила, действующая на частицу, равна нулю, $\vec{F} = 0$, то ее полный импульс сохраняется во времени, $\vec{p} = \text{const}$.
Закон сохранения момента импульса, \vec{L}	Если момент силы частицы равен нулю, $\vec{N} = 0$, то момент ее импульса сохраняется, $\vec{L} = \text{const}$.
Закон сохранения энергии, E	Если силы, действующие на систему, являются консервативными, $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$, то полная энергия системы сохраняется, $E = \text{const}$.

§ 2.2. ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ СИЛ

В квантовой химии, пожалуй, наиболее распространены две модели классической механики – гармонический осциллятор и частица в кулоновском поле сил. Силы, действующие на частицу в этих случаях, имеют характерную особенность – это центральные силы. Такие силы зависят от расстояния r и направлены в каждой точке вдоль радиус-вектора \vec{r} , соединяющего частицу и центр силового поля. В настоящем параграфе мы рассмотрим две центральные силы – силу Гука:

$$F = -kx, \quad (2.2.1)$$

где k – постоянная, называемая коэффициентом жесткости, а x – величина отклонения от положения равновесия, и силу кулоновского взаимодействия двух заряженных частиц:

$$F = \frac{eQ}{r^2}, \quad (2.2.2)$$

где e и Q – соответствующие заряды частиц.

В центральном поле сил потенциальная энергия частиц также зависит только от расстояния r между частицей и центром силового поля.

Гармонический осциллятор. Рассмотрим *одномерное движение* частицы с массой m , на которую действует вдоль координатной оси x упругая возвращающая сила F (рис. 2.1). При *малых отклонениях* от положения равновесия сила (2.2.1), действующая на частицу, прямо пропорциональна отклонению от положения равновесия x , а ее потенциальная энергия пропорциональна квадрату x , $U \sim x^2$. В этом случае частица совершает колебания около точки равновесия. Такую систему называют классическим *осциллятором* (от латинского *oscillare* – колебаться). Общепринятые обозначения и формулы для основных величин, описывающих движение классического осциллятора, представлены в табл. 2.4.

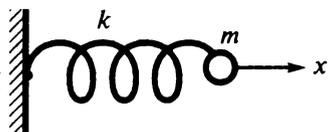
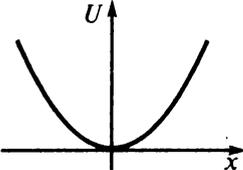
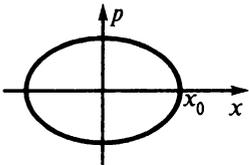


Рис. 2.1. Модель классического осциллятора

Таблица 2.4

Обозначения и формулы для основных величин, описывающих движение классического осциллятора

Гармонический осциллятор	Это частица массой m , которая совершает <i>малые</i> колебания около точки положения равновесия ($x = 0$) под действием возвращающей силы: $F = -kx$, где $k > 0$ – коэффициент жесткости или силовая постоянная.
--------------------------	---

Циклическая частота колебаний	$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$
Линейная частота колебаний	$\nu = 2\pi\omega$
Уравнение движения осциллятора	$\ddot{x} + \omega^2 x = 0$
Траектория движения осциллятора	$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \alpha)$, x_0 – амплитуда колебаний α – фаза колебаний
Потенциальная энергия	$U(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ 
Полная энергия осциллятора (движение происходит в точках на оси x , где $E > U$)	$E = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x_0^2}{2}$
Фазовая траектория осциллятора (зависимость импульса частицы p от координаты x)	
Точка поворота и наибольшего отклонения от положения равновесия	$x_{\max} = x_0 = \sqrt{\frac{2E}{k}}$

Уравнение Ньютона для одномерного осциллятора

$$m\ddot{x} = -kx \quad (2.2.3)$$

можно преобразовать к виду:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \quad (2.2.4)$$

где ω – так называемая циклическая (круговая) частота, которая связана с коэффициентом жесткости и массой соотношением:

$$\omega^2 = \frac{k}{m}. \quad (2.2.5)$$

Предположим, что в начальный момент времени $t=0$ координата и скорость частицы равны соответственно

$$x(0) = x_0, \quad \dot{x}(0) = 0. \quad (2.2.6)$$

Легко убедиться прямой подстановкой, что функция

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \alpha), \quad (2.2.7)$$

является решением дифференциального уравнения (2.2.4). При этом величину x_0 называют амплитудой, а α — фазой колебания. Таким образом, частица около точки равновесия совершает *гармоническое* (по закону косинуса) колебательное движение с циклической частотой ω . В связи с этим ее называют *гармоническим осциллятором*.

Потенциальная энергия такого осциллятора имеет *параболическую* зависимость от координаты x

$$U(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (2.2.8)$$

что, очевидно, соответствует закону Гука:

$$-\frac{\partial U}{\partial x} = F = -kx. \quad (2.2.9)$$

Постоянную k в теории колебаний молекул принято называют **силовой постоянной**, $k > 0$. Ясно, что k имеет размерность [сила/расстояние], а в системе СИ — [ньютон/метр].

Запишем выражение для полной энергии гармонического осциллятора как сумму кинетической и потенциальной составляющих:

$$E = T + U = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2}. \quad (2.2.10)$$

Подставляя функцию (2.2.7) и выражение (2.2.5) в формулу для энергии (2.2.10), получим:

$$E = \frac{mx_0^2\omega^2}{2}. \quad (2.2.11)$$

Поскольку кинетическая энергия — положительно определенная величина, при движении полная энергия всегда больше потенциальной, $E > U$. Следовательно, частица не может достигать точек на оси x , в которых $E < U$.

Точками остановки называются точки, в которых потенциальная энергия равна полной энергии, $U = E$. Следовательно, кинетическая энергия и скорость движения в точках остановки обращаются в нуль. Если движение частицы происходит между двумя точками остановки, его называют *финитным*. Если движение не ограничено или ограничено только одной точкой остановки, его называют *инфинитным*.

Гармонический осциллятор совершает одномерное финитное движение. Это означает, что частица совершает периодически повторяющееся движение между двумя точками остановки, а такое движение называют колебательным. Наибольшее отклонение от положения равновесия (точка остановки, *точка поворота*) может быть получено из условия равенства нулю кинетической энергии и представляет собой *амплитуду колебания*:

$$x_{\max} = x_0 = \sqrt{\frac{2E}{k}}. \quad (2.2.12)$$

Движение частицы в кулоновском поле сил. Рассмотрим движения частицы с зарядом e в кулоновском поле, которое создается другой частицей

с зарядом Q . Прежде всего отметим, что поскольку движение происходит в центральном силовом поле, то момент импульса частицы относительно центра масс сохраняется, т.е.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d}{dt}(\vec{r} \times \vec{p}) = 0, \text{ откуда } L = \text{const.} \quad (2.2.13)$$

Это утверждение легко доказать:

$$\frac{d}{dt}(\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = 0, \quad (2.2.14)$$

так как пары векторов $\left(\frac{d\vec{r}}{dt}, \vec{p}\right)$ и $\left(\vec{r}, \frac{d\vec{p}}{dt}\right)$ являются коллинеарными. Следовательно, движение частицы происходит в одной плоскости, и орбита частицы является плоской.

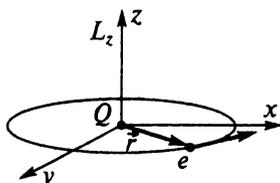


Рис. 2.2. Движение частицы в кулоновском поле

Пусть движение частицы происходит в плоскости xu (рис. 2.2). В этом случае две компоненты момента импульса частицы L_x и L_y равны нулю. Тогда вектор момента импульса можно записать как

$$\vec{L} \equiv (0, 0, L_z). \quad (2.2.15)$$

Таким образом, в силу закона сохранения момента импульса в центральном поле сил (2.2.13) z -компонента момента является постоянной величиной:

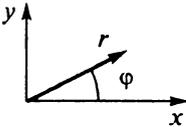
$$L_z = \text{const.} \quad (2.2.16)$$

Движение частицы в центральном поле сил удобно описывать в полярных координатах r и φ (табл. 2.5). Покажем, что в этом случае выражение для ненулевой компоненты момента L_z принимает компактный вид:

$$L_z = mr^2\dot{\varphi} \quad (2.2.17)$$

Таблица 2.5

Обозначения и формулы для основных величин, описывающих движение частицы в кулоновском поле сил

<p>Полярные координаты r и φ</p>	 <p>$x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi$</p>
--	--

z-компонента момента импульса в декартовых координатах	$L_z = xp_y - yp_x \quad (L_z = const)$
z-компонента момента импульса в полярных координатах	$L_z = mr^2\dot{\varphi}$
Полная энергия	$E = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{L_z^2}{2mr^2} + \frac{eQ}{r},$ $eQ < 0$ – притяжение $eQ > 0$ – отталкивание
Эффективный потенциал	$U_{eff}(r) = \frac{L_z^2}{2mr^2} + \frac{eQ}{r}$
Зависимость эффективного потенциала от расстояния для а) кулоновского притяжения $eQ < 0$; б) кулоновского отталкивания $eQ > 0$	

Полярные координаты r и φ связаны с декартовыми координатами простыми соотношениями (табл. 2.5):

$$x = r \cos\varphi, \quad (2.2.18)$$

$$y = r \sin\varphi. \quad (2.2.19)$$

Вычислим производные от координат (2.2.18) и (2.2.19) по времени (декартовы компоненты скорости), получим

$$\dot{x} = \dot{r} \cos\varphi - r\dot{\varphi} \sin\varphi, \quad (2.2.20)$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin\varphi + r\dot{\varphi} \cos\varphi. \quad (2.2.21)$$

С другой стороны, z-компонента вектора момента импульса также может быть выражена через компоненты вектора скорости и координат:

$$L_z = xp_y - yp_x = m(xy\dot{y} - y\dot{x}). \quad (2.2.22)$$

Подставляя (2.2.18–2.2.21) в (2.2.22), получим:

$$L_z = m(r\dot{r} \cos\varphi \sin\varphi + r^2\dot{\varphi} \cos^2\varphi - r\dot{r} \cos\varphi \sin\varphi + r^2\dot{\varphi} \sin^2\varphi) = mr^2\dot{\varphi}. \quad (2.2.23)$$

В квантовой механике момент импульса принято называть **угловым моментом**. Этот термин возникает естественным образом при решении механических задач в полярных и сферических координатах – в выражение для момента импульса входят или угол φ (полярные координаты), или углы φ и θ (сферические координаты).

Запишем выражение для полной энергии частицы, движущейся в центральном поле сил, в полярных координатах. В декартовой системе координат

нат кинетическая энергия выражается через компоненты вектора скорости на плоскости $xу$:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{eQ}{r}. \quad (2.2.24)$$

Подставляя аналитическое выражение для x -, y -компонент скорости (2.2.20 и 2.2.21) в (2.2.24) и проведя обычные тригонометрические преобразования, получаем:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + \frac{eQ}{r}. \quad (2.2.25)$$

Обратим внимание на то, что кинетическая энергия теперь выражается в терминах радиальной \dot{r} и угловой $\dot{\phi}$ скоростей. Учитывая выражение для z -компоненты углового момента в полярных координатах (2.2.17), окончательно получим:

$$E = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{L_z^2}{2mr^2} + \frac{eQ}{r}. \quad (2.2.26)$$

Если частица совершает устойчивое *круговое движение* в центральном силовом поле, ее радиус является постоянным

$$r = \text{const}, \quad (2.2.27)$$

или

$$\frac{dr}{dt} = 0. \quad (2.2.28)$$

Из условия (2.2.28) следует, что первый член в выражении для энергии (2.2.26) равен нулю. В связи с этим удобно ввести так называемый *эффективный потенциал*:

$$U_{\text{эф}}(r) = \frac{L_z^2}{2mr^2} + \frac{eQ}{r}. \quad (2.2.29)$$

Частица совершает устойчивое круговое движение (2.2.27) при условии, что производная по радиусу r от эффективного потенциала $U_{\text{эф}}$ равна нулю:

$$\frac{\partial}{\partial r} U_{\text{эф}}(r) = 0, \quad (2.2.30)$$

Вычислим производную от выражения (2.2.29) по r и приравняем ее к нулю, получим:

$$-\frac{L_z^2}{mr^3} - \frac{eQ}{r^2} = 0 \quad (2.2.31)$$

или

$$-\frac{L_z^2}{mr^3} = \frac{eQ}{r^2}. \quad (2.2.32)$$

Поскольку левая часть в соотношении (2.2.32) отрицательна, необходимо, чтобы произведение зарядов частиц e и Q имело отрицательный знак:

$$eQ < 0, \quad (2.2.33)$$

что соответствует притяжению *разноименно заряженных* частиц. Отметим также, что выражение (2.2.32) является условием равновесия двух сил: центробежного отталкивания (левая часть) и кулоновского притяжения (правая часть). На рис. 2.3 представлены центробежная и кулоновские части эффективного потенциала.

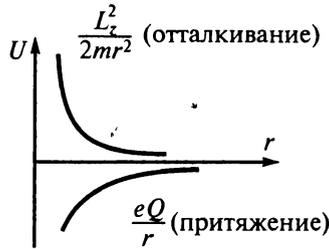


Рис. 2.3. Компоненты эффективного потенциала

Из выражения (2.2.32) легко вычислить радиус круговой орбиты:

$$r_0 = -\frac{L_z^2}{meQ}, \text{ при } eQ < 0. \quad (2.2.34)$$

Подставив (2.2.34) в (2.2.29), получим минимальное значение эффективного потенциала, что соответствует минимальной энергии системы:

$$U_{\text{эф}}(r_0) = -\frac{(eQ)^2 m}{2L_z^2}. \quad (2.2.35)$$

Типичная кривая зависимости энергии от расстояния представлена на рис. 2.4. Если полная энергия больше нуля, $E > 0$, движение становится *инфинитным* (слева от r_{\min} и справа от r_{\max}). В случае, когда $E < 0$, движение *финитно*, т.е. связано с ограниченной областью пространства (между минимальным и максимальным расстояниями от центра поля, r_{\min} и r_{\max}). Состояния системы, когда $E < 0$, обычно называют *связанными состояниями*.

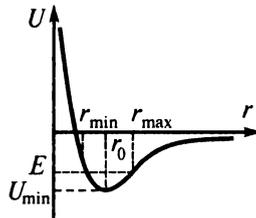


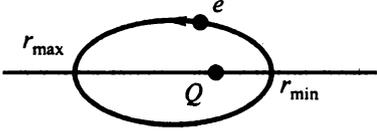
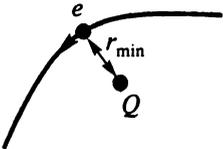
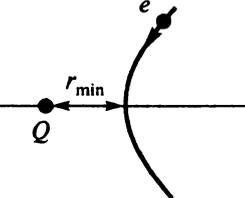
Рис. 2.4. Энергия частицы в кулоновском поле

Типичные траектории движения заряженной частицы в центральном кулоновском поле представлены в табл. 2.6. Как следует из рис. 2.4, возможны следующие три случая. В первом случае частица «захватывается» кулоновским силовым полем, возникает связанное состояние и частица совершает периодические движения вокруг источника поля. При этом час-

тица не удаляется далеко от центра, она «крутится» между минимальным r_{\min} и максимальным r_{\max} расстояниями от центра поля. Траекторией такого движения является эллипс, в одном из фокусов которого находится центр поля (точка Q , табл. 2.6). Во втором случае кинетическая энергия частицы настолько велика, что полная энергия больше нуля, $E > 0$, а поле притяжения искривляет траекторию движения, при этом частица уходит в бесконечность. В третьем случае в результате кулоновского отталкивания частицы расходятся. Траекторией движения частицы во втором и третьем случаях является гипербола.

Таблица 2.6

Типичные траектории движения частицы в кулоновском поле

1	<p>В случае притяжения между частицами ($eQ < 0$) и при условии $E < 0$, частица совершает периодические движения между минимальным и максимальным расстоянием до центра поля 0 (r_{\min} и r_{\max}), при этом возникает связанное состояние. Траектория движения – эллипс (в точке $E = U_{\min}$ – окружность).</p> 
2	<p>В случае притяжения между частицами ($eQ < 0$) и при условии $E \geq 0$, связанное состояние не возникает, частица уходит на бесконечность. Траектории движения – гипербола (при $E > 0$) и парабола (при $E = 0$).</p> 
3	<p>В случае отталкивания между частицами ($eQ > 0$) и при условии $E > 0$ частица уходит на бесконечность. Траектория ее движения – гипербола.</p> 

Теорема вириала. Между усредненными по времени величинами кинетической \bar{T} и потенциальной \bar{U} энергии существуют простые соотношения, известные как теорема вириала (от латинского слова *virias* – сила). Если движение системы частиц происходит в ограниченной области пространства с конечными скоростями, то теорема вириала записывается для гармонического осциллятора в виде

$$\bar{T} = \bar{U}, \quad (2.2.36)$$

а для кулоновского взаимодействия заряженных частиц:

$$\bar{T} = -\frac{1}{2}\bar{U}. \quad (2.2.37)$$

Применяя теорему вириала, можно вывести закон Бойля для идеальных газов. Мы используем выражение (2.2.37), когда будем обсуждать, почему образуются химические связи.

§ 2.3. ФОРМАЛИЗМ ЛАГРАНЖА

В § 2.1 основные понятия и законы классической механики сформулированы и записаны с использованием декартовой системы координат. Однако многие задачи удобно решать в полярных, сферических, эллиптических и др. координатах. Например, движение заряженной частицы в кулоновском поле удобно рассматривать, используя полярные координаты (см. § 2.2). Для описания движения одной частицы в различных полях вполне достаточно механики Ньютона. Если речь идет о движении системы частиц, то уравнение Ньютона нужно записать для каждой из N частиц, а следовательно, нужно выявить все силы, действующие на данную частицу. Такой подход является довольно громоздким. С другой стороны, достаточно часто возникают задачи, в которых рассматривается движение системы связанных частиц. В таких случаях желательно иметь систему независимых уравнений движения. Это означает, что каждая координата должна входить только в одно уравнение движения. Перечисленные проблемы удалось решить с помощью так называемых обобщенных координат, которые позволили перейти к уравнениям движения в так называемой *обобщенной форме*.

Обобщенные координаты. Для определения положения системы, содержащей N *несвязанных* частиц в пространстве, следует задать N радиус-векторов \vec{r} , т.е. $3N$ декартовых координат. Если предположить, что между этими частицами существует *жесткая связь*, то их координаты оказываются *зависимыми* и для однозначного задания положения системы в пространстве достаточно меньшего числа координат, а именно, $(3N - p)$ координат, где p – число уравнений связи между координатами частиц.

Простейшим примером является плоский маятник – частица массой m , подвешенная на жестком стержне длиной l (рис. 2.5).

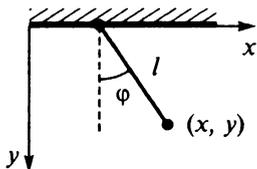


Рис. 2.5. Плоский маятник

Движение маятника ограничено в том смысле, что длина l остается постоянной и связана с декартовыми координатами частицы (x, y) простым соотношением:

$$l^2 = x^2 + y^2. \quad (2.3.1)$$

В этом случае координаты x и y – зависимые (связанные) переменные, координату x можно выразить через y и, наоборот, координату y – через x . Для плоского двойного маятника можно записать два уравнения связи между координатами (рис 2.6):

$$\begin{cases} l_1^2 = x_1^2 + y_1^2 \\ l_2^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 \end{cases} \quad (2.3.2)$$

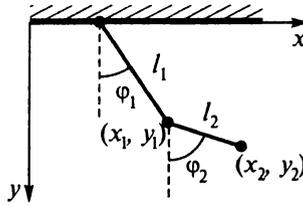


Рис. 2.6. Двойной плоский маятник

Число *независимых* величин, задание которых необходимо для однозначного определения положения системы частиц в пространстве, называется **числом ее степеней свободы**. Эти величины необязательно должны быть декартовыми координатами. Так, для описания положения маятника на плоскости вполне достаточно одной, а не двух величин. На рис. 2.5 указан угол φ , который и характеризует отклонение маятника от положения равновесия. Для описания движения плоского двойного маятника (рис. 2.6) вполне достаточно задать два независимых угла φ_1 и φ_2 , а не четыре зависимых координаты x_1, x_2, y_1, y_2 .

Число степеней свободы системы, содержащей N частиц, может быть вычислено по формуле:

$$s = kN - p, \quad (2.3.3)$$

где k принимает значение 3, если движение происходит в пространстве, 2, если движение происходит на плоскости, и 1, если движение происходит вдоль линии, p – число уравнений связи между координатами частиц.

Таким образом, для описания движения двух несвязанных частиц в пространстве необходимо 6 координат. Если эти две частицы связаны жесткой связью, то число степеней свободы равно 5.

Любые независимые величины q_1, q_2, \dots, q_s , которые однозначно определяют положение системы частиц с s степенями свободы в пространстве, называются ее **обобщенными координатами**, а соответствующие производные от обобщенных координат по времени $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s$ – **обобщенными скоростями**. Задача механики считается решенной, если найдены координаты $q_i(t)$ как функции времени.

Функция Лагранжа. Как уже говорилось ранее, различные подходы к описанию движения механической системы, в конечном счете, должны приводить к одинаковым результатам. Однако каждый подход имеет свою специфику (см. табл. 2.7 в § 2.4). Под термином *формализм* понимают конкретный метод описания движения системы. Один из таких методов (или формализмов) был развит в работах Лагранжа.

Согласно методу Лагранжа, каждая система с s степенями свободы характеризуется функцией:

$$L(q_1, q_2, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t) \equiv L(q, \dot{q}, t), \quad (2.3.4)$$

где q – набор обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_s , а \dot{q} – набор соответствующих обобщенных скоростей $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s$. Функция (2.3.4) называется **функцией Лагранжа**. Для консервативных потенциальных систем эта функция не зависит от времени и определяется как разность кинетической и потенциальной энергии:

$$L(q, \dot{q}) = T(q, \dot{q}) - U(q). \quad (2.3.5)$$

Следует отметить, что кинетическая энергия в общем случае зависит от обобщенных координат и скоростей (при движении системы несвязанных частиц – только от скоростей), а потенциальная – от обобщенных координат.

Каждой из возможных траекторий (рис 2.7), по которым происходит движение механической системы, можно поставить в соответствие определенную величину так называемого **действия** S .

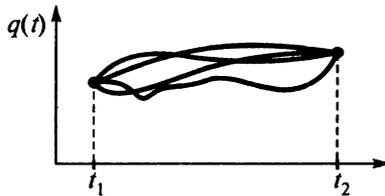


Рис. 2.7. Возможные траектории движения

Предположим, что в начальный и конечный момент времени t_1 и t_2 (рис. 2.7) система находится в положениях, которые описываются наборами координат $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$ (соответствующие обобщенные скорости – $\dot{q}^{(1)}$ и $\dot{q}^{(2)}$). Тогда величина действия для каждой траектории определяется выражением:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt. \quad (2.3.6)$$

Функция Лагранжа представляет собой разность кинетической и потенциальной энергий. В связи с этим из выражения (2.3.6) следует, что действие имеет размерность [энергия × время], в СИ – [Джоуль × секунда], а также возможно, что малая энергия за большой промежуток времени может производить такое же действие, что и большая энергия за малый промежу-

ток времени. Отметим, что постоянная Планка h (см. § 1.1) также представляет собой действие, а точнее квант действия, и имеет аналогичную размерность — [Джоуль × секунда].

Движение механической системы в интервале между двумя заданными моментами времени происходит так, что действие имеет минимальное значение (**принцип наименьшего действия**). Иными словами, из множества возможных траекторий движения в природе реализуется та, при которой действие (2.3.6) принимает наименьшее значение.

Из принципа наименьшего действия можно вывести уравнение движения, в рассматриваемом формализме его называют **уравнением Лагранжа**:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (2.3.7)$$

Детальный анализ этого уравнения не входит в наши цели, поэтому обсудим только его структуру. Частную производную от функции Лагранжа

по обобщенной скорости $\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = p_i \right)$, которая входит в уравнение (2.3.7),

называют **обобщенным импульсом**, сопряженным с координатой q_i , а производную от функции Лагранжа по обобщенной координате $\left(\frac{\partial L}{\partial q_i} = F_i \right)$ —

обобщенной силой.

В качестве примеров использования формализма Лагранжа рассмотрим два примера: задачу о гармоническом осцилляторе (решение этой задачи в механике Ньютона приведено в § 2.2) и задачу двух тел.

Пример 1. В случае гармонического осциллятора выражение для функции Лагранжа (2.3.5) имеет вид:

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m\dot{x}^2}{2} - \frac{kx^2}{2}. \quad (2.3.8)$$

Напомним, что переменная x , которая соответствует обобщенной координате q в (2.3.5), является величиной отклонения частицы с массой m от положения равновесия, а k — константа жесткости. Найдем теперь обобщенный импульс p и обобщенную силу F :

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}, \quad (2.3.9)$$

$$F = \frac{\partial L}{\partial x} = -kx. \quad (2.3.10)$$

Введем обозначение временной производной импульса $\dot{p} = \frac{dp}{dt}$ и подставим выражения (2.3.9) и (2.3.10) в уравнение Лагранжа (2.3.7), тогда получим:

$$F = \dot{p}, \quad (2.3.11)$$

или, более детально расписывая (2.3.11), приходим к известному уравнению Ньютона:

$$m\ddot{x} + kx = 0. \quad (2.3.12)$$

Таким образом, решение задачи о гармоническом осцилляторе в рамках формализма Лагранжа совпадает с результатами механики Ньютона.

Пример 2. Еще один пример применения формализма Лагранжа — это классическая задача о движении двух взаимодействующих частиц с массами m_1 и m_2 (задача двух тел). Потенциальная энергия взаимодействия частиц описывается функцией $U(r)$, где r — расстояние между частицами. Пусть \vec{r}_1 и \vec{r}_2 — соответствующие радиус-векторы частиц в некоторой системе координат. Тогда расстояние между частицами r — это длина вектора, равного разности радиус-векторов \vec{r}_1 и \vec{r}_2 :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2. \quad (2.3.13)$$

Выберем начало координат таким образом, чтобы выполнялось условие:

$$m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = 0. \quad (2.3.14)$$

Условие (2.3.14) означает, что центр масс системы располагается в начале координат. Из равенств (2.3.13) и (2.3.14) следуют соотношения для радиус-векторов \vec{r}_1 и \vec{r}_2 :

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_1 - \vec{r}; \quad m_1\vec{r}_1 + m_2(\vec{r}_1 - \vec{r}) = 0; \quad \vec{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\vec{r} \quad (2.3.15)$$

и

$$\vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{r}_2; \quad m_1(\vec{r} + \vec{r}_2) + m_2\vec{r}_2 = 0; \quad \vec{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2}\vec{r}. \quad (2.3.16)$$

Продифференцируем радиус-векторы \vec{r}_1 и \vec{r}_2 (2.3.15) и (2.3.16) по времени t , получим:

$$\dot{\vec{r}}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\dot{\vec{r}}, \quad (2.3.17)$$

$$\dot{\vec{r}}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2}\dot{\vec{r}}. \quad (2.3.18)$$

Выражение для функции Лагранжа двух взаимодействующих частиц имеет вид:

$$L = \frac{m_1\dot{\vec{r}}_1^2}{2} + \frac{m_2\dot{\vec{r}}_2^2}{2} - U(r), \quad (2.3.19)$$

а с учетом (2.3.17) и (2.3.18) его можно переписать как

$$L = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)}\dot{\vec{r}}^2 - U(r) = \frac{\mu\dot{\vec{r}}^2}{2} - U(r), \quad (2.3.20)$$

где μ — так называемая **приведенная масса** системы

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}. \quad (2.3.21)$$

Отметим, что в формулы (2.3.19) и (2.3.20) входят выражения \dot{r}_1^2 , \dot{r}_2^2 и \dot{r}^2 , представляющие собой скалярные величины, которые, в свою очередь, могут быть записаны как суммы квадратов компонент скоростей:

$$\dot{r}_1^2 = \dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2, \quad (2.3.22)$$

и т.д.

Таким образом, функция Лагранжа для двух взаимодействующих частиц при подходящем выборе системы координат напоминает соответствующую функцию для одной частицы с массой μ . В связи с этим задача о движении двух частиц с массами m_1 и m_2 (двухчастичная задача) может быть сведена к задаче о движении одной частицы с массой μ (одночастичная задача).

§ 2.4. ФОРМАЛИЗМ ГАМИЛЬТОНА

В классической механике имеется ряд задач, в которых вместо обобщенных координат и скоростей удобно использовать обобщенные координаты и импульсы. В этом случае описание движения проводят в формализме Гамильтона. Для исследуемой системы с s степенями свободы составляется функция Гамильтона:

$$H(p, q, t) \equiv H(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s, t), \quad (2.4.1)$$

где p означает набор импульсов p_1, p_2, \dots, p_s , а q — набор координат q_1, q_2, \dots, q_s . Функция $H(p, q, t)$ определяется как

$$H(p, q, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(p, q, t). \quad (2.4.2)$$

Уравнения движения (или уравнения Гамильтона) представляют собой систему, содержащую $2s$ уравнений вида

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i,$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad i = 1, \dots, s. \quad (2.4.3)$$

Из (2.4.2) следует выражение для обобщенного импульса как частной производной от функции Гамильтона по обобщенной скорости:

$$p_i = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.4.4)$$

Запишем функцию Гамильтона для консервативной системы, содержащей N несвязанных частиц. Положение каждой частицы описывается тремя координатами, следовательно, система имеет $3N$ степеней свободы.

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{q}_i \dot{q}_i - T + U = 2T - T + U = T + U. \quad (2.4.5)$$

Таким образом, функция Гамильтона представляет собой полную энергию системы, выраженную через импульсы и координаты. Для системы

несвязанных частиц из выражения (2.4.5) легко получить еще одну распространенную форму функции Гамильтона:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}). \quad (2.4.6)$$

Итак, кинетическая энергия (первое слагаемое в 2.4.6) зависит от обобщенных импульсов, а потенциальная – от обобщенных координат.

В табл. 2.7 представлены для сравнения два способа описания движения системы – формализм Лагранжа и формализм Гамильтона.

Таблица 2.7

Обобщенный формализм классической механики

Формализм Лагранжа	Формализм Гамильтона
Переменные: обобщенные скорости и обобщенные координаты	Переменные: обобщенные импульсы и обобщенные координаты
Функция Лагранжа $L = T - U$	Функция Гамильтона $H = T + U$
Действие (лагранжево действие) $S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$	Действие (гамильтоново действие) $S = \int_{(1)}^{(2)} \sum_i p_i dq_i$
Принцип наименьшего действия: при движении $S = S_{\min}$	
Уравнение Лагранжа $\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad i = 1, \dots, s$	Уравнения Гамильтона $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad i = 1, \dots, s$

Пример 1. В качестве иллюстрации применения метода Гамильтона рассмотрим задачу о гармоническом осцилляторе. Полную энергию этой системы

$$E = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2} \quad (2.4.7)$$

можно преобразовать в импульсную форму (умножим и разделим выражение для кинетической энергии на массу m):

$$E = \frac{m^2 \dot{x}^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = H. \quad (2.4.8)$$

Уравнения Гамильтона (2.4.3) для гармонического осциллятора имеют вид:

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -\dot{p} = kx, \quad (2.4.9)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{x}. \quad (2.4.10)$$

Из (2.4.10) следует выражение для импульса: $p = m\dot{x}$, подстановка которого в уравнение (2.4.9) приводит к уравнению Ньютона:

$$m\ddot{x} = -kx. \quad (2.4.11)$$

Таким образом, решение задачи о гармоническом осцилляторе в рамках формализма Гамильтона, как и в случае формализма Лагранжа, совпадает с результатами механики Ньютона.

Пример 2. Еще один иллюстративный пример — построение функции Гамильтона для частицы в сферической системе координат. Сферическая система координат характеризуется тремя величинами: расстояние до координатного центра — r и два угла — φ и θ (рис. 2.8).

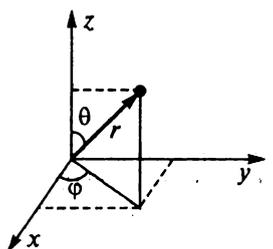


Рис. 2.8. Сферическая система координат

Связь r , φ и θ с компонентами декартовой системы координат задается соотношениями:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (2.4.12)$$

Исходя из соотношений (2.4.12), компоненты вектора скорости в декартовой системе координат могут быть выражены через соответствующие компоненты сферической системы координат:

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{r} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi - r \dot{\varphi} \sin \theta \sin \varphi \\ \dot{y} = \dot{r} \sin \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\varphi} \sin \theta \cos \varphi \\ \dot{z} = \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta \end{cases} \quad (2.4.13)$$

Запишем функцию Гамильтона в декартовой системе координат. При этом учтем, что кинетическая энергия частицы должна быть выражена через импульсы:

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (2.4.14)$$

где

$$\begin{aligned} p_x &= m\dot{x}, \\ p_y &= m\dot{y}, \\ p_z &= m\dot{z}. \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

Таким образом, функция Гамильтона для частицы в декартовой системе координат имеет вид:

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = T + U = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (2.4.16)$$

Осуществим преобразование функции (2.4.16) в сферическую систему координат. Для этого запишем кинетическую энергию как функцию координат (r, φ, θ) и соответствующих скоростей $(\dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta})$. Подставив соотношения (2.4.13) в выражение (2.4.14) и проведя тригонометрические преобразования, получим:

$$T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta). \quad (2.4.17)$$

Выразим кинетическую энергию T через импульсы в сферической системе координат. Для этого воспользуемся соотношением (2.4.4) и тем, что потенциальная энергия U не зависит от скоростей:

$$p_i = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.4.18)$$

Таким образом, получаем выражения для компонент импульса $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$ в сферической системе координат:

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad (2.4.19)$$

$$p_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, \quad (2.4.20)$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi} \sin^2 \theta. \quad (2.4.21)$$

Отметим, что компоненты импульса в сферической системе координат (2.4.19–2.4.21) имеют форму, существенно отличающуюся от формы импульсов в декартовой системе (2.4.15). С учетом (2.4.19 и 2.4.21) выражение для кинетической энергии приобретает вид:

$$T = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right), \quad (2.4.22)$$

а выражение для функции Гамильтона записывается как

$$H(p_r, p_\theta, p_\varphi, r, \varphi, \theta) = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + U(r, \varphi, \theta). \quad (2.4.23)$$

В механике Ньютона движение N частиц рассматривается в трехмерном пространстве с использованием векторов-сил. В механике Лагранжа оно

изображается траекторией в $3N$ -мерном пространстве обобщенных координат (табл. 2.5). При этом реализуется та траектория, которая соответствует минимуму действия. В механике Гамильтона – это траектория в $6N$ -мерном фазовом пространстве координат и импульсов (табл. 2.4).

С формально-математической точки зрения, уравнение Лагранжа (2.3.7) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка, в то время как уравнения Гамильтона (2.4.3) – дифференциальные уравнения первого порядка. Однако это не делает метод Гамильтона более простым. Переход от одного формализма к другому не означает переход от более трудного в математическом плане к более легкому методу. Формализмы Лагранжа и Гамильтона – это альтернативные подходы к решению задачи движения. Каждый из них по-своему раскрывает структуру механики и, в конечном итоге, картину природы.

Динамические переменные. В классической механике широко используется понятие динамической величины (переменной) – произвольной функции обобщенных импульсов, координат и времени. Примерами динамических величин являются координата, импульс, угловой момент и функция Гамильтона. Динамическую величину, не зависящую от времени, называют **интегралом движения**. Так, интегралами движения при определенных условиях (см. формулировку законов сохранения в табл. 2.3) являются компоненты импульса p_x, p_y, p_z , а также компоненты углового момента L_x, L_y, L_z и полная энергия E .

При описании динамических переменных широко используются так называемые скобки Пуассона. Рассмотрим некоторую динамическую переменную $A(q_i, p_i, t)$, описывающую систему с s степенями свободы. Вычислим для нее полную производную по времени (по правилу вычисления производной от сложной функции):

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right). \quad (2.4.24)$$

В силу уравнений Гамильтона (2.4.3) производные от координат и импульсов по времени (\dot{q}_i и \dot{p}_i) можно выразить через соответствующие производные от функции Гамильтона. Тогда выражение (2.4.24) приобретает вид:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right). \quad (2.4.25)$$

Выражение под знаком суммирования называют **скобкой Пуассона** и обозначают следующим образом:

$$\{H, A\} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right). \quad (2.4.26)$$

Таким образом, с учетом обозначения для скобки Пуассона (2.4.26) выражение (2.4.25) можно записать в компактной форме:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{H, A\}. \quad (2.4.27)$$

В общем случае двух динамических величин A и B выражение для скобки Пуассона имеет вид (для удобства часто используют детерминантную форму):

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^s \begin{vmatrix} \frac{\partial A}{\partial p_i} & \frac{\partial A}{\partial q_i} \\ \frac{\partial B}{\partial p_i} & \frac{\partial B}{\partial q_i} \end{vmatrix} \quad (2.4.28)$$

Свойства скобок Пуассона. Перечислим свойства скобок Пуассона. Каждое из них легко доказать, используя определение (2.4.28).

1. Если динамические переменные A и B в скобке Пуассона поменять местами, то скобка изменит знак на противоположенный:

$$\{A, B\} = -\{B, A\}. \quad (2.4.29)$$

2. Если одна из динамических переменных в скобках Пуассона является постоянной величиной, то соответствующая скобка равна нулю:

$$\{A, C\} = 0, \text{ если } C = \text{const}. \quad (2.4.30)$$

3. Если одна из динамических переменных в скобке Пуассона, например B , представляется суммой двух динамических переменных, $B = B_1 + B_2$, то вследствие линейности скобок Пуассона выполняется соотношение:

$$\{A, B_1 + B_2\} = \{A, B_1\} + \{A, B_2\}. \quad (2.4.31)$$

4. Если одна из динамических переменных в скобке Пуассона, например B , представляется произведением двух динамических переменных, $B = B_1 \cdot B_2$, то выполняется соотношение:

$$\{A, B_1 \cdot B_2\} = B_1 \{A, B_2\} + \{A, B_1\} B_2. \quad (2.4.32)$$

5. Между скобками Пуассона, полученными циклической перестановкой трех динамических переменных A , B и C , существует соотношение:

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0. \quad (2.4.33)$$

Соотношение (2.4.33) называется **тождеством Якоби**.

6. Если в качестве динамических переменных выступают обобщенные координаты и импульсы, то построенные на них скобки Пуассона равны:

$$\{q_k, q_l\} = 0, \quad \{p_k, p_l\} = 0, \quad \{p_k, q_l\} = \delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{если } k = l \\ 0, & \text{если } k \neq l, \end{cases} \quad (2.4.34)$$

где δ_{kl} называют символом Кронекера.

Скобки Пуассона, построенные на координатах и импульсах, называются **фундаментальными**.

7. Если в качестве динамической переменной выступает функция Гамильтона, $A = H$, то для консервативной системы из выражения (2.4.27) следует:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \quad \frac{dH}{dt} = \{H, H\} = 0, \quad (2.4.35)$$

Это означает, что функция Гамильтона является постоянной величиной, $H = \text{const}$.

8. Уравнения Гамильтона, записанные через скобки Пуассона, приобретают симметричный вид:

$$\dot{q}_i = \{q_i, H\}, \quad \dot{p}_i = \{p_i, H\}. \quad (2.4.36)$$

Скобки Пуассона не упрощают решения уравнений движения, однако оказалось, что именно они приводят к математическому аппарату, который используется для формулировки основных положений квантовой механики.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какой физический смысл имеет функция Гамильтона? Запишите выражение для функции Гамильтона: а) гармонического осциллятора, б) частицы в кулоновском поле.
2. Покажите, что при движении частицы в центральном поле сил ее момент импульса (угловой момент) сохраняется.
3. Покажите, что при движении частицы в центральном поле сил ее орбита остается плоской.
4. Покажите, что в классической механике движение возможно при условии, что полная энергия частицы больше, чем ее потенциальная энергия, $E > U$.
5. Используя теорему вириала, покажите, что одна атомная единица энергии равна удвоенному значению энергии атома водорода.
6. Какой физический смысл имеет действие? В каких единицах измеряется действие?
7. Сформулируйте принцип наименьшего действия. Какую роль играет этот принцип в классической механике?
8. Приведите определение скобок Пуассона и перечислите их свойства.
9. Приведите определение следующих понятий: число степеней свободы, обобщенные координаты, обобщенные скорости, обобщенные импульсы.
10. Сравните описание движения системы частиц: а) в формализме Гамильтона и в формализме Лагранжа; б) в векторной механике Ньютона и в формализме Гамильтона. Какой из этих подходов использует квантовая механика и почему?

ЗАДАЧИ

1. Запишите функцию Лагранжа и уравнение Лагранжа для свободно падающей материальной точки (сопротивлением воздуха можно пренебречь).
2. Запишите функцию Лагранжа и уравнения Лагранжа: а) для простого плоского маятника; б) для двойного плоского маятника.
3. Покажите, что если функция Лагранжа не зависит от времени явным образом, то полная энергия системы сохраняется.

4. Составьте выражение для полной энергии и на его основе получите траекторию движения, если функция Лагранжа имеет вид $L = \dot{x}^2 - \frac{1}{x^2}$ и известны начальные условия: $x_0 = 1$ и $\dot{x}_0 = 0$.
5. Покажите, что если функция Лагранжа не содержит явным образом координату q_k (такая координата называется циклической), то сопряженный ей импульс p_k сохраняется.
6. Составьте выражение для импульса и на его основе получите траекторию движения, если функция Лагранжа имеет вид $L = \frac{t^2 \dot{x}^2}{2}$ и известны начальные условия: $t = 1$ и $\dot{x}_0 = 1$.

7. Запишите уравнение Лагранжа, если функция Лагранжа имеет вид:

а) $L = \frac{t \dot{q}^2}{2}$;

б) $L = \frac{(1+q^2) \dot{q}^2}{2} - \frac{q^2}{2}$.

8. Какой порядок имеет величина действия S :

- а) для движения шарика на плоскости ($m = 0,001$ кг, $v = 0,01$ м/с, $l = 0,1$ м);
- б) для движения молекулы в сосуде с вакуумом ($m = 1,0 \cdot 10^{-25}$ кг, $v = 1,0 \cdot 10^3$ м/с, $l = 0,1$ м);
- в) для движения электрона в атоме ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $v = 3,0 \cdot 10^6$ м/с, $l = 1,0 \cdot 10^{-10}$ м)?

9. Запишите функцию Гамильтона, если известна функция Лагранжа:

$$L = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) - U(r, \theta, \phi).$$

10. Запишите уравнения Гамильтона, если известна функция Гамильтона:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta} + U(r, \theta, \phi).$$

11. Запишите выражение для компонент момента импульса (углового момента) L_x, L_y, L_z
12. Запишите выражение для z -компоненты момента импульса L_z (в полярных координатах r и ϕ). Покажите, что выполняется соотношение

$$L_z = p_\phi,$$

где p_ϕ — импульс, сопряженный координате ϕ .

13. Запишите выражение для функции Гамильтона частицы, движущейся в центральном поле сил (в полярных координатах r и ϕ).
14. Запишите выражение для эффективного потенциала: а) кулоновского притяжения двух частиц; б) кулоновского отталкивания двух частиц. Получите выражение для минимального значения эффективного потенциала в случае кулоновского притяжения двух частиц.

15. Изобразите графическую зависимость эффективного потенциала от расстояния между частицами в случае: а) кулоновского притяжения двух частиц; б) кулоновского отталкивания двух частиц. Охарактеризуйте особенности этих графиков.
16. Докажите следующие свойства скобок Пуассона:
- а) $\{A, B_1+B_2\} = \{A, B_1\} + \{A, B_2\}$;
 б) $\{A, B_1 \cdot B_2\} = B_1 \cdot \{A, B_2\} + \{A, B_1\} \cdot B_2$.
17. Вычислите скобки Пуассона от следующих координат и импульсов: $\{x, y\}$, $\{p_x, p_y\}$, $\{x, p_x\}$, $\{y, p_x\}$. Результаты обобщите.
18. Вычислите скобки Пуассона от двух компонент момента импульса (углового момента):

$$\{L_x, L_y\}, \{L_y, L_z\}, \{L_z, L_x\}.$$

19. Покажите, что выполняются следующие соотношения:

$$\{L_x, L^2\} = 0, \{L_y, L^2\} = 0 \text{ и } \{L_z, L^2\} = 0, \text{ где } L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

20. Вычислите скобки Пуассона: $\{L_x, p_x\}$, $\{L_x, p_y\}$, $\{L_x, p_z\}$, $\{L_x, x\}$, $\{L_x, y\}$, $\{L_x, z\}$. Результаты обобщите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. — М.: Наука, 1965.
2. Голдстейн Г. Классическая механика. — М.: Наука, 1975.
3. Цюлике К. Квантовая химия. Т. I — М.: Мир, 1976.
4. Ландау Л. Д. Сборник задач по теоретической физике. — Харьков, ОНТИ, 1936.

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА: КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ

Глава 3 представляет собой математическое введение в квантовую механику. Проблема состоит в том, что квантовая теория излагается на языке линейной алгебры и ее матричного представления. В связи с этим необходимо ввести соответствующий математический аппарат, после чего можно будет перейти к изложению основ квантовой механики. Для подробного знакомства с линейной алгеброй следует использовать дополнительную литературу.

Содержание

§ 3.1. Векторы и их свойства

Трехмерное векторное пространство. Скобочные обозначения Дирака. Многомерное векторное пространство. Функции как бесконечномерные векторы.

§ 3.2. Линейные операторы и их свойства

Операторы и их свойства. Примеры операторов. Сумма (разность) операторов. Линейные операторы. Произведение операторов. Обратный оператор. Коммутатор двух операторов. Эрмитовы операторы.

§ 3.3. Задача на собственные значения

Собственные функции и собственные значения. Невырожденные и вырожденные собственные значения. Кратность вырождения. Свойства собственных функций и собственных значений эрмитового оператора.

§ 3.4. Матричное представление линейного оператора

Матричные элементы оператора. Задача на собственные значения в матричном виде.

§ 3.1. ВЕКТОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

В главе 2 приведены примеры векторов в трехмерном пространстве, заданных тремя числами-компонентами (радиус-вектор частицы, вектор скорости, вектор импульса, вектор момента импульса и др.). Их определение связано с декартовой системой координат. Однако понятие вектора легко обобщить на случай любой системы координат, а также на случай системы с любым числом степеней свободы.

Трехмерное векторное пространство. Как известно, вектор \vec{a} в трехмерном пространстве однозначно определяется тремя числами a_1 , a_2 , a_3 , которые называют компонентами (или проекциями) вектора на три неэквива-

лентных направления в пространстве. Расположим эти компоненты в столбец, и будем воспринимать вектор как матрицу-столбец

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}. \quad (3.1.1)$$

Сумма двух векторов \vec{a} и \vec{b} представляет собой вектор, компоненты которого равны сумме соответствующих компонент $a_i + b_i$, $i = 1, 2, 3$, а именно:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{a} + \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \\ a_2 + b_2 \\ a_3 + b_3 \end{pmatrix}. \quad (3.1.2)$$

При умножении вектора \vec{a} на некоторый множитель λ каждая его компонента умножается на множитель λ :

$$\lambda \vec{a} = \vec{a} \lambda = \begin{pmatrix} \lambda a_1 \\ \lambda a_2 \\ \lambda a_3 \end{pmatrix}. \quad (3.1.3)$$

Скалярное произведение двух векторов \vec{a} и \vec{b} , компоненты которых являются действительными числами, равно сумме произведений соответствующих компонент векторов $a_i \cdot b_i$, $i = 1, 2, 3$. В матричных обозначениях левый вектор \vec{a} в скалярном произведении записывается как матрица-строка

$$\vec{a} = (a_1 \quad a_2 \quad a_3), \quad (3.1.4)$$

а правый — как матрица-столбец:

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}. \quad (3.1.5)$$

При этом скалярное произведение двух векторов \vec{a} и \vec{b} соответствует известному матричному правилу: *строка умножается на столбец*, т. е.

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = (a_1 \quad a_2 \quad a_3) \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3. \quad (3.1.6)$$

Длина вектора \vec{a} определяется аналогично (3.1.6) как квадратный корень из скалярного произведения вектора на самого себя:

$$|\vec{a}| = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}}, \quad \vec{a} \cdot \vec{a} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2. \quad (3.1.7)$$

В общем случае компонентами вектора \vec{a} могут быть комплексные числа, тогда для правильного вычисления длины необходимо взять операцию комплексного сопряжения:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + a_3^* a_3. \quad (3.1.8)$$

Пример. Предположим, что вектор \vec{a} на плоскости имеет следующие координаты:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix},$$

где вторая компонента i – мнимая единица, $i^2 = -1$. Тогда скалярное произведение $\vec{a} \cdot \vec{a}$ вычисляется следующим образом:

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = (1 \quad -i) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = 1 \cdot 1 + (-i) \cdot i = 1 + 1 = 2$$

и, следовательно, длина вектора $|\vec{a}|$ равна $\sqrt{2}$.

Общее выражение для скалярного произведения векторов с комплексными компонентами имеет следующий вид:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + a_3^* b_3. \quad (3.1.9)$$

Скобки Дирака. При работе с векторами в квантовой механике широко используются скобочные обозначения П. Дирака. Математические выражения, записанные в скобках Дирака, компактны и легко запоминаются. Для названия скобок Дирак предложил использовать слоги английского слова *bracket* (бра-кет – скобка).

Если компоненты вектора \vec{a} являются комплексными числами, то компоненты комплексно сопряженного вектора \vec{a}^* можно расплоджить в строку и изображать их как матрицу-строку и обозначать с помощью символа «бра» $\langle |$:

$$\text{Бра-вектор: } \vec{a}^* = \langle a | = (a_1^*, a_2^*, a_3^*). \quad (3.1.10)$$

Векторы-столбцы Дирак предложил называть «кет»-векторами и обозначать скобкой $| \rangle$:

$$\text{Кет-вектор: } \vec{a} \equiv | a \rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}. \quad (3.1.11)$$

Дирак вспоминал: «Когда какое-то новое понятие становится важным, мне нравится вводить для него новое имя... Для состояний я ввел название кет-вектор».

Скалярное произведение двух векторов \vec{a} и \vec{b} с соответствующими компонентами (a_1, a_2, a_3) и (b_1, b_2, b_3) определяется скобкой $\langle a | \cdot | b \rangle$ или $\langle a | b \rangle$:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \langle a | \cdot | b \rangle = \langle a | b \rangle = (a_1^* \quad a_2^* \quad a_3^*) \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + a_3^* b_3. \quad (3.1.12)$$

$$\langle a | b \rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + a_3^* b_3$$

Важнейшим понятием линейной алгебры является понятие **базиса**: В трехмерном пространстве единичные векторы (или орты) \bar{e}_1 , \bar{e}_2 и \bar{e}_3 образуют так называемый **ортонормированный базис**. Это означает, во-первых, что их длины равны единице (векторы нормированы):

$$\bar{e}_1 \cdot \bar{e}_1 = \bar{e}_2 \cdot \bar{e}_2 = \bar{e}_3 \cdot \bar{e}_3 = 1, \quad (3.1.13)$$

и, кроме того, векторы расположены под углом 90° друг относительно друга (векторы ортогональны):

$$\bar{e}_1 \cdot \bar{e}_2 = \bar{e}_2 \cdot \bar{e}_3 = \bar{e}_3 \cdot \bar{e}_1 = 0. \quad (3.1.14)$$

При этом предполагается, что любой вектор в трехмерном пространстве может быть представлен в виде **разложения по базисным векторам**. Например, для вектора \bar{a} с компонентами (a_1, a_2, a_3) в базисе $(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$ можно записать:

$$\bar{a} = a_1 \bar{e}_1 + a_2 \bar{e}_2 + a_3 \bar{e}_3. \quad (3.1.15)$$

Рассмотрим такое разложение в терминах скобок Дирака. Вектор $|a\rangle$ разложим по базисному набору:

$$\bar{e}_1 \equiv |e_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{e}_2 \equiv |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{e}_3 \equiv |e_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

С учетом (3.1.3), получим

$$|a\rangle = |e_1\rangle a_1 + |e_2\rangle a_2 + |e_3\rangle a_3. \quad (3.1.16)$$

Условия нормировки и ортогональности базисных векторов можно записать, используя скобки Дирака (ср. с 3.1.13 и 3.1.14):

$$\langle e_1 | e_1 \rangle = \langle e_2 | e_2 \rangle = \langle e_3 | e_3 \rangle = 1, \quad (3.1.17)$$

$$\langle e_1 | e_2 \rangle = \langle e_2 | e_3 \rangle = \langle e_1 | e_3 \rangle = 0. \quad (3.1.18)$$

Линейное многомерное векторное пространство. Вектором $|a\rangle$ в n -мерном пространстве называют упорядоченную совокупность n действительных или комплексных чисел (компонент) $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$:

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix}. \quad (3.1.19)$$

Множество всех таких кет-векторов образует **n -мерное векторное пространство L** . Пространство L является конечномерным, его размерность n равна числу компонент вектора $|a\rangle$. Множество всех бра-векторов

$$\langle a| = (a_1^* \ a_2^* \ \dots \ a_n^*) \quad (3.1.20)$$

образуют сопряженное с L линейное конечномерное пространство L^* .

Свойства n -мерных векторов. Перечислим свойства векторов в n -мерном линейном пространстве L .

1. Сложение двух векторов (например, кет-векторов)

$$|a\rangle + |b\rangle = \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \\ a_2 + b_2 \\ \dots \\ a_n + b_n \end{pmatrix}. \quad (3.1.21)$$

2. Умножение кет-вектора на скалярный множитель λ

$$\lambda \cdot |a\rangle = |\lambda \cdot a\rangle = \begin{pmatrix} \lambda a_1 \\ \lambda a_2 \\ \dots \\ \lambda a_n \end{pmatrix}. \quad (3.1.22)$$

3. Умножение бра-вектора на скалярный множитель λ

$$\lambda^* \cdot \langle a| = \langle \lambda a| = \langle \lambda^* a_1^*, \lambda^* a_2^*, \dots, \lambda^* a_n^*|. \quad (3.1.23)$$

4. Скалярное произведение бра- и кет-векторов

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^n a_i^* \cdot b_i. \quad (3.1.24)$$

5. Свойство линейности векторов

$$\langle a + b|c\rangle = \langle a|c\rangle + \langle b|c\rangle. \quad (3.1.25)$$

6. Умножение скалярного произведения на скалярный множитель λ

$$\begin{aligned} \langle \lambda a|b\rangle &= \lambda^* \langle a|b\rangle, \\ \langle a|\lambda b\rangle &= \lambda \langle a|b\rangle. \end{aligned} \quad (3.1.26)$$

7. Правило комплексного сопряжения скалярного произведения

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*. \quad (3.1.27)$$

Введем соответствующие базисные векторы n -мерного пространства:

$$|e_1\rangle, |e_2\rangle, |e_3\rangle, \dots, |e_n\rangle. \quad (3.1.28)$$

Векторы (3.1.28) ортонормированы, что означает

$$\langle e_i|e_j\rangle = 1, \text{ если } i = j \quad (3.1.29)$$

и

$$\langle e_i|e_j\rangle = 0, \text{ если } i \neq j. \quad (3.1.30)$$

С помощью так называемого δ -символа **Кронекера** условия ортонормировки (3.1.29) и (3.1.30) можно записать в более компактной форме:

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (3.1.31)$$

где δ_{ij} принимает два значения 1 и 0:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j, \\ 0, & \text{если } i \neq j. \end{cases} \quad (3.1.32)$$

Любой n -вектор $|a\rangle$ можно разложить по заданному набору базисных векторов $|e_i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, n$

$$|a\rangle = a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \dots + a_n|e_n\rangle \quad (3.1.33)$$

или

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n a_i \cdot |e_i\rangle. \quad (3.1.34)$$

Отметим, что поскольку коэффициенты разложения a_i являются скалярными (вещественными или комплексными числами), то порядок сомножителей в (3.1.34) можно изменить:

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \cdot a_i. \quad (3.1.35)$$

Выражения типа (3.1.33) – (3.1.35) часто называют **линейными комбинациями** (алгебраическими суммами). Например, формулу (3.1.35) можно прочесть так: «вектор $|a\rangle$ представляет собой линейную комбинацию базисных векторов $|e_i\rangle$ ».

Важнейшим свойством базиса является **линейная независимость**. Набор из n векторов называется линейно независимым, если ни один из векторов этого набора нельзя выразить через линейную комбинацию остальных $(n-1)$ векторов. Линейная независимость по отношению к базису (3.1.28) означает, что для произвольного вектора $|e_k\rangle$ из данного набора при любых коэффициентах x_i выполняется условие:

$$|e_k\rangle \neq |e_1\rangle x_1 + |e_2\rangle x_2 + \dots + |e_n\rangle x_n. \quad (3.1.36)$$

Получим выражение для коэффициентов разложения a_i в ортонормированном базисе $|e_i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, n$. Для этого умножим вектор $|a\rangle$ слева на базисный бра-вектор $\langle e_k|$, получим

$$\langle e_k| \cdot |a\rangle = \langle e_k|a\rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_k|e_i\rangle a_i = \langle e_k|e_1\rangle a_1 + \langle e_k|e_2\rangle a_2 + \dots + \langle e_k|e_n\rangle a_n. \quad (3.1.37)$$

Следовательно, вычисление $\langle e_k|a\rangle$ сводится к вычислению скалярных произведений между базисными функциями $\langle e_k|e_i\rangle$. А поскольку базис ортонормирован, то выполняется условие

$$\langle e_k|e_i\rangle = \delta_{ki}. \quad (3.1.38)$$

В результате только один из векторов $|e_i\rangle$ суммы в (3.1.37) совпадает с $|e_k\rangle$ ($i = k$). Окончательно получаем:

$$\langle e_k | a \rangle = \sum_{i=1}^n \delta_{ki} a_i = a_k. \quad (3.1.39)$$

Число $\langle e_k | a \rangle$ называют коэффициентом Фурье вектора $|a\rangle$. С использованием коэффициентов Фурье разложение вектора $|a\rangle$ по базисным векторам $|e_i\rangle$ можно записать в виде:

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | a \rangle. \quad (3.1.40)$$

Норма вектора $|a\rangle$ является характеристикой его длины и вычисляется как скалярное произведение векторов $\langle a |$ и $|a\rangle$:

$$\langle a | a \rangle = N. \quad (3.1.41)$$

Часто требуется, чтобы значение N было равно единице. Для этой цели используют процедуру нормировки вектора. Легко доказать, что если $N \neq 1$, то новый вектор $|\bar{a}\rangle$

$$|\bar{a}\rangle = \frac{|a\rangle}{\sqrt{N}}, \quad (3.1.42)$$

будет нормирован на единицу

$$\langle \bar{a} | \bar{a} \rangle = \frac{\langle a | a \rangle}{\sqrt{N} \sqrt{N}} = \frac{N}{N} = 1. \quad (3.1.43)$$

Формально дираковские обозначения могут быть использованы и для манипуляций с функциями. При этом нужно отметить, что между векторами и функциями существует глубокая аналогия.

Функции как бесконечномерные вектора. Множество функций также можно интерпретировать как векторное (функциональное) пространство. Число измерений этого пространства бесконечно велико.

Рассмотрим простейший случай — функцию одной переменной $\varphi(x)$, которая задана в интервале $[a, b]$. Разобьем этот интервал на n частей длиной

$$h = \frac{b-a}{n}. \quad \text{Значения аргумента } x \text{ при таком разбиении}$$

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n \quad (3.1.44)$$

можно использовать для задания функции $\varphi(x)$ на отрезке $[a, b]$.

$$\varphi(x_1), \varphi(x_2), \varphi(x_3), \dots, \varphi(x_n). \quad (3.1.45)$$

Всю эту совокупность значений функции $\varphi(x)$, т.е. чисел (3.1.45), можно изобразить как вектор-столбец (кет-вектор):

$$|\varphi(x)\rangle \equiv \begin{pmatrix} \varphi(x_1) \\ \varphi(x_2) \\ \vdots \\ \varphi(x_n) \end{pmatrix}. \quad (3.1.46)$$

Такой вектор дает приближенное представление о функции $\varphi(x)$. Переходя к пределу $n \rightarrow \infty$, получаем точное описание данной функции как вектора в бесконечномерном (функциональном) пространстве. Соответствующие обобщения могут быть получены для всех важнейших понятий векторного пространства.

Свойства векторов в функциональном пространстве. Перечислим свойства векторов в функциональном пространстве:

1. Сумма двух функций

$$|\varphi(x)\rangle + |f(x)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} (\varphi(x_i) + f(x_i)). \quad (3.1.47)$$

2. Умножение на скалярный множитель λ

$$\lambda |\varphi(x)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda \varphi(x_i). \quad (3.1.48)$$

3. Скалярное произведение двух функций $\langle f |$ и $|\varphi\rangle$

$$\langle f | \varphi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} f^*(x_i) \varphi(x_i) = \int_a^b f^*(x) \varphi(x) dx. \quad (3.1.49)$$

В выражениях (3.1.47) — (3.1.49) предполагается, что функции определены и непрерывны на интервале $[a, b]$. Если $\langle f | \varphi \rangle = 0$, то говорят, что функции $f(x)$ и $\varphi(x)$ ортогональны. Условие нормировки функции, например, $\varphi(x)$ записывается в виде

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi^*(x_i) \varphi(x_i) = \int_a^b \varphi^*(x) \varphi(x) dx = 1. \quad (3.1.50)$$

Введем базисный набор ортонормированных функций:

$$|\phi_1(x)\rangle, |\phi_2(x)\rangle, \dots, |\phi_n(x)\rangle. \quad (3.1.51)$$

Условие их ортонормировки запишем с помощью символа Кронекера:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j \\ 0, & \text{если } i \neq j \end{cases} \quad (3.1.52)$$

Произвольная функция $|\psi(x)\rangle$ может быть разложена по базисным функциям:

$$|\psi(x)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\phi_i(x)\rangle c_i. \quad (3.1.53)$$

Коэффициенты разложения c_i определяются формулой, аналогичной (3.1.39):

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle = \int_a^b \phi_i^*(x) \psi(x) dx. \quad (3.1.54)$$

Таким образом, бесконечный набор коэффициентов c_i дает дискретное представление вектора $|\psi\rangle$, в то время как собственно функция $\psi(x)$ дает

непрерывное представление того же вектора. Коэффициенты разложения c_i , как и в случае конечномерного пространства, называют коэффициентами Фурье.

§ 3.2. ЛИНЕЙНЫЕ ОПЕРАТОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Преобразование векторов друг в друга в линейном пространстве L осуществляется с помощью линейного оператора. **Оператором \hat{A}** называется математическая операция, согласно которой каждому вектору $|a\rangle$ из пространства L ставится в соответствие новый вектор $|b\rangle$ из того же пространства:

$$|a\rangle \xrightarrow{\hat{A}} |b\rangle. \quad (3.2.1)$$

Это линейное отображение записывают в виде:

$$\hat{A}|a\rangle = |b\rangle. \quad (3.2.2)$$

Приведем примеры некоторых операторов.

1. Нулевой оператор \hat{O} переводит все векторы в нуль (уничтожает векторы):

$$\hat{O}|a\rangle = 0. \quad (3.2.3)$$

2. Единичный оператор \hat{I} умножает все векторы на единицу (не изменяет векторы):

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle. \quad (3.2.4)$$

3. Скалярный оператор $\hat{\lambda}$ умножает каждый вектор на множитель λ (растягивает каждый вектор в λ раз):

$$\hat{\lambda}|a\rangle = \lambda|a\rangle. \quad (3.2.5)$$

Оператор называется **линейным**, если выполняется соотношение

$$\hat{A}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\hat{A}|\psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\psi_2\rangle, \quad (3.2.6)$$

где c_1 и c_2 – некоторые числовые коэффициенты. Операторы дифференцирования и интегрирования, а также скалярный оператор являются линейными. Нелинейными являются операторы возведения в степень и извлечения корня.

Сумма (или разность) линейных операторов

$$\hat{C} = \hat{A} \pm \hat{B} \quad (3.2.7)$$

определяется действием \hat{C} на произвольную функцию (вектор) $|\Psi\rangle$:

$$\hat{C}|\Psi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle \pm \hat{B}|\Psi\rangle. \quad (3.2.8)$$

Сумма линейных операторов обладает свойствами **коммутативности**

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}, \quad (3.2.9)$$

и **ассоциативности**

$$\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C}. \quad (3.2.10)$$

Произведение двух операторов записывается в виде

$$\hat{D} = \hat{A} \cdot \hat{B} \quad (3.2.11)$$

и определяется действием оператора \hat{D} на произвольный вектор $|\Psi\rangle$:

$$\hat{D}|\psi\rangle = \hat{A} \cdot \hat{B}|\psi\rangle. \quad (3.2.12)$$

Действие оператора \hat{D} на вектор $|\psi\rangle$ также можно представить в виде двух последовательно проведенных операций над векторами. Сначала оператор \hat{B} действует на $|\psi\rangle$, что порождает некоторый новый вектор, например $|X\rangle$

$$|X\rangle = \hat{B}|\psi\rangle, \quad (3.2.13)$$

а затем оператор \hat{A} действует на вектор $|X\rangle$:

$$\hat{D}|\psi\rangle = \hat{A} \cdot \hat{B}|\psi\rangle = \hat{A}|X\rangle,$$

т.е.

$$(\hat{A} \cdot \hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle). \quad (3.2.14)$$

Произведение линейных операторов обладает свойством **ассоциативности**:

$$\hat{A}\hat{B}\hat{C} = \hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \quad (3.2.15)$$

и **дистрибутивности**:

$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}. \quad (3.2.16)$$

Однако **свойство коммутативности** для произведения операторов в общем случае не выполняется:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}. \quad (3.2.17)$$

В тех случаях, когда имеет место неравенство (3.2.17), говорят, что два линейных оператора \hat{A} и \hat{B} не коммутируют.

Введем также **коммутатор** двух операторов \hat{A} и \hat{B} :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (3.2.18)$$

Если коммутатор равен нулю, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют. Если $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, операторы \hat{A} и \hat{B} не коммутируют.

Перечислим свойства коммутаторов:

$$1. \quad [\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]. \quad (3.2.19)$$

$$2. \quad [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]. \quad (3.2.20)$$

$$3. \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}. \quad (3.2.21)$$

$$4. \quad [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = 0. \quad (3.2.22)$$

Аналогичными свойствами обладают скобки Пуассона (см. главу 2).

Отметим, что известные математические действия — умножение на число, возведение в степень, извлечение корня и др. — также могут быть интерпретированы как операторы, которые действуют на числа. В функциональном пространстве важными примерами операторов являются операторы дифференцирования и интегрирования. Эти операторы действуют на функции.

Пример 1. Многие пары операторов обладают свойством коммутативности. Например, операции извлечения кубического корня и возведения в квадрат вещественного числа x коммутативны:

$$(\sqrt[3]{x})^2 = \sqrt[3]{x^2} = x^{\frac{2}{3}}.$$

Заметим, что ни извлечение корня, ни возведение в степень не являются линейными операторами в смысле (3.2.6):

$$\sqrt[3]{x+y} \neq \sqrt[3]{x} + \sqrt[3]{y},$$

$$(x+y)^2 \neq x^2 + y^2.$$

Пример 2. Скалярный оператор $\hat{A} = \hat{x}$ (оператор умножения на число x) и оператор дифференцирования $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ являются линейными, однако они не коммутируют. Действие оператора \hat{x} на произвольную функцию $\psi = \psi(x)$ сводится к умножению ее на число x

$$\hat{x}\psi = x\psi,$$

а действие оператора $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ на функцию ψ — к вычислению производной от ψ по x

$$\hat{B}\psi = \frac{d}{dx}\psi = \frac{d\psi}{dx}.$$

Подеиствуем оператором $\hat{A}\hat{B}$ на функцию ψ :

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{x}\frac{d}{dx}\psi = \hat{x}\frac{d\psi}{dx} = x\frac{d\psi}{dx}.$$

Далее подеиствуем оператором $\hat{B}\hat{A}$ на ту же функцию ψ :

$$(\hat{B}\hat{A})\psi = \left(\frac{d}{dx} \cdot \hat{x}\right)\psi = \frac{d}{dx}(\hat{x}\psi) = \frac{d}{dx}(x\psi) = \frac{dx}{dx}\psi + x\frac{d\psi}{dx} = \psi + x\frac{d\psi}{dx}.$$

Вычислим разность полученных выражений:

$$(\hat{A}\hat{B})\psi - (\hat{B}\hat{A})\psi = x \frac{d\psi}{dx} - \psi - x \frac{d\psi}{dx} = -\psi.$$

Легко видеть, что в данном случае $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$, а именно:

$$\left[x, \frac{d}{dx}\right] = x \cdot \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \cdot x = -1,$$

или в соответствии с (3.2.19)

$$\left[\frac{d}{dx}, x\right] = \frac{d}{dx} \cdot x - x \cdot \frac{d}{dx} = +1.$$

Оператор, обратный к \hat{A} , будем обозначать как \hat{A}^{-1} . **Обратный оператор** \hat{A}^{-1} определен так, что из выражения

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\varphi\rangle \quad (3.2.23)$$

можно найти $|\Psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \hat{A}^{-1}|\varphi\rangle. \quad (3.2.24)$$

Если оператор \hat{A} переводит функцию (или вектор) $|\psi\rangle$ в функцию $|\varphi\rangle$, то обратный оператор \hat{A}^{-1} осуществляет обратное действие — переводит $|\varphi\rangle$ в $|\psi\rangle$. Подчеркнем, что не для любого оператора \hat{A} существует обратный \hat{A}^{-1} . Приведем пары взаимно обратных операторов:

умножение на число — деление на число;
 дифференцирование — интегрирование;
 возведение в степень — извлечение корня.

Оператор умножения на нуль не имеет обратного, поскольку из равенства $\hat{0} \cdot x = 0 \cdot x = 0$ нельзя найти x .

Обратный оператор удовлетворяет тождествам:

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}, \quad (3.2.25)$$

где \hat{I} — единичный оператор (3.2.4).

Оператор \hat{A} называется **эрмитовым**, или **самосопряженным**, если для двух интегрируемых функций $\varphi(x)$ и $\psi(x)$ (или соответствующих векторов) выполняется соотношение:

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^*. \quad (3.2.26)$$

В интегральной форме последнее утверждение имеет вид:

$$\int \varphi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx = \left(\int \varphi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx \right)^* = \int \varphi(x) \hat{A}^* \psi^*(x) dx. \quad (3.2.27)$$

Приведем примеры эрмитовых операторов, которые играют важную роль в квантовой механике:

$$\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \text{ где } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{U}(r) = \frac{e}{r}$$

Здесь \hbar , m и e – постоянная Планка, масса и заряд электрона соответственно.

§ 3.3. ЗАДАЧА НА СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

Задачей на собственные значения называют операторное уравнение вида:

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle, \quad (3.3.1)$$

где \hat{A} – линейный оператор, $|\psi_n\rangle$ – так называемые **собственные функции** (или собственные векторы), a_n – **собственные значения** или **собственные числа** оператора. Решить задачу на собственные значения означает найти такой набор функций ψ_n , которые «растягиваются» в a раз (умножаются на число a) под действием данного оператора \hat{A} . Неизвестными в задаче являются как собственные функции $|\psi_n\rangle$, так и собственные значения a_n .

Иногда случается так, что k собственных значений оказываются одинаковыми. В таких случаях говорят, что имеет место **вырождение**:

$$a_1 = a_2 = \dots = a_k = a. \quad (3.3.2)$$

При этом собственное значение, а также соответствующие ему собственные функции называют **k -кратно вырожденными**. Случаи вырождения являются принципиально важными, поскольку связаны с целым рядом физических и структурных обстоятельств, с которыми приходится иметь дело химику.

Приведем несколько важных теорем, в которых отражены свойства задачи на собственные значения.

Теорема 1. Если оператор \hat{A} эрмитов, то все его собственные значения действительные числа.

Доказательство. Запишем выражение для задачи на собственные значения в форме (3.3.1):

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle.$$

Умножим это уравнение слева на $\langle \psi_n |$, получим:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | a_n | \psi_n \rangle = a_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle.$$

Затем проведем операцию комплексного сопряжения:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle^* = a_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle^*.$$

Вычислим разность двух последних выражений:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle^* = a_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle - a_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle^*.$$

Поскольку оператор \hat{A} эрмитов, выполняется соотношение

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle^*,$$

а из условия комплексного сопряжения (3.1.27) следует, что

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \psi_n \rangle^*,$$

в связи с этим окончательно получаем

$$0 = (a_n - a_n^*) \langle \psi_n | \psi_n \rangle.$$

Откуда следует, что

$$a_n = a_n^*.$$

Теорема 2. Если оператор \hat{A} эрмитов, а собственные значения a_n и a_m различны, то соответствующие собственные функции (векторы) взаимно ортогональны, т.е.

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0.$$

Доказательство. Запишем уравнения (3.3.1) для собственных значений a_n и a_m :

$$\hat{A} | \psi_n \rangle = a_n | \psi_n \rangle,$$

$$\hat{A} | \psi_m \rangle = a_m | \psi_m \rangle.$$

Умножим первое уравнение слева на собственную функцию $\langle \psi_m |$, а второе — на функцию $\langle \psi_n |$, получим:

$$\langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle = a_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle,$$

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = a_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle.$$

Проведем операцию комплексного сопряжения над первым уравнением:

$$\langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle^* = a_n^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle^*.$$

Оператор \hat{A} эрмитов, его собственные значения — действительные числа (Теорема 1), поэтому $a_n^* = a_n$. С учетом свойства комплексного сопряжения скалярного произведения (3.1.27), последнее выражение можно переписать в виде

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = a_n \langle \psi_n | \psi_m \rangle.$$

Вычислим разность скалярных произведений

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle - \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = (a_n - a_m) \langle \psi_n | \psi_m \rangle.$$

Левая часть полученного выражения равна нулю:

$$0 = (a_n - a_m) \langle \psi_m | \psi_n \rangle.$$

А так как собственные значения a_n и a_m различны, получаем ортогональность соответствующих им собственных функций:

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0.$$

Теоремы 3, 4 и 6 приведем без доказательства.

Теорема 3. Система собственных функций (векторов) $|\psi_i\rangle$ эрмитова оператора полна. Это означает, что любую функцию $|\phi\rangle$, принадлежащую тому же пространству, что и набор собственных функций оператора $\{|\psi_i\rangle\}$, можно представить в виде суммы

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle, \quad (3.3.3)$$

где c_i – некоторые числа, определяемые как **коэффициенты Фурье**:

$$c_i = \langle \phi | \psi_i \rangle. \quad (3.3.4)$$

Теорема 4. Если несколько собственных функций (векторов) принадлежит одинаковым собственным значениям (случай вырождения), то любая их линейная комбинация является решением той же задачи на собственное значение с тем же собственным значением.

Например, в случае двукратного вырождения:

Собственная функция	Собственное значение
$ \psi_1\rangle$	a
$ \psi_2\rangle$	a
$ \Phi\rangle = c_1 \psi_1\rangle + c_2 \psi_2\rangle$	a

Теорема 5. Если система собственных функций (векторов) оператора \hat{A} является в то же время и системой собственных функций оператора \hat{B} , то операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют.

Доказательство. Предположим, что имеется некоторая произвольная функция $|\Phi\rangle$, которая принадлежит тому же пространству, что и собственные функции операторов \hat{A} и \hat{B} . Поскольку система собственных функ-

ций операторов \hat{A} и \hat{B} полна (Теорема 3), то эту функцию можно представить как линейную комбинацию собственных функций $\{|\psi_i\rangle\}$:

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle,$$

где c_i - соответствующие коэффициенты Фурье (3.3.4). Подействуем коммутатором на эту функцию, получим

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\phi\rangle = [\hat{A}, \hat{B}]\sum_i c_i |\psi_i\rangle = \sum_i c_i (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) |\psi_i\rangle.$$

Поскольку все функции $|\psi_i\rangle$ являются собственными и для \hat{A} и для \hat{B} , то

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = a_i |\psi_i\rangle$$

и

$$\hat{B}|\psi_i\rangle = b_i |\psi_i\rangle$$

(a_i и b_i — соответствующие собственные значения). С учетом этого имеем

$$\sum_i c_i (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) |\psi_i\rangle = \sum_i c_i (\hat{A}b_i |\psi_i\rangle - \hat{B}a_i |\psi_i\rangle) = \sum_i c_i (a_i b_i - b_i a_i) |\psi_i\rangle = 0.$$

Поскольку a_i и b_i являются скалярными величинами, выражение в скобках равно нулю.

Таким образом, в том случае, когда системы собственных векторов обоих операторов совпадают, их коммутатор равен нулю:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

Теорема 6 (обратная). Если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то они имеют общую полную систему собственных функций.

§ 3.4. МАТРИЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ОПЕРАТОРА

В квантовой механике большое значение имеет матричное представление операторов. Луи де Бройль подчеркивал: «Наши определения устанавливают тесную связь между операторами и матрицами».

Пусть оператор \hat{A} переводит вектор $|a\rangle$ в вектор $|b\rangle$:

$$\hat{A}|a\rangle = |b\rangle. \quad (3.4.1)$$

Рассмотрим представление векторов $|a\rangle$ и $|b\rangle$ в виде разложения по некоторому ортонормированному базису $|e_i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, n$, где n — число базисных векторов:

$$|a\rangle = |e_1\rangle a_1 + |e_2\rangle a_2 + \dots + |e_n\rangle a_n, \quad (3.4.2)$$

$$|b\rangle = |e_1\rangle b_1 + |e_2\rangle b_2 + \dots + |e_n\rangle b_n. \quad (3.4.3)$$

В предыдущем параграфе мы убедились, что такое представление удобно, поскольку существенно облегчает понимание действий с векторами. Выясним теперь, как можно использовать ортонормированный базис $(|e_i\rangle, i = 1, 2, \dots, n)$ для представления операторов. Для этого перепишем уравнение (3.4.1) с учетом разложений (3.4.2) и (3.4.3):

$$\hat{A}(|e_1\rangle a_1 + |e_2\rangle a_2 + \dots + |e_n\rangle a_n) = |e_1\rangle b_1 + |e_2\rangle b_2 + \dots + |e_n\rangle b_n. \quad (3.4.4)$$

Из полученного выражения следует, что действие оператора \hat{A} на вектор $|a\rangle$ сводится к действию оператора \hat{A} на базисные векторы $|e_i\rangle$:

$$\hat{A}(|e_1\rangle a_1 + |e_2\rangle a_2 + \dots + |e_n\rangle a_n) = a_1 \hat{A}|e_1\rangle + a_2 \hat{A}|e_2\rangle + \dots + a_n \hat{A}|e_n\rangle. \quad (3.4.5)$$

Рассмотрим детально структуру оператора \hat{A} в базисе векторов $|e_i\rangle$. Умножим уравнение (3.4.4) слева на каждый из бра-векторов $\langle e_i|, i = 1, 2, \dots, n$. Так, умножая на $\langle e_1|$, получим:

$$\langle e_1| \hat{A}(|e_1\rangle a_1 + |e_2\rangle a_2 + \dots + |e_n\rangle a_n) = \langle e_1| (|e_1\rangle b_1 + |e_2\rangle b_2 + \dots + |e_n\rangle b_n). \quad (3.4.6)$$

Отметим, что коэффициенты разложения a_i и b_i являются скалярными величинами (числами) и, следовательно, в алгебраических выражениях их можно менять местами с векторами:

$$|e_k\rangle a_i = a_i |e_k\rangle, \quad (3.4.7)$$

$$|e_k\rangle b_i = b_i |e_k\rangle. \quad (3.4.8)$$

С учетом этого раскроем скобки в (3.4.6), получим

$$\langle e_1| \hat{A}|e_1\rangle a_1 + \langle e_1| \hat{A}|e_2\rangle a_2 + \dots + \langle e_1| \hat{A}|e_n\rangle a_n = b_1 \langle e_1|e_1\rangle + b_2 \langle e_1|e_2\rangle + \dots + b_n \langle e_1|e_n\rangle. \quad (3.4.9)$$

Выражение (3.4.9) можно записать в компактной форме, учитывая ортонормированность базиса (3.1.31):

$$\sum_{i=1}^n \langle e_1| \hat{A}|e_i\rangle a_i = \sum_{i=1}^n b_i \langle e_1|e_i\rangle = \sum_{i=1}^n b_i \delta_{1i} = b_1. \quad (3.4.10)$$

Умножая уравнение (3.4.4) слева на $\langle e_2|$, получим аналогично (3.4.10) выражение для коэффициента b_2 :

$$\sum_{i=1}^n \langle e_2| \hat{A}|e_i\rangle a_i = b_2. \quad (3.4.11)$$

Обобщая (3.4.10) и (3.4.11), можно записать выражение для коэффициента b_j :

$$\sum_{i=1}^n \langle e_j| \hat{A}|e_i\rangle a_i = b_j, \quad j = 1, \dots, n \quad (3.4.12)$$

Введем следующие обозначения:

$$A_{11} = \langle e_1 | A | e_1 \rangle, \quad A_{12} = \langle e_1 | A | e_2 \rangle, \quad \dots, \quad A_{1n} = \langle e_1 | A | e_n \rangle,$$

$$A_{22} = \langle e_2 | A | e_2 \rangle, \quad A_{23} = \langle e_2 | A | e_3 \rangle, \quad \dots, \quad A_{2n} = \langle e_2 | A | e_n \rangle,$$

.....

$$A_{nn} = \langle e_n | A | e_n \rangle.$$

или в общем виде

$$\langle e_j | A | e_i \rangle = A_{ji}. \quad (3.4.13)$$

Коэффициенты A_{ji} называют **матричными элементами оператора \hat{A}** в базисе векторов $|e_i\rangle$, причем A_{jj} – диагональные, а A_{ji} – недиагональные матричные элементы. С использованием введенных обозначений выражение (3.4.12) удобно переписать в виде:

$$\sum_{i=1}^n A_{ji} a_i = b_j, \quad j = 1, \dots, n. \quad (3.4.14)$$

Выражение (3.4.14) представляет собой систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} A_{11}a_1 + A_{12}a_2 + \dots + A_{1n}a_n = b_1 \\ A_{21}a_1 + A_{22}a_2 + \dots + A_{2n}a_n = b_2 \\ \dots \\ A_{n1}a_1 + A_{n2}a_2 + \dots + A_{nn}a_n = b_n. \end{cases} \quad (3.4.15)$$

Всю совокупность коэффициентов A_{ji} собирают в виде матрицы:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix}. \quad (3.4.16)$$

Таким образом, действие оператора \hat{A} на вектор (3.4.14) сводится к процедуре умножения матрицы на вектор в соответствии с известным правилом – *строка умножается на столбец*:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (3.4.17)$$

Заметим, что если оператор является эрмитовым (3.2.26), то между недиагональными матричными элементами оператора имеется связь:

$$A_{ij} = A_{ji}^*. \quad (3.4.18)$$

В том случае, когда матричные элементы эрмитова оператора – вещественные числа, матрица является симметричной:

$$A_{ij} = A_{ji}. \quad (3.4.19)$$

Заметим, что в квантовой механике молекул, как правило, приходится иметь дело с симметричными матрицами операторов физических величин.

Приведем в качестве примера матрицу, соответствующую единичному оператору \hat{I} . Исходим из того, что действие оператора \hat{I} на произвольный вектор $|a\rangle$ равно вектору $|a\rangle$:

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle. \quad (3.4.20)$$

Действие оператора \hat{I} на базисный вектор $|e_i\rangle$ определяется аналогичным образом:

$$\hat{I}|e_i\rangle = |e_i\rangle. \quad (3.4.21)$$

Тогда умножая (3.4.21) слева на произвольный базисный вектор $\langle e_j|$, получим выражения для матричных элементов единичного оператора:

$$I_{ji} = \langle e_j | \hat{I} | e_i \rangle = \langle e_j | e_i \rangle = \delta_{ji}, \quad (3.4.22)$$

т.е. соответствующая матрица имеет диагональный вид:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.4.23)$$

Матрицу (3.4.23) называют *единичной*.

В функциональных пространствах матрица оператора является бесконечномерной, и в базисе ортонормированных функций $|\varphi_i(x)\rangle$ матричные элементы вычисляются с использованием интеграла:

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^*(x) \hat{A} \varphi_j(x) dx. \quad (3.4.24)$$

Центральную проблему квантовой механики — задачу на собственные значения — также можно представить в матричном виде. Запишем такую задачу для оператора \hat{A} :

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \quad (3.4.25)$$

где λ — собственное значение (число), которое соответствует собственной функции $|\psi\rangle$.

Следуя описанной выше методике, рассмотрим представление собственной функции в виде разложения по базисным функциям $|\varphi_i\rangle$, $i = 1, \dots, n$:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle, \quad (3.4.26)$$

где c_i — коэффициенты Фурье (3.1.39):

$$c_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle. \quad (3.4.27)$$

Подставим разложение (3.4.26) в уравнение (3.4.25), получим:

$$\hat{A} \sum_i c_i |\varphi_i\rangle = \lambda \sum_i c_i |\varphi_i\rangle. \quad (3.4.28)$$

В соответствии с действиями, описанными формулами (3.4.6–3.4.11), умножим выражение (3.4.28) слева на базисные функции $\langle \varphi_j |$, $j = 1, \dots, n$:

$$\langle \varphi_j | \hat{A} \sum_i c_i | \varphi_i \rangle = \lambda \langle \varphi_j | \sum_i c_i | \varphi_i \rangle, \quad (3.4.29)$$

в результате получим:

$$\sum_i c_i \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \lambda \sum_i c_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle. \quad (3.4.30)$$

С учетом введенных обозначений (3.4.24) и условия ортонормировки базиса $\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \delta_{ji}$, выражение (3.4.30) приобретает вид:

$$\sum_i c_i A_{ji} = \lambda \sum_i c_i \delta_{ji}, \quad (3.4.31)$$

где δ_{ji} – символ Кронекера.

Переносим правую часть в (3.4.31) влево, получаем так называемое **секулярное (вековое) уравнение**, которое играет важную роль в астрономии, физике, химии:

$$\sum_i (A_{ji} - \lambda \delta_{ji}) c_i = 0, \quad j = 1, \dots, n \quad (3.4.32)$$

или в матричной форме

$$\begin{pmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & & A_{nn} - \lambda \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} = 0. \quad (3.4.33)$$

При этом обычно предполагается, что собственная функция $|\psi\rangle$ нормирована

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n c_i^2 = 1, \quad (3.4.34)$$

а это означает, что, по крайней мере, один из коэффициентов отличен от нуля, $c_i \neq 0$.

Как известно, система однородных линейных уравнений (3.4.33) имеет нетривиальное решение, если детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных равен нулю. Таким образом, для выполнения условия (3.4.33) необходимо, чтобы

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & A_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3.4.35)$$

На сегодняшний день имеется множество методов решения уравнения (3.4.32) относительно собственного числа λ и значений коэффициентов c_i . Прямой путь нахождения таких решений (однако далеко не самый эффек-

тивный) заключается в раскрытии детерминанта (3.4.35), что приводит к так называемому **характеристическому полиному**:

$$\lambda^n + B_1\lambda^{n-1} + B_2\lambda^{n-2} + \dots + B_n = 0, \quad (3.4.36)$$

где величины B_1, \dots, B_n — представляют собой суммы произведений матричных элементов A_j . Корни полинома (3.4.36) соответствуют собственным значениям λ .

Пример 1. Рассмотрим в качестве примера нахождение собственных значений простейшей симметричной матрицы второго порядка, элементами которой являются вещественные числа:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.4.37)$$

Согласно (3.4.35), соответствующий детерминант приравнивается к нулю:

$$\det|A| = \begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3.4.38)$$

Раскрывая этот детерминант, получаем характеристический полином:

$$\lambda^2 - \lambda(A_{11} + A_{22}) + A_{11}A_{22} - A_{12}^2 = 0. \quad (3.4.39)$$

Решение квадратного уравнения позволяет получить два искоемых собственных числа и выразить их через матричные элементы:

$$\lambda_{1,2} = \frac{-(A_{11} + A_{22}) \pm \sqrt{(A_{11} - A_{22})^2 + 4A_{12}^2}}{2}. \quad (3.4.40)$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

(При ответах используйте скобочные обозначения Дирака.)

1. Какие операторы называют: а) линейными; б) эрмитовыми? Приведите примеры линейных эрмитовых операторов.
2. Приведите определение задачи на собственные значения, перечислите свойства собственных значений и собственных функций эрмитова оператора \hat{A} .
3. Покажите, что собственные значения эрмитова оператора \hat{A} — действительные числа.
4. Покажите, что собственные функции $|\psi_i\rangle$ и $|\psi_j\rangle$ эрмитова оператора \hat{A} , принадлежащие различным собственным значениям a_i и a_j , взаимно ортогональны.
5. Запишите условие ортогональности собственных функций $|\psi_i\rangle$ эрмитова оператора \hat{A} .
6. Поясните смысл термина *вырождение*. Какие функции называются вырожденными?

7. Функцию $|F(x)\rangle$ можно разложить в ряд по собственным функциям $|\psi_i\rangle$ оператора \hat{A} . Запишите выражение для коэффициентов разложения.
8. Запишите выражение для коммутатора двух операторов \hat{A} и \hat{B} . Приведите примеры операторов: а) коммутатор которых равен нулю; б) коммутатор которых не равен нулю.
9. Запишите выражение для матричного элемента оператора \hat{A} : а) в базисе единичных векторов e_i ; б) в базисе ортонормированных функций φ_i .
10. Запишите задачу на собственное значение оператора \hat{A} в матричной форме.

ЗАДАЧИ

1. Найдите результат действия произведения двух операторов $\hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx}\hat{x}$ и $\hat{B}\hat{A} = \hat{x}\frac{d}{dx}$ на следующие функции:
 - а) e^x ; б) x^3 ; в) $\cos(kx)$.
2. Докажите, что выполняются следующие операторные равенства:
 - а) $\frac{d}{dx}\hat{x} = 1 + \hat{x}\frac{d}{dx}$;
 - б) $\left(1 + \frac{d}{dx}\right)^2 = 1 + 2\frac{d}{dx} + \frac{d^2}{dx^2}$;
 - в) $\left(\hat{x} + \frac{d}{dx}\right)^2 = 1 + \hat{x}^2 + 2\hat{x}\frac{d}{dx} + \frac{d^2}{dx^2}$;
 - г) $\left(\hat{x}\frac{d}{dx}\right)^2 = \hat{x}^2\frac{d^2}{dx^2} + \hat{x}\frac{d}{dx}$;
 - д) $\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.
3. Какие из следующих пар операторов коммутируют:
 - а) оператор возведения в квадрат и оператор извлечения квадратного корня;
 - б) оператор интегрирования и оператор дифференцирования;
 - в) оператор дифференцирования и оператор умножения на x .
4. Операторы $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, \hat{x} и \hat{y} действуют на функцию двух переменных $\psi(x, y)$. Какие из них коммутируют?
5. Какие из следующих операторов линейны:
 - а) оператор возведения в квадрат;

- б) оператор извлечения квадратного корня;
 в) оператор дифференцирования;
 г) оператор интегрирования.
6. Найдите собственное значение оператора \hat{A} , принадлежащее собственной функции ψ_A , если
- а) $\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2}$, $\psi_A = \sin(2x)$;
 б) $\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$, $\psi_A = e^{-x^2/2}$.
7. Решите задачу на собственное значение оператора:
- а) $\frac{d}{dx}$, если $\psi = e^{-\alpha x}$;
 б) $-\frac{d^2}{dx^2}$, если $\psi = 0$ при $x = 0$ и $x = l$.
8. Какие из следующих операторов являются эрмитовыми:
- а) $\frac{d}{dx}$; б) $i\frac{d}{dx}$; в) $\frac{d^2}{dx^2}$; г) $i\frac{d^2}{dx^2}$.
9. Докажите, что для операторов выполняются следующие коммутационные соотношения:
- а) $[\hat{A}, \hat{C}] = 0$, если \hat{C} – константа;
 б) $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$;
 в) $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$.
10. При условии, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, определите:
- а) $(\hat{A} + \hat{B})^2 = ?$
 б) $(\hat{A} + \hat{B})(\hat{A} - \hat{B}) = ?$
 в) $[(\hat{A} + \hat{B}), (\hat{A} - \hat{B})] = ?$

ЛИТЕРАТУРА

1. Цюликс К. Квантовая химия. Т. 1 — М.: Мир, 1976.
2. Ферми Э. Квантовая механика. — М.: Мир, 1968.
3. Мелешина А. М. Курс квантовой механики для химиков: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1980.
4. Лузанов А. В. Теоретическая химия. Физические основы. Т. 1 — Харьков: ХГУ, 1991.
5. Иродов И. Е. Задачи по квантовой физике: Учеб. пособие для физ. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1991.

ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Мы отмечали, что главы 1–3 являются введением в «Квантовую механику». В главе 4 сформулированы основные постулаты квантовой механики, в связи с этим она является центральной главой учебника. В рамках квантово-механического подхода в последующих главах будут рассмотрены конкретные физические и химические задачи.

Основные постулаты квантовой механики являются обобщением огромного экспериментального материала. Число и степень общности постулатов, вводимых при изложении учебной дисциплины, зависят от целей преподавания. Химику важно понять главные идеи и результаты.

Содержание

§ 4.1. Постулат 1. Волновая функция, ее интерпретация и свойства

Квантовое состояние и волновая функция. Основные свойства волновой функции, ее вероятностная интерпретация. Условие нормировки. Плотность вероятности распределения частиц в пространстве, электронная плотность.

§ 4.2. Постулат 2. Операторы наблюдаемых физических величин

Операторы координат, импульсов, углового момента и его компонент, кинетической и потенциальной энергии. Оператор Гамильтона (гамильтониан).

§ 4.3. Постулат 3. Уравнение Шредингера

Нестационарное уравнение Шредингера. Стационарное состояние и его свойства. Стационарное уравнение Шредингера.

§ 4.4. Постулат 4. Измерения в квантовой механике

Принцип суперпозиции. Вероятности результатов измерения наблюдаемых физических величин, их средние значения.

Приложение к § 4.4. Квантовая механика и игра в кости.

§ 4.5. Волновая и матричная механика. Совместная измеримость двух наблюдаемых величин

Коммутационные соотношения для операторов физических величин, условие их одновременной измеримости. Законы сохранения в квантовой механике.

Вопросы для самоконтроля

Задачи

§ 4.1. ПОСТУЛАТ I. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ, ЕЕ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И СВОЙСТВА

Одной из основных задач классической механики является нахождение траектории движения частицы (или системы частиц). Для этого нужно решить уравнения движения и получить зависимость координат от времени. Движение по траектории позволяет однозначно предсказывать *будущее по прошедшему*. Это означает, что, зная координаты частицы в настоящий момент времени, можно предсказать ее положение в любой последующий момент, т.е. предсказать ее будущее движение.

Квантовая механика включает в себя совершенно *новую концепцию движения*. В соответствии с принципом неопределенностей для квантово-механической системы нельзя рассчитать траекторию движения (см. главу 1). Следовательно, для описания *движения не по траектории* квантовая механика должна использовать новые понятия и представления.

При изложении квантовой механики мы будем использовать термин *система*. В квантовой химии имеют в виду *электронные системы*, именно таковыми являются атомы, молекулы, ионы, радикалы, комплексы и т.д. Однако квантово-механическое понятие системы является более общим.

Центральным понятием квантовой механики является *волновая функция*. Как отмечалось в главе 1, это понятие введено в квантовую механику Эрвином Шредингером. Волновая функция зависит от координат системы N частиц, т.е. от радиус-векторов r_1, r_2, \dots, r_N и в общем случае от времени t и обозначается $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$.

Постулат 1. В квантовой механике состояние системы частиц в любой момент времени полностью описывается волновой функцией.

Следует отметить, что волновая функция — исторически первое название, которое никак не связано с физическим смыслом функции. В физической литературе ψ называют также *функцией состояния*, или *амплитудой вероятности*.

Волновая функция имеет *вероятностную интерпретацию*. Это означает, что волновая функция одной частицы $\psi(r, t) = \psi(x, y, z, t)$ определяет вероятность ее нахождения в момент времени t в элементе объема $dv = dx dy dz$ в окрестности точки с координатами x, y, z . А сама вероятность вычисляется как **квадрат модуля волновой функции**, умноженный на элемент объема:

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz. \quad (4.1.1)$$

В общем случае, когда речь идет о системе N частиц, волновая функция $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ характеризует вероятность нахождения частиц в окрестности точек с координатами r_1, r_2, \dots, r_N в соответствующих элементах объема: dv_1 — для первой частицы, dv_2 — для второй частицы и т.д.

$$|\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_N. \quad (4.1.2)$$

Вероятностная интерпретация волновой функции предложена Максом Борном. По образному выражению Э. Шредингера: « ψ — функция как каталог ожиданий».

Плотность вероятности нахождения системы частиц с волновой функцией $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ в точках с координатами r_1, r_2, \dots, r_N равна

$$\rho = |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)|^2, \quad (4.1.3)$$

а электронная плотность:

$$\rho_e = e |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)|^2, \quad (4.1.4)$$

где e — заряд электрона.

Волновая функция в общем случае комплексна, поэтому в определение вероятности (4.1.2) включен квадрат ее модуля:

$$|\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)|^2 = \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n, t) \cdot \psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t). \quad (4.1.5)$$

Во всем пространстве переменных волновая функция системы частиц должна обладать такими свойствами, как

- однозначность;
- непрерывность;
- дифференцируемость;
- конечность;
- квадратичная интегрируемость (условие нормировки).

Эти свойства позволяют установить соответствие между волновыми функциями и вероятностями результатов измерений координат частиц (4.1.2).

Условие нормировки. Основываясь на *теореме о полной вероятности*, можно утверждать, что вероятность обнаружить частицу во всем объеме равна сумме вероятностей во всех точках этого пространства и равна единице. Таким образом, **условие нормировки** является следствием этой математической теоремы. Предположим, что электрон находится в некотором объеме V . Известна волновая функция электрона $\psi(x, y, z)$. Разобьем этот объем на элементарные объемы dv_1, dv_2, dv_3, \dots , где $dv = dx dy dz$. Электрон может находиться в каждом из этих элементарных объемов. Тогда вероятность обнаружить электрон в объеме dv_1 равна $|\psi(x_1, y_1, z_1)|^2 dv_1$, в объеме dv_2 — $|\psi(x_2, y_2, z_2)|^2 dv_2$, в объеме dv_3 — $|\psi(x_3, y_3, z_3)|^2 dv_3$ и т.д. Поскольку вероятность достоверного события равна 1, то полная вероятность (вероятность нахождения электрона во всем объеме V) равна сумме вероятностей отдельных событий и равна единице:

$$|\psi(x_1, y_1, z_1)|^2 dv_1 + |\psi(x_2, y_2, z_2)|^2 dv_2 + |\psi(x_3, y_3, z_3)|^2 dv_3 + \dots = 1. \quad (4.1.6)$$

Переходя к бесконечно малым элементам объема, суммирование в (4.1.6) можно заменить интегрированием. Интеграл по всему пространству должен быть равен единице:

$$\int_V |\psi(x, y, z)|^2 dv = 1. \quad (4.1.7)$$

В общем случае для системы N частиц условие нормировки функции ψ записывается аналогично:

$$\int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_N = 1. \quad (4.1.8)$$

или, используя скобки Дирака (см. главу 3), выражение (4.1.8) можно переписать в виде:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (4.1.9)$$

Волновая функция содержит в себе всю возможную информацию о свойствах системы частиц, т.е. определяет все, что только может быть известно о квантовомеханической системе.

Приведем несколько примеров типичных функций, которые могут выступать в роли волновых:

$$1. \quad \psi(r) = e^{-\alpha r}, \quad 0 < r < \infty;$$

$$2. \quad \psi(r) = e^{-\beta r^2}, \quad 0 < r < \infty;$$

$$3. \quad \psi(x) = \sin(kx), \quad 0 < x < a, \quad ka = n\pi;$$

$$4. \quad \psi(r) = \sum_{\mu} c_{\mu} e^{-\alpha r}, \quad 0 < r < \infty,$$

где величины α , β , k и c_{μ} — некоторые числа, причем в общем случае — комплексные числа.

Отметим также, что при работе с волновыми функциями мы будем часто использовать символику скобок Дирака, поскольку это существенно облегчает математические выкладки, особенно в случае использования ортонормированных базисов.

Теорема о невязимодельствии. Если система состоит из двух или нескольких *невязимодельствующих* подсистем, то ее полная волновая функция $|\psi\rangle$ равна произведению волновых функций отдельных подсистем $|\psi_I\rangle, |\psi_{II}\rangle, \dots$, а энергия — сумме энергий подсистем E_I, E_{II}, \dots

$$|\psi\rangle = |\psi_I \cdot \psi_{II} \cdot \dots\rangle, \quad (4.1.10)$$

$$E = E_I + E_{II} + \dots \quad (4.1.11)$$

Представление волновой функции в виде (4.1.10) является результатом вероятностной трактовки волновой функции. Поскольку в квантовой химии мы часто будем обращаться к выражениям (4.1.10) и (4.1.11), назовем их для удобства следствиями *теоремы о невязимодельствии*.

В классической физике трудно идеально воспроизвести начальные условия движения механической системы (как в случае игры в кости). В связи с этим и возникает понятие *классической* вероятности. Однако понятие волновой функции как меры вероятности при этом не используется. В случае квантовой физики понятие вероятности находится в основе самой концепции. Другими словами, *законы квантовой механики имеют вероятностный характер*, причем эта вероятность *не связана* с погрешностями эксперимента, а является проявлением законов микромира.

Предсказания в квантовой механике также имеют вероятностный характер. Например, можно вычислить (если известна волновая функция) вероятность того, что электрон попадет в ту или иную точку пространства, но принципиально нельзя достоверно предсказать заранее, в какую именно точку пространства он попадет. Это не связано с несовершенством нашего эксперимента, еще раз подчеркнем: такое поведение электрона является следствием законов природы.

На первый взгляд казалось, что вероятностная трактовка волновой функции подрывает основы классических представлений. Так в классической механике можно предсказать, в какой именно точке пространства находится система в данный момент времени. Чтобы дать физическую интерпретацию квантовой механики потребовалось пересмотреть и расширить классические понятия.

§ 4.2. ПОСТУЛАТ 2. ОПЕРАТОРЫ НАБЛЮДАЕМЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

В квантовой механике каждой динамической переменной – координате, импульсу, энергии ставится в соответствие линейный эрмитовый оператор. Все функциональные соотношения между величинами, известные из классической механики, в квантовой теории заменяются аналогичными соотношениями между операторами. Такой подход отражает влияние измерения на состояние системы и в то же время позволяет вычислять средние значения ее физических характеристик в любом данном состоянии ψ .

Постулат 2. Каждая наблюдаемая динамическая переменная в квантовой механике представляется линейным эрмитовым оператором.

Основные операторы наблюдаемых физических величин приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Основные операторы квантовой механики

Классическая механика	Квантовая механика
Координата x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$
Импульс $p = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}$ p_x, p_y, p_z	$\hat{p} = \hat{p}_x \vec{i} + \hat{p}_y \vec{j} + \hat{p}_z \vec{k}$ $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
Угловой момент (момент импульса) $L = \vec{r} \times \vec{p}$ $L_x = y p_z - z p_y$	$\hat{L} = \hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}$ $\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$

$L_y = zp_x - xp_z$ $L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
<p>Кинетическая энергия</p> $T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2),$ <p>или</p> $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
<p>Потенциальная энергия (кулоновское взаимодействие двух зарядов e и Q)</p> $U = \frac{eQ}{r}$	$\hat{U} = \frac{eQ}{r}$
<p>Полная энергия</p> $E = T + U$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U},$ $\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{U}, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U}$

Оператор координаты обозначают \hat{x} . Действие оператора \hat{x} на функцию ψ заключается в умножении ее на число x , т.е.

$$\hat{x}\psi = x \cdot \psi. \quad (4.2.1)$$

Оператор вектора импульса определяется через операторы его проекций:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad (4.2.2)$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Из (4.2.2) следует, что действие операторов компонент импульса на функцию ψ сводится к ее дифференцированию соответственно по x , y и z

$$\hat{p}_x \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$\hat{p}_y \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad (4.2.3)$$

$$\hat{p}_z \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial z}.$$

Таким образом, действие оператора импульса \hat{p} на функцию ψ имеет вид:

$$\hat{p}\psi = -i\hbar \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \bar{i} + \frac{\partial\psi}{\partial y} \bar{j} + \frac{\partial\psi}{\partial z} \bar{k} \right), \quad (4.2.4)$$

где $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$ — единичные векторы, орты. В связи с этим оператор полного импульса (4.2.4) является векторным оператором.

Оператор координаты и оператор соответствующей ей компоненты импульса не коммутируют. Для доказательства этого факта приведем результаты главы 3, §2. Было показано, что

$$\left[\hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = \hat{x} \cdot \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \cdot \hat{x} = -1. \quad (4.2.5)$$

Умножая коммутатор (4.2.5) на $-i\hbar$ и переходя к частным производным, получаем выражение для коммутатора операторов координаты \hat{x} и компоненты импульса \hat{p}_x :

$$-i\hbar \left[\hat{x}, \frac{\partial}{\partial x} \right] = [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar, \quad (4.2.6)$$

т.е. операторы \hat{x} и \hat{p}_x не коммутируют.

Операторы импульса и координаты играют фундаментальную роль в квантовой теории. Многие важные операторы, которые нас будут интересовать в дальнейшем — углового момента, кинетической энергии — можно построить на основе операторов координаты и импульса (см. табл. 4.1). Например, компоненты оператора полного углового момента

$$\hat{L} = \hat{L}_x \bar{i} + \hat{L}_y \bar{j} + \hat{L}_z \bar{k}, \quad (4.2.7)$$

выражаются через операторы компонент импульса и координат:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad (4.2.8)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad (4.2.9)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \quad (4.2.10)$$

Оператор потенциальной энергии \hat{U} при описании кулоновского взаимодействия частиц с зарядами e и Q имеет вид (см. главу 2):

$$\hat{U} = \frac{eQ}{r}, \quad (4.2.11)$$

где r — расстояние между частицами. Действие этого оператора, так же как и в случае с оператором координаты (4.2.1), сводится к умножению потенциальной энергии на волновую функцию ψ :

$$\hat{U}\psi = \frac{eQ}{r} \cdot \psi. \quad (4.2.12)$$

Важнейшим из операторов является оператор Гамильтона (гамильтониан). Чтобы записать выражение для этого оператора, составим функцию Гамильтона как сумму кинетической и потенциальной энергии (см. главу 2):

$$H = T + U. \quad (4.2.13)$$

Оператор кинетической энергии представим через компоненты оператора полного импульса (так называемая импульсная форма):

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \quad (4.2.14)$$

Используя (4.2.2) в формуле (4.2.14), получим дифференциальную форму оператора кинетической энергии:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (4.2.15)$$

Введем так называемый оператор Лапласа, или лапласиан ∇^2 (читается «набла в квадрате»),

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (4.2.16)$$

тогда выражение (4.2.15) можно переписать в компактной форме:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (4.2.17)$$

Таким образом, оператор Гамильтона, соответствующий полной энергии квантово-механической системы \hat{H} , имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U}. \quad (4.2.18)$$

П. Эткинс охарактеризовал вклад Гамильтона в науку следующим образом: «Имя сэра Вильяма Роуэна Гамильтона (1805—1865), который стал королевским астрономом Ирландии еще будучи студентом, увековечено в квантовой механике потому, что он разработал систему классической механики, идеально приспособленную к структуре квантовой механики, и стоял на пороге открытия квантовой механики, т.е. вполне возможно сделал бы это, если бы того потребовало состояние науки его времени».

Операторы физических величин: координаты, импульса, углового момента, энергии являются линейными эрмитовыми операторами, следовательно, их собственные значения являются действительными числами (см. главу 3). Именно это обстоятельство послужило основанием для использования операторов в квантовой теории, поскольку в результате физического эксперимента мы получаем именно действительные величины. В этом случае собственные функции оператора, соответствующие различным собственным значениям, ортогональны.

Если мы имеем два различных оператора, то их собственные функции в общем случае будут различными. Но если эти операторы коммутируют между собой, то собственные функции одного оператора являются также

собственными функциями другого оператора. Так, если какой-либо оператор \hat{A} коммутирует с гамильтонианом системы \hat{H}

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0, \quad (4.2.19)$$

то системы собственных функций этих операторов будут совпадать.

Физический смысл собственных функций и трактовка условия коммутруемости двух операторов будут рассмотрены в последующих параграфах.

В табл. 4.1 приведены квантовые (операторные) аналоги динамических величин классической механики. Однако не у каждой квантово-механической величины имеется классический аналог. Важнейшим примером является **спин** и соответствующий ему оператор. Это свойство рассмотрим в главе 6.

Мы надеемся, что после изучения этого параграфа вы убедились в справедливости слов, написанных П. Дираком мелом на доске в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова в 1955 году: «Physical laws should have mathematical beauty».

§ 4.3. ПОСТУЛАТ 3. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Уравнение Шредингера играет центральную роль в квантовой механике. В главе 1 представлены рассуждения Э. Шредингера, которые привели его к открытию уравнения. *Позднее Шредингер писал: «В данный момент меня мучает новая атомная теория. Если бы только я лучше знал математику! Но я смотрю на вещи с оптимизмом и надеюсь, что если мне удастся справиться с вычислениями, то все будет замечательно».*

Огромную помощь при разработке методов решения ему оказал немецкий математик Г. Вейль. В редакцию журнала “Annalen der Physik” 27 января 1926 года поступила первая из цикла статей Э. Шредингера под общим названием «Квантование как задача о собственных значениях». В ней было представлено так называемое стационарное уравнение Шредингера, а в последней, четвертой, публикации цикла 21 июня 1926 года – нестационарное уравнение. Обобщением этих работ Шредингера является следующий постулат квантовой механики.

Постулат 3. Волновая функция квантовомеханической системы $\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}, t)$ должна удовлетворять уравнению Шредингера.

Уравнение Шредингера вида

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}, t)\rangle = \hat{H} |\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}, t)\rangle \quad (4.3.1)$$

называют **нестационарным**. Это означает, что волновая функция, определяемая из уравнения (4.3.1), зависит от времени t . Функция $\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_s}, t)$ должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к волновым функциям (см. § 4.1), т.е. она должна быть однозначной, непрерывной и конечной.

На основе (4.3.1) можно утверждать, что волновая функция (или амплитуда вероятности) распространяется в соответствии с уравнением Шредингера. Макс Борн писал: «Движение частиц следует вероятностным законам, но сама вероятность распределяется в соответствии с законом причинности... Это значит, что знание состояния системы во всех точках пространства в некоторый момент времени определяет распределение состояний для всех последующих времен». Другими словами, нестационарное уравнение Шредингера выражает принцип причинности в квантовой механике.

В обычных задачах квантовой химии при интерпретации свойств и структуры молекул, как правило, важны стационарные состояния. В стационарных состояниях плотность вероятности (4.1.3), электронная плотность (4.1.4), а также и другие физические величины не зависят от времени.

Волновая функция в стационарном состоянии может быть записана в виде:

$$\psi(r, t) = \psi(r) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (4.3.2)$$

где $\psi(r)$ – пространственная волновая функция, а E – полная энергия системы. Характерной особенностью функции (4.3.2) является отделимость пространственной $\psi(r)$ и временной $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ компонент. Легко убедиться в том, что плотность вероятности для такой функции не зависит от времени:

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t) \cdot \psi(r, t) = \psi^*(r) \cdot \psi(r) = |\psi(r)|^2, \quad (4.3.3)$$

поскольку в выражении (4.3.3) экспоненциальная часть произведения после проведения операции комплексного сопряжения равна

$$e^{+\frac{iEt}{\hbar}} \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = 1. \quad (4.3.4)$$

Аналогичным образом можно показать, что в стационарном состоянии среднее значение любой физической величины (в том числе энергии) не зависит от времени. Из (4.3.3) также следует, что условие нормировки сохраняется с течением времени.

Подставим функцию (4.3.2) в нестационарное уравнение Шредингера (4.3.1):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H} \psi(r) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (4.3.5)$$

Продифференцировав по времени левую часть уравнения (4.3.5), получим:

$$i\hbar \left(-\frac{iE}{\hbar} \right) \psi(r) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = E \psi(r) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (4.3.6)$$

А после сокращения на величину $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ уравнение (4.3.5) приобретает известный вид задачи на собственные значения для оператора Гамильтона:

$$\hat{H} |\psi(r)\rangle = E |\psi(r)\rangle. \quad (4.3.7)$$

Уравнение (4.3.7) называется **стационарным** уравнение Шредингера.

В табл. 4.2 представлены различные варианты стационарного уравнения Шредингера. Так, подставляя в уравнение (4.3.7) оператор Гамильтона системы как сумму операторов кинетической и потенциальной энергии (см. § 4.2), получим уже упоминавшееся нами ранее (1.2.22) уравнение для волн де Бройля:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + \hat{U}\psi = E\psi. \quad (4.3.8)$$

Стационарное уравнение Шредингера (4.3.8) представляет собой линейное дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Нужно отметить, что за исключением весьма небольшого числа задач, это уравнение имеет сложное решение. Достаточно часто не представляется возможным найти его аналитические решения, поэтому приходится обращаться к приближенным методам (см. главу 7).

Таблица 4.2

Стационарное уравнение Шредингера

Стационарное уравнение Шредингера как задача на собственные значения	$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r)$
Типичная форма одномерного уравнения для частицы с массой m , движущейся в одномерном пространстве при наличии поля с потенциалом $U(x)$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$
Типичная форма трехмерного уравнения для частицы с массой m в поле с потенциалом $U(x, y, z)$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + \hat{U}(x, y, z)\psi = E\psi$

§ 4.4. ПОСТУЛАТ 4. ИЗМЕРЕНИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Прежде чем сформулировать постулат 4, обсудим один из главных принципов квантовой механики — принцип суперпозиции. Принцип суперпозиции известен также и в классической механике, однако в этом случае его содержание принципиально иное.

Р. Фейнман эмоционально утверждал: «...я готов биться об заклад, что принцип суперпозиции будет стоять в веках!»

Квантово-механическая трактовка принципа сводится к следующему: если некоторое событие состоит из нескольких более простых событий, то его полная волновая функция является суперпозицией (линейной комбинацией) волновых функций, описывающих простые события. Отметим,

на основе этого принципа вводится важнейшее приближение квантовой химии — МО ЛКАО.

Принцип суперпозиции. Если система может находиться в состояниях, описываемых собственными функциями $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ линейного эрмитового оператора \hat{A} , то она может находиться и в состоянии, описываемом волновой функцией

$$|\Phi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle, \quad (4.4.1)$$

где c_1 и c_2 — некоторые численные коэффициенты (см. главу 3).

Отметим, что функция (4.4.1) должна удовлетворять условию нормировки:

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = \langle c_1^*\psi_1 + c_2^*\psi_2 | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle = 1. \quad (4.4.2)$$

Собственные функции $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ линейного эрмитового оператора \hat{A} также ортонормированы:

$$\langle\psi_1|\psi_1\rangle = 1, \quad (4.4.3)$$

$$\langle\psi_2|\psi_2\rangle = 1, \quad (4.4.4)$$

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0. \quad (4.4.5)$$

Тогда из условия (4.4.2) следует, что

$$c_1^*c_1 + c_2^*c_2 = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (4.4.6)$$

Основываясь на вероятностной природе волновых функций, можно утверждать, что функция $|\Phi\rangle$ описывает такое состояние, при котором система находится или в состоянии $|\psi_1\rangle$ с вероятностью $|c_1|^2$ или в состоянии $|\psi_2\rangle$ с вероятностью $|c_2|^2$.

Интерпретация принципа суперпозиции связана с измерениями наблюдаемых физических величин (динамических переменных) в квантовой механике. Предположим, что проводится измерение некоторой физической величины A , которая в состоянии $|\psi_1\rangle$ имеет значение a_1 , а в состоянии $|\psi_2\rangle$ — значение a_2 . При измерении этой величины в состоянии, описываемом волновой функцией (4.4.1), получается только одно из двух значений: или a_1 , или a_2 . Вероятность того, что при измерении физической величины A в состоянии, описываемом волновой функцией $|\Phi\rangle$, получится значение a_1 , равна $|c_1|^2$, а вероятность того, что получится значение a_2 , равна $|c_2|^2$.

Квантово-механический принцип суперпозиции только по своей форме совпадает с выражением аналогичного принципа в классической физике. Например, напряженность поля H , которое возникает в результате суперпозиции двух полей, в каждой точке равна сумме их напряженностей $H_1 + H_2$. В квантовой механике при измерении физической величины A в состоянии $|\Phi\rangle$ получается не какая-то комбинация двух значений a_1 и a_2 , а только одно из двух значений — или a_1 , или a_2 .

Постулат 4. Если квантовомеханическая система находится в состоянии $|\Phi\rangle$, возникающем в результате суперпозиции собственных функций $|\psi_i\rangle$, то при измерении наблюдаемой физической величины A будет получено одно из собственных значений a_i , соответствующего линейного эрмитового оператора \hat{A} . Вероятность того, что при измерении физической величины будет получено значение a_i , равна $|c_i|^2 = |\langle\psi_i|\Phi\rangle|^2$.

Таким образом, на основе постулата 4 можно утверждать, что если волновая функция $|\Phi\rangle$ системы не является собственной функцией оператора \hat{A} , а записывается в виде суперпозиции собственных функций $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$:

$$|\Phi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots + c_n|\psi_n\rangle, \quad (4.4.7)$$

то при измерении физической величины A можно зарегистрировать весь ряд собственных чисел оператора \hat{A} : $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$. Соответствующие вероятности таких результатов измерений равны квадратам коэффициентов разложения в (4.4.7), т.е. квадратам коэффициентов Фурье:

$$|c_1|^2 = |\langle\psi_1|\Phi\rangle|^2, \quad (4.4.8)$$

$$|c_2|^2 = |\langle\psi_2|\Phi\rangle|^2, \quad (4.4.9)$$

$$|c_n|^2 = |\langle\psi_n|\Phi\rangle|^2. \quad (4.4.10)$$

Если же волновая функция, описывающая состояние системы, является собственной функцией оператора \hat{A} , т.е.

$$|\Phi\rangle = |\psi_i\rangle, \quad (4.4.11)$$

то измерение физической величины A является достоверным, т.е. с вероятностью, равной единице, дает значение a_i .

Итак, в квантовой механике нельзя с достоверностью предсказать результат отдельного измерения (например, нельзя предсказать, в какой именно точке пространства находится электрон), однако можно:

- предсказать, что результат отдельного измерения будет находиться среди некоторого набора значений $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$;
- предсказать вероятность того, что результат измерения будет равен значению a_i , эта вероятность равна $|c_i|^2$.

Формула для среднего значения. Напомним, как вычисляется среднее значение в теории вероятностей. Если некоторая физическая величина A принимает значения a_i с соответствующими вероятностями p_i , $i = 1, 2, \dots$, то ее среднее значение \bar{A} вычисляется по формуле:

$$\bar{A} = \sum_i p_i a_i. \quad (4.4.12)$$

При этом предполагается, что

$$\sum_i p_i = 1. \quad (4.4.13)$$

В квантовой механике это правило модифицировано с учетом непрерывности волновой функции. Пусть система находится в состоянии $|\Phi\rangle$. Тогда среднее значение наблюдаемой физической величины A , которая представляется линейным эрмитовым оператором \hat{A} , равно

$$\bar{A} = \frac{\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (4.4.14)$$

В большинстве случаев волновые функции $|\Phi\rangle$ оказываются нормированными, тогда знаменатель может быть опущен и среднее значение вычисляется по формуле: $\bar{A} = \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$.

Убедимся, что такая формулировка соответствует постулату 4 и близка представлению о среднем значении в теории вероятностей (4.4.12). Разложим функцию $|\Phi\rangle$ по базису собственных функций оператора \hat{A} (4.4.7) и подставим это разложение в формулу для среднего значения (4.4.14):

$$\bar{A} = \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = (c_1^* \langle \psi_1 | + c_2^* \langle \psi_2 | + \dots + c_n^* \langle \psi_n |) \hat{A} (c_1 | \psi_1 \rangle + c_2 | \psi_2 \rangle + \dots + c_n | \psi_n \rangle). \quad (4.4.15)$$

С учетом ортогональности собственных функций ψ_i и ψ_j

$$\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle = a_i \delta_{ij}, \quad (4.4.16)$$

получаем выражение для среднего значения:

$$\bar{A} = \sum_i c_i^* c_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle, \quad (4.4.17)$$

или, используя обозначения для собственных чисел, тот же самый результат можно записать в виде:

$$\bar{A} = \sum_i |c_i|^2 a_i. \quad (4.4.18)$$

Как видим, формула (4.4.18) соответствует вероятностной трактовке среднего значения (4.4.12), $p_i = |c_i|^2$, так же как и постулату 4, поскольку отдельному измерению соответствует величина a_i , которая появляется с вероятностью $|c_i|^2$.

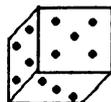
В качестве примера рассмотрим скалярный оператор $\hat{A} = \lambda$. Как и прежде система находится в состоянии $|\Phi\rangle$, тогда среднее значение физической величины, представляемой оператором $\hat{A} = \lambda$ с учетом нормировки волновой функции $|\Phi\rangle$, равно:

$$\bar{\lambda} = \langle \Phi | \lambda | \Phi \rangle = \lambda \langle \Phi | \Phi \rangle = \lambda. \quad (4.4.19)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ К § 4.4. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И ИГРА В КОСТИ*

Протицируем отрывок из письма А. Эйнштейна Нильсу Бору (1927):
«Квантовая механика поражает. Но внутренний голос заставляет меня сомневаться. Теория приводит к хорошим результатам, но едва ли делает нас ближе к секретам БОГА. Я совершенно убежден, что ОН не играет в кости».

Дело в том, что понятие вероятности появилось в связи с игрой в кости. Как известно, игральная кость имеет 6 граней с соответствующими метками в виде крупных точек. На грани может быть 1, 2, 3, 4, 5 или 6 меток. Когда игрок бросает кость, то выпадение каждой из граней должно быть равновероятно.



Опишем процесс игры в кости языком квантовой теории. Тогда каждому из возможных исходов бросания кости должна соответствовать своя волновая функция (Постулат 1). Предположим, что выпадению грани n соответствует волновая функция $|\psi_n\rangle$. Предположим, что все шесть волновых функций ортонормированны, т.е.

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}.$$

Далее, каждой наблюдаемой величине должен соответствовать свой оператор (Постулат 2). В нашем случае этому оператору (вращения кости) \hat{R} соответствуют собственные функции $|\psi_n\rangle$ и задача на собственное значение оператора имеет вид:

$$\hat{R} |\psi_n\rangle = n |\psi_n\rangle.$$

Возможные исходы игры в кости – это собственные числа оператора \hat{R} (Постулат 4). Таким образом, процесс бросания кости можно интерпретировать как квантовый процесс измерения. При этом собственные числа n принимают дискретные значения: 1, 2, 3, 4, 5 или 6. Принцип суперпозиции предполагает, что если функции $|\psi_n\rangle$, $n = 1 - 6$ описывают физическую систему, то их суперпозиция также может описывать эту систему:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^6 c_n |\psi_n\rangle.$$

Запишем условие нормировки волновой функции, описывающей суперпозицию состояний:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n=1}^6 c_n^2 \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1.$$

Согласно квантовой теории измерения (Постулат 4) коэффициенты суперпозиции определяют вероятность реализации одного из собственных

* P. E. Fleming. A Quantum Mechanical Game of Craps: Teaching the Superposition Principle Using a Familiar Classical Analog to a Quantum Mechanical system. J. Chem. Educ., – 2001, 78, p. 57-60

значений оператора, а в нашем случае — выпадения той или иной грани. А именно c_n^2 есть вероятность выпадения грани с n метками. Однако, поскольку выпадение любой грани равновероятно, то и квадраты всех коэффициентов должны быть равны:

$$c_1^2 = c_2^2 = c_3^2 = c_4^2 = c_5^2 = c_6^2 = c^2.$$

Следовательно, условие нормировки можно переписать как

$$\langle \psi | \psi \rangle = 6c^2 = 1.$$

Отсюда следует, что

$$c = \frac{1}{\sqrt{6}}.$$

Тогда волновая функция, описывающая суперпозицию состояний, принимает вид:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 |\psi_n\rangle.$$

Найдем теперь среднее значение выпавшей игральной кости. В квантовой механике эта величина определяется формулой (Постулат № 4):

$$\bar{R} = \langle \psi | \hat{R} | \psi \rangle.$$

Подставим выражение для функции суперпозиции состояний в эту формулу, и с учетом ортонормировки собственных функций оператора R получим:

$$\bar{R} = \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^6 \langle \psi_n | R | \psi_m \rangle = \sum_{n,m=1}^6 n \cdot \delta_{nm} = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 n = \frac{21}{6} = 3,5.$$

Заметим, что этот результат вполне соответствует теории вероятности.

Предположим теперь, что некий *мошенник* изготовил такую кость, что вероятность выпадения 1, 2 или 3 в два раза меньше, чем вероятность выпадения 4, 5 или 6. Тогда для квадратов коэффициентов суперпозиции можно записать:

$$c_n^2 = x, \text{ если } n = 1, 2, 3,$$

$$c_n^2 = 2x, \text{ если } n = 4, 5, 6.$$

С учетом найденных коэффициентов волновая функция суперпозиции состояний принимает вид:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^3 \sqrt{x} |\psi_n\rangle + \sum_{m=4}^6 \sqrt{2x} |\psi_m\rangle.$$

Величину x найдем из условия нормировки:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 3x + 3 \cdot 2x = 9x = 1, \quad x = \frac{1}{9}.$$

Тогда волновая функция принимает вид:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 |\psi_n\rangle + \frac{\sqrt{2}}{3} \sum_{n=4}^6 |\psi_n\rangle.$$

Среднее значение \bar{R} при выбрасывании такой игральной кости будет смещено в сторону больших значений:

$$\bar{R} = \langle \psi | R | \psi \rangle = \frac{1}{9} \sum_{n=1}^3 n + \frac{2}{9} \sum_{n=4}^6 n = \frac{1}{9}(1+2+3) + \frac{2}{9}(4+5+6) = 4.$$

Предлагаем решить следующие две задачи.

- Оцените среднее значение \bar{R} , если выпадение шестерки в три раза больше остальных исходов.
- Оцените среднее значение \bar{R} , если выбрасывается две игральные кости одновременно.

§ 4.5. ВОЛНОВАЯ И МАТРИЧНАЯ МЕХАНИКА. СОВМЕСТНАЯ ИЗМЕРИМОСТЬ ДВУХ НАБЛЮДАЕМЫХ ВЕЛИЧИН

Становление и развитие квантовой механики происходило одновременно и независимо в двух направлениях. Первое направление связано с именем Шредингера, а второе — с именами Гейзенберга, Борна и Иордана. Первое направление привело к формулировке квантовой механики в аналитической форме (так называемая **волновая механика**), а второе — к квантовой механике в алгебраической форме (так называемая **матричная механика**).

В 1926 году в работе «Об отношении квантовой механики Гейзенберга—Борна—Иордана к моей» Шредингер обнаружил связь двух направлений. Он показал, что волновая механика математически эквивалентна матричной механике и что они представляют собой две разные формы одной теории — квантовой механики.

Основная идея матричной механики состоит в том, что каждой наблюдаемой физической величине соответствует определенная матрица (или оператор). Авторы этого направления учли общий характер аналогии между классической и квантовой механикой и сформулировали в операторной форме законы квантовой механики. В связи с этим математическим аппаратом матричной механики является линейная алгебра. В матричной механике рассматривается *зависимость от времени операторов*, а не функций.

Рассмотрим связь двух подходов — волновой и матричной механики. Для этого составим формулу для среднего значения величины A в состоянии с волновой функцией $|\psi(r, t)\rangle$:

$$\bar{A} = \langle \psi(r, t) | \hat{A} | \psi(r, t) \rangle. \quad (4.5.1)$$

Найдем зависимость среднего \bar{A} от времени t . Для этого вычислим полную производную от (4.5.1) по t :

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right| \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle. \quad (4.5.2)$$

Для простоты записи в (4.5.2) мы опустили скобку (r, t) в выражении для волновой функции, при этом предполагается, что $|\psi\rangle = |\psi(r, t)\rangle$ является решением нестационарного уравнения Шредингера:

$$i\hbar \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (4.5.3)$$

Найдем из уравнения (4.5.3) выражение для производной $\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle$, затем перейдем к уравнению, комплексно сопряженному с (4.5.3), и получим выражение для производной $\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle$:

$$\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle, \quad \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H}.$$

Подставляя выражения для производных в уравнение (4.5.2), получим:

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle. \quad (4.5.4)$$

С учетом обозначения для коммутатора (первое и третье слагаемые в правой части 4.5.4)

$$[\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}, \quad (4.5.5)$$

выражение (4.5.4) приобретает вид:

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \langle \psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \psi \rangle, \quad (4.5.6)$$

где

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}]. \quad (4.5.7)$$

Таким образом, временное изменение средних величин может быть выражено в чисто операторной форме. Замечательной особенностью формулы (4.5.7) является также присутствие коммутатора $[\hat{H}, \hat{A}]$. Эта величина играет важную роль в квантовой теории измерений.

Если речь идет о динамических величинах, которые не зависят явно от времени (интегралы движения, см. § 2.4), то полная производная (4.5.7) равна нулю:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = 0. \quad (4.5.8)$$

Тогда из выражения (4.5.7) следует, что

$$[\hat{H}, \hat{A}] = 0. \quad (4.5.9)$$

Таким образом, динамическая переменная является интегралом движения при условии, что соответствующий коммутатор (4.5.9) равен

нулю. В случае, когда $\hat{A} = \hat{H}$, получаем закон сохранения энергии в операторной форме:

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = 0. \quad (4.5.10)$$

Нужно отметить, что появление коммутатора в квантовой механике не случайно. Коммутатор играет важную роль при одновременном описании двух (или нескольких) динамических переменных. Рассмотрим этот момент подробнее. В соответствии с Постулатом 4 при измерении физической величины (динамической переменной) A мы получаем одно из собственных значений соответствующего ей оператора \hat{A} . При этом предполагается, что состояние системы до измерения $|\Phi\rangle$ может быть описано в виде линейной комбинации собственных функций $|\psi_i\rangle$ этого оператора:

$$|\Phi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots + c_n|\psi_n\rangle. \quad (4.5.11)$$

Процесс измерения заключается в том, что волновая функция (4.5.11) при действии измерительного прибора «переходит» (редуцируется) в одну из собственных функций оператора, например $|\psi_k\rangle$, причем вероятность такого «перехода» равна $|c_k|^2$:

$$|\Phi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + \dots + c_k|\psi_k\rangle + \dots + c_n|\psi_n\rangle \rightarrow |\Phi\rangle = |\psi_k\rangle. \quad (4.5.12)$$

Иными словами, после измерения система остается в состоянии, описываемом одной из собственных функций оператора. Луи де Бройль писал в связи с этим: «В физической интерпретации волновой механики измерение играет принципиально важную роль. Именно оно, давая нам новую информацию, изменяет состояние наших знаний о системе или об изучаемой частице и резко меняет форму волновой функции Ψ , представляющей наши знания».

Таким образом, действие измерительного прибора оказывается настолько существенным по своему влиянию на систему, что этот факт нашел свое отражение в концептуальной схеме квантовой теории изначально. В этом заключается принципиальное отличие квантовой теории от классической механики. Например, при описании траектории падающего тела в механике Ньютона не делают поправку на наблюдателя, в случае же изучения движения электрона такая поправка необходима, поскольку прибор наблюдателя существенно возмущает состояние электрона.

Предположим далее, что нам необходимо измерить две наблюдаемые физические величины A и B , которым соответствуют линейные эрмитовы операторы \hat{A} и \hat{B} . И в этом случае процесс измерения и его влияние на волновую функцию системы должны быть описаны схемой (4.5.12). Однако это возможно только в том случае, когда набор функций $|\psi_k\rangle$ является набором собственных функций и для оператора \hat{A} , и для оператора \hat{B} . Эта общность собственных функций приводит к коммутруемости операторов (см. § 3.3, теорема 5):

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (4.5.13)$$

Таким образом, можно сформулировать следующее важное утверждение квантовой механики.

Одновременно измеримы только те наблюдаемые физические величины A и B , операторы которых \hat{A} и \hat{B} коммутируют.

Приведем примеры одновременно измеримых наблюдаемых физических величин:

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0, \quad (4.5.14)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad (4.5.15)$$

где \hat{q}_i, \hat{q}_j — обобщенные координаты, а \hat{p}_i, \hat{p}_j — обобщенные импульсы. Коммутируют также операторы \hat{x} и \hat{p}_y :

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0. \quad (4.5.16)$$

Однако координата x и компонента импульса p_x не могут быть измерены одновременно, поскольку коммутатор соответствующих операторов $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ отличен от нуля:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (4.5.17)$$

В общем случае, если $i \neq j$, то операторы компонент импульса и координаты не коммутируют:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar. \quad (4.5.18)$$

Коммутаторы играют также важную роль при изучении внутренней связи классической и квантовой теорий. Так, сопоставляя выражения (4.5.7) и (2.4.28), можно найти соотношение, связывающее скобки Пуассона с коммутаторами любой пары операторов:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \frac{\hbar}{i} \{A, B\} = -i\hbar \{A, B\}. \quad (4.5.19)$$

Тогда легко показать, что выражение (4.5.18) следует из соотношения:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = \frac{\hbar}{i} \{q_i, p_j\} = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar. \quad (4.5.20)$$

Принцип соответствия Бора утверждает, что классическую механику можно рассматривать как предельный случай квантовой.

Если предположить, что постоянная \hbar бесконечно мала, результаты классической и квантовой механики асимптотически совпадают.

При условии $\hbar \rightarrow 0$ неопределенности в описании Δp и Δx могут независимо друг от друга принимать сколь угодно малые значения: $\Delta p \rightarrow 0$ или

$\Delta x \rightarrow 0$. Это и означает, что движение теряет квантовый характер и в силу вступает классическое понятие траектории. При этом из соотношения (4.5.20) следует, что соответствующий коммутатор равен нулю, т.е. принцип неопределенностей теряет силу.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Перечислите основные положения квантовой механики.
2. Какую интерпретацию имеет волновая функция?
3. Перечислите основные свойства волновой функции. Какую размерность она имеет? От каких переменных зависит?
4. Приведите определение: а) плотности вероятности; б) электронной плотности.
5. Чему равна плотность вероятности нахождения частицы в точке с координатой x , если ее волновая функция имеет вид: $\psi(x) = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$?
6. Запишите условия нормировки и ортогональности волновых функций (в скобках Дирака и в интегральной форме). Используя символ Кронекера, запишите условие ортонормировки волновых функций.
7. Покажите, что условие нормировки является следствием математической формулы полной вероятности.
8. Пусть система состоит из трех не взаимодействующих подсистем A , B и C . Запишите выражения: а) для полной волновой функции; б) для полной энергии системы.
9. Почему операторы играют важную роль в квантовой механике?
10. Какой вид имеют операторы физических величин:
 - а) операторы координат x , y , z ;
 - б) операторы компонент импульса p_x , p_y , p_z ;
 - в) операторы компонент углового момента L_x , L_y , L_z ;
 - г) оператор полной энергии?Какими свойствами они обладают?
11. Запишите выражение для коммутатора двух операторов. Какую информацию несут коммутаторы операторов физических величин?
12. Можно ли одновременно измерить следующие физические величины:
 - а) координату x и x -компоненту импульса;
 - б) координату z и z -компоненту импульса;
 - в) координату y и z -компоненту импульса;
 - г) x -компоненту и z -компоненту импульса?
13. В каком случае можно одновременно измерить: а) кинетическую и потенциальную энергии; б) полную и потенциальную энергии? Поясните ответ.
14. Сформулируйте принцип суперпозиции. В чем отличие его формулировок в классической и в квантовой механике?
15. Сравните измерения в классической и квантовой механике. Почему законы квантовой механики имеют вероятностный характер?
16. Что означает утверждение: волновая функция полностью определяет состояние квантово-механической системы?
17. Запишите выражение для среднего значения оператора физической величины A .
18. Какой вид имеет волновая функция электрона в стационарном состоянии?

19. Покажите, что для стационарных состояний плотность вероятности не зависит от времени.
20. Покажите, что для стационарных состояний среднее значение физической величины не зависит от времени.
21. Познакомьтесь с распределением типичного студента в воскресенье в послеобеденное время.

<i>Место пребывания</i>	<i>Вероятность</i>
<i>Дом друзей</i>	0,5
<i>Дома на диване</i>	0,2
<i>Путешествие</i>	0,2
<i>Стадион</i>	0,1
<i>Химическая лаборатория</i>	0
<i>Сумма</i>	1

Составьте аналогичную таблицу вашего распределения в понедельник до обеда.

ЗАДАЧИ

1. Вычислите нормировочный множитель для следующих волновых функций:
 - а) $\psi = N$ в интервале $[-1, 1]$;
 - б) $\psi(x) = Nx$ в интервале $[-1, 1]$;
 - в) $\psi(\varphi) = Ne^{im\varphi}$, где m — целое число, а φ принимает значения от 0 до 2π .
2. Составьте выражения для следующих коммутаторов физических величин:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]; [\hat{x}, \hat{p}_y]; [\hat{x}, \hat{p}_z].$$
3. Составьте выражения для следующих коммутаторов физических величин:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]; [\hat{L}_x, \hat{L}_z]; [\hat{L}_y, \hat{L}_z].$$
4. Покажите, что выполняются следующие коммутационные соотношения:
 - а) $[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = 0$;
 - б) $[\hat{L}_y, \hat{L}^2] = 0$;
 - в) $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$;
 где $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$.
5. Покажите, что выполняются следующие коммутационные соотношения:
 - а) $[\hat{x}, \hat{L}_x] = 0$;
 - б) $[\hat{y}, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{z}$;
 - в) $[\hat{z}, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{y}$.

6. Известно, что $[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar\hat{p}_z$. Используя правило циклической перестановки индексов, составьте выражения для коммутаторов $[\hat{L}_y, \hat{p}_z]$ и $[\hat{L}_z, \hat{p}_x]$.
7. Покажите, что выполняются следующие коммутационные соотношения:
- $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$;
 - $[x, \hat{p}_y] = 0$;
 - $[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$.
8. Докажите следующее свойство коммутатора:

$$[\hat{A}, \hat{B}_1 \cdot \hat{B}_2] = \hat{B}_1[\hat{A}, \hat{B}_2] + [\hat{A}, \hat{B}_1]\hat{B}_2$$

9. Используя результаты задач 7 и 8, покажите, что $[\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \hat{x}] = \frac{-i\hbar\hat{p}_x}{m}$.
10. Используя результаты задач 7 и 8, покажите, что для оператора Гамильтона \hat{H} в потенциальном поле $U(x)$ выполняются следующие коммутационные соотношения:
- $[\hat{H}, \hat{x}] = \frac{-i\hbar}{m} \hat{p}_x$;
 - $[\hat{H}, \hat{p}_x] = i\hbar \frac{\partial U}{\partial x}$.
11. Покажите, что если $|\psi_n\rangle$ и $|\psi_m\rangle$ – различные собственные функции эрмитова оператора \hat{A} , то следующее скалярное произведение равно нулю:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = 0.$$

12. Покажите, что если нормированная функция $|\psi_n\rangle$ является собственной функцией оператора \hat{A} , то среднее значение физической величины \bar{A} в состоянии $|\psi_n\rangle$ равно собственному значению a_n .
13. Покажите, что среднее значение оператора импульса является вещественным.
14. Разложение некоторой функции по собственным функциям оператора \hat{A} имеет вид $|\Phi\rangle = 0,707|\psi_1\rangle + 0,5|\psi_2\rangle + 0,5|\psi_3\rangle$. С какими вероятностями при измерении физической величины A появляются собственные значения a_1 , a_2 и a_3 ? Чему равна сумма соответствующих вероятностей?
15. Найдите собственное значение оператора \hat{L}_z , принадлежащее собственной функции $\Phi = Ne^{im\varphi}$, где m – целое число. (Используйте выражение $\hat{L}_z = \hat{p}_\varphi$.)
16. Найдите собственное значение оператора x -компоненты импульса \hat{p}_x , принадлежащее собственной функции $\Phi = Ne^{ikx}$, где $k = 2\pi p/h$.
17. Найдите собственное значение оператора кинетической энергии \hat{T} , принадлежащее собственной функции $\Phi = Ne^{ikx}$, где $k = 2\pi p/h$.

18. Получите выражение для плотности вероятности, если

$$\Psi = c_1 \psi_1(x) e^{-i\omega_1 t} + c_2 \psi_2(x) e^{-i\omega_2 t}.$$

19. Запишите выражение для оператора Гамильтона водородоподобного атома.

20. Запишите выражение для оператора Гамильтона: а) молекулы водорода; б) молекулярной системы, содержащей N электронов и M ядер.

21. Запишите уравнение Шредингера, описывающее студента, изучающего физику элементарных частиц. Получите выражение для оператора «Сдал – Не сдал», который имеет собственное значение $+1$, если студент сдает сессию, и -1 , если проваливается. Покажите, что состояние студента в конце семестра всегда является собственным состоянием этого оператора. (Задача взята из сб. «Физики шутят», 1966).

ЛИТЕРАТУРА

1. Суханов А. Д. Лекции по квантовой физике. — М.: Мир, 1991.
2. Блохинцев А. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1975.
4. Цюликке К. Квантовая химия. Т. 1 — М.: Мир, 1976.
5. Матвеев А. Н. Атомная физика. — М.: Высш. шк., 1989.
6. Ферми Э. Квантовая механика. — М.: Мир, 1965.
7. Мелешина А. М. Курс квантовой механики для химиков: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1980.
8. Иродов И. Е. Задачи по квантовой физике: Учеб. пособие для физ. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1991.
9. Дмитриев И. С. Электрон глазами химика. — Л.: Химия, 1986.
10. Каганов М. И. Электроны, фотоны, магны. — М.: Мир, 1979.
11. Компанец А. С. Что такое квантовая механика? — М.: Наука, 1977.
12. Данин Д. Вероятностный мир. — М.: Знание, 1981.

МОДЕЛЬНЫЕ ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ЗАДАЧИ

Ф. Хунд вспоминал: «С весны 1926 года уравнение Шредингера стали принимать как удобный и соответствующий математическим знаниям физиков того времени метод решения простейших задач. Эти обстоятельства вызвали около 1927 года поток приложений и разработку практических методов расчета».

Квантовая механика основана на постулатах (см. главу 4), формулировка которых имеет общий характер. В данной главе постулаты квантовой механики использованы при решении конкретных задач для систем, содержащих один электрон. Такие задачи называют одночастичными: движение электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками, прохождение частицы сквозь потенциальный барьер, гармонический осциллятор, плоский ротатор. Название каждой задачи связано с формой потенциала, в котором происходит движение частицы. Самым подробным образом рассмотрена задача о движении электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками. Она имеет простое решение, которое позволяет наглядно продемонстрировать важнейшие для химика понятия — квантовое число, узловая точка, знаки волновой функции, вырождение. Стационарные одночастичные задачи выступают как модели многих химических явлений и широко используются в химии.

Содержание

§ 5.1. Частица в одномерном потенциальном ящике

Свободное движение частицы. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальном ящике (одномерный случай). Интерпретация квантового числа. Диаграмма энергетических уровней. Волновые функции, их узловые свойства и графическое представление.

§ 5.2. Частица в трехмерном потенциальном ящике

Разделение переменных. Энергия частицы в трехмерном потенциальном ящике. Вырождение энергетических уровней.

§ 5.3. Модель свободного электрона для π -систем

Электронная структура и электронные спектры поглощения сопряженных линейных углеводородов.

§ 5.4. Потенциальные барьеры

Потенциальная ступенька и потенциальный барьер. Коэффициент прохождения и коэффициент отражения. Туннельный эффект. Примеры применения в химии.

§ 5.5. Квантовый осциллятор

Особенности энергетического спектра и волновых функций осциллятора. Колебание двухатомной молекулы.

Вопросы и задачи

§ 5.1. ЧАСТИЦА В ОДНОМЕРНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ЯЩИКЕ

Свободное движение частицы. Рассмотрим движение частицы с массой m . Предположим, что такое движение совершается вдоль прямой линии (для определенности – вдоль оси x), при этом во всех точках потенциальная энергия частицы равна нулю, $U(x) = 0$. Такое движение частицы называется *свободным*. В этом случае одномерное стационарное уравнение Шредингера имеет вид (см. главу 4, табл. 4.2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (5.1.1)$$

Преобразуем уравнение (5.1.1) к *стандартной форме*. Для этого обе части уравнения умножим на $(-\frac{2m}{\hbar^2})$, а затем правую часть перенесем влево, в результате получим:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0. \quad (5.1.2)$$

Таким образом, уравнение (5.1.2) представляет собой обычное *дифференциальное уравнение второго порядка*. Общее решение уравнения (5.1.2) имеет вид:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{\pm ikx}. \quad (5.1.3)$$

где ψ_0 – *нормировочный множитель*. Убедимся, что решение (5.1.3) действительно удовлетворяет уравнению (5.1.2). Для этого вычислим производную первого порядка:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \pm ik\psi_0 e^{\pm ikx}, \quad (5.1.4)$$

а затем – производную второго порядка:

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = (ik)^2\psi_0 e^{\pm ikx} = -k^2\psi_0 e^{\pm ikx} = -k^2\psi(x). \quad (5.1.5)$$

С учетом (5.1.5) уравнение (5.1.2) приобретает вид:

$$-k^2\psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0. \quad (5.1.6)$$

Сокращая обе компоненты уравнения (5.1.6) на $\psi(x)$, получаем выражение для k^2 :

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (5.1.7)$$

Следовательно, энергия равна

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.1.8)$$

Таким образом, энергия при свободном движении частицы может принимать любые произвольные значения.

Найдем плотность вероятности обнаружения частицы в точке с координатами x , принимая для простоты, что нормировочный множитель функции (5.1.3) равен единице, $\psi_0 = 1$:

$$\rho(x) = \psi^*(x) \cdot \psi(x) = e^{+ikx} e^{-ikx} = 1. \quad (5.1.9)$$

Как видим, при свободном движении вероятность обнаружения частицы в любой точке пространства одинакова и в нашем примере равна единице.

Частица в потенциальном ящике. Пусть частица с массой m совершает свободное одномерное движение, ограниченное с двух сторон стенками. Тогда при столкновении со стенками ее потенциальная энергия увеличивается до очень большого значения. Пусть в точках $x=0$ и $x=a$ потенциальная энергия частицы равна бесконечности, $U(x)=\infty$, а в интервале от $x=0$ до $x=a$ она принимает нулевое значение, $U(x)=0$. При таких условиях частица не может выйти за границы интервала $[0, a]$. График потенциальной энергии такой частицы представлен на рис. 5.1.

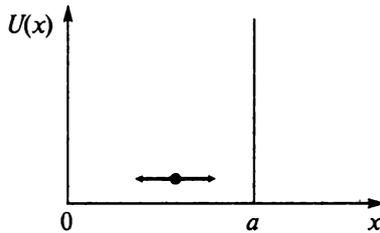


Рис. 5.1. Одномерное движение частицы в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками

Форма графика потенциальной энергии, изображенного на рис. 5.1, напоминает ящик (или яму) с бесконечно высокими стенками, поэтому задача получила название *движение частицы в потенциальном ящике (или яме) с бесконечно высокими стенками*.

Решение одномерного стационарного уравнения Шредингера (5.1.2) в этом случае будем искать в виде:

$$\psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}. \quad (5.1.10)$$

В точках пространства $x=0$ и $x=a$ уравнение Шредингера имеет тривиальное решение: $\psi(0)=0$ и $\psi(a)=0$. Это и есть дополнительные (*граничные*, или *краевые*) условия для нахождения постоянных A и B (5.1.10). Из первого граничного условия $\psi(0)=0$ находим:

$$\psi(0) = A + B = 0 \quad (5.1.11)$$

и, следовательно, $A = -B$.

Тогда выражение для волновой функции (5.1.10) можно переписать в виде:

$$\psi(x) = A(e^{+ikx} - e^{-ikx}). \quad (5.1.12)$$

Используя известную формулу Эйлера:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x, \quad (5.1.13)$$

получаем для волновой функции (5.1.12) тригонометрическое выражение

$$\psi(x) = (i2A)\sin kx. \quad (5.1.14)$$

Заменим коэффициент $(i2A)$ в (5.1.14) на общий нормировочный множитель N , тогда

$$\psi(x) = N\sin kx. \quad (5.1.15)$$

Для уточнения структуры волновой функции подставим в выражение (5.1.15) значение координаты $x = a$. С учетом второго граничного условия (в точке $x = a$ $\psi(a) = 0$), получим:

$$N\sin ka = 0. \quad (5.1.16)$$

Тригонометрическое уравнение (5.1.16) имеет решение при условии, что $ka = n\pi$, где параметр n принимает целочисленные значения $n = 1, 2, 3, \dots$ (Заметим, что значение $n = 0$ исключается, т.к. при этом всегда $\psi(x) = 0$). Параметр n называют **квантовым числом**. Следовательно, получаем выражение для k (ср. с формулой 5.1.7):

$$k = \frac{n\pi}{a}. \quad (5.1.17)$$

Тогда волновая функция (5.1.15) приобретает вид:

$$\psi(x) = N \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right). \quad (5.1.18)$$

Найдем выражение для множителя N из условия нормировки волновой функции на единицу в интервале $[0, a]$:

$$\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx = 1. \quad (5.1.19)$$

Подставив (5.1.18) в условие (5.1.19), получаем

$$N^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1. \quad (5.1.20)$$

Вычислим интеграл в выражении (5.1.20):

$$I = \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right)dx = \frac{1}{2}x \Big|_0^a - \frac{1}{4k} \sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \Big|_0^a. \quad (5.1.21)$$

В итоге получаем

$$I = \frac{a}{2} - \frac{1}{4k} [\sin(2n\pi) - \sin(0)] = \frac{a}{2}. \quad (5.1.22)$$

Подставляя вычисленный интеграл (5.1.22) в выражение (5.1.20), находим нормировочный множитель:

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}}. \quad (5.1.23)$$

Волновую функцию частицы в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками обозначают в зависимости от параметра n как $\psi_n(x)$, с учетом нормировочного множителя она имеет вид:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right). \quad (5.1.24)$$

Энергия частицы в потенциальном ящике. С учетом формулы (5.1.8) получаем выражение для энергии частицы в потенциальном ящике как функции параметра (квантового числа) n :

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2. \quad (5.1.25)$$

При $n = 1$ получаем наименьшее возможное значение энергии E_1 , зависящее только от массы частицы m и ширины потенциальной ямы a :

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (5.1.26)$$

Энергия в зависимости от значений квантового числа n принимает дискретные значения. С учетом (5.1.26) общее выражение для энергии частицы в одномерном потенциальном ящике (5.1.25) приобретает вид:

$$E_n = E_1 n^2. \quad (5.1.27)$$

Тогда значения энергии частицы в потенциальном ящике образуют ряд:

$E_1, 4E_1, 9E_1, 16E_1, 25E_1$ и т.д.

Это и означает, что энергия частицы в одномерном потенциальном ящике дискретная, *квантованная величина*.

Из (5.1.27) легко также получить общее выражение для энергии перехода между любыми двумя уровнями с квантовыми числами n_1 и n_2 :

$$\Delta E = E_1 (n_1^2 - n_2^2). \quad (5.1.28)$$

На рис. 5.2 представлена диаграмма соответствующих уровней энергии, а также приведены значения энергии перехода между двумя соседними уровнями.

Расстояние между энергетическими уровнями (5.1.28) зависит от массы частицы m и ширины ящика a . Чем больше m и чем больше a , тем меньше ΔE . При условии $a \rightarrow \infty$ энергетические уровни сближаются, а наименьшее значение энергии $E_1 \rightarrow 0$. Это означает, что энергия теряет квантовый характер и становится непрерывной величиной.

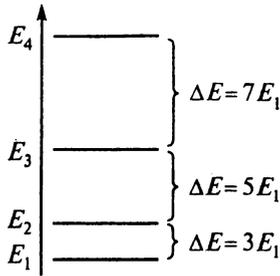


Рис. 5.2. Диаграмма энергетических уровней частицы в одномерном потенциальном ящике

Волновые функции частицы в одномерном потенциальном ящике. Графики волновых функций $\psi_n(x)$ для значений квантового числа $n = 1, 2, 3$ показаны на рис. 5.3, а соответствующие графики плотности вероятности — на рис. 5.4. Графики функций $\psi_n(x)$ и $\psi_n^*(x)$ принято изображать на диаграмме энергетических уровней, которые, в свою очередь, совмещают с графиком потенциальной энергии.

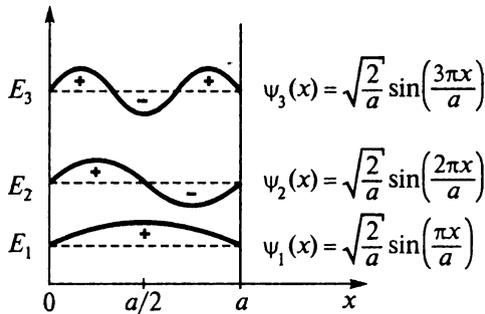


Рис. 5.3. Волновые функции частицы в потенциальном ящике

Анализ поведения волновой функции в состоянии с квантовым числом $n = 2$, $\psi_2(x)$ показывает (рис. 5.3), что кроме точек $x = 0$ и $x = a$, в которых $\psi_2(0) = \psi_2(a) = 0$, имеется еще одна точка $x = a/2$, в которой значение волновой функции обращается в нуль, $\psi_2(a/2) = 0$. Такие точки пространства называют **узловыми точками**. При переходе через узловую точку волновая функция меняет знак. С увеличением квантового числа n число узловых точек также увеличивается (рис. 5.3). Чтобы найти узловые точки, волновую функцию приравнивают нулю:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) = 0. \quad (5.1.29)$$

Откуда следует, что

$$\frac{n\pi}{a}x = m\pi \quad \text{или} \quad x = \frac{ma}{n}, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.1.30)$$

Для нижнего энергетического уровня с $n = 1$ значения x равны: $0, a, 2a, \dots$. Однако по условию задачи частица не может находиться за границей точки a . Следовательно, при $n = 1$ волновая функция не имеет узлов. Из выражения (5.1.30) следует, что при $n = 2$

$$x = \frac{ma}{2}, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.1.31)$$

Следовательно, на интервале $[0, a]$ x принимает три значения: $0, \frac{a}{2}, a$.

Однако узловой точкой является точка $x = \frac{a}{2}$. И наконец, для уровня с квантовым числом $n = 3$ получаем: $x = 0, \frac{a}{3}, \frac{2a}{3}, a$. Узловые точки для функции $\psi_3(x)$ равны $x = \frac{a}{3}$ и $x = \frac{2a}{3}$. В общем случае для волновой функции $\psi_n(x)$ число узлов равно $(n - 1)$.

Волновая функция $\psi_1(x)$ имеет только положительные значения (рис. 5.3). Волновая функция $\psi_2(x)$ в интервале $[0, a/2]$ имеет положительные значения, а при переходе через узловую точку $a/2$ она меняет знак и в интервале $[a/2, a]$ принимает отрицательные значения. На графиках $\psi_n(x)$ области пространства с положительными и отрицательными значениями функций принято указывать знаками «+» и «-». На рис. 5.4. представлены графики плотности вероятности для частицы в одномерном потенциальном ящике.

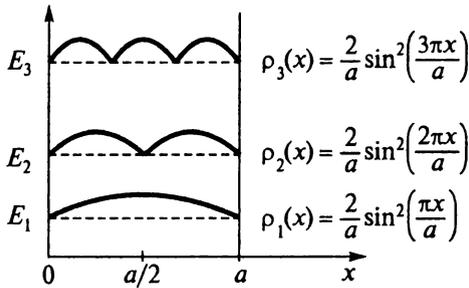


Рис. 5.4. Плотности вероятности для частицы в одномерном потенциальном ящике

Как видим из рис. 5.4, в зависимости от значений n частица с волновой функцией $\psi_n(x)$ имеет различное распределение в пространстве. В нижнем энергетическом состоянии с $n = 1$ функция $\psi_1(x)$ принимает нулевые значения лишь на концах интервала движения, а в центре интервала ($x = a/2$) она имеет максимальное значение. Поскольку плотность вероятности обнаружения частицы ρ_1 в точке $x = a/2$ связана с квадратом волновой функции $\psi_1(x)$, получаем:

$$\rho_1(a/2) = |\psi_1(a/2)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{2}{a}. \quad (5.1.32)$$

Это означает, что плотность вероятности обнаружения частицы в потенциальном ящике принимает максимальное значение в точке $x = a/2$.

Итак, для $n = 1$ плотность вероятности максимальна в точке $x = a/2$, а для $n = 2$ имеются две таких точки $x = a/4$ и $x = 3a/4$, для $n = 3$ — таких точек три и т.д. Для волновой функции плотность вероятности принимает максимальное значение в n точках на оси x . При условии $n \rightarrow \infty$ максимумы плотности вероятности образуют континуум. В этом случае вероятность обнаружить частицу в каждой точке прямой одинакова. Это означает, при условии $n \rightarrow \infty$ задача теряет квантовый характер и в силу вступает классическое понятие траектории движения.

§ 5.2. ЧАСТИЦА В ТРЕХМЕРНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ЯЩИКЕ

Рассмотрим свободное движение частицы в трехмерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками. В этом случае предполагается, что частица движется в трехмерном пространстве и ее положение может быть охарактеризовано координатами (x, y, z) . Ограничения на движение частицы аналогичны одномерной задаче (см. § 5.1):

$$\begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases} \quad (5.2.1)$$

Из условий (5.2.1) следует, что внутри потенциального ящика с размерами a, b и c (рис. 5.5) потенциал равен нулю, $U(x, y, z) = 0$, а на его границах и за их пределами он обращает в бесконечность, $U = \infty$.

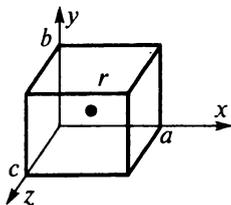


Рис. 5.5. Частица в трехмерном потенциальном ящике

Волновая функция частицы в трехмерном потенциальном ящике зависит от координат x, y, z и может быть найдена при решении стационарного трехмерного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi. \quad (5.2.2)$$

Уравнение (5.2.2.) решают методом разделения переменных. В этом случае волновую функцию Ψ представляют в виде произведения трех независимых функций $X(x), Y(y), Z(z)$, каждая из которых зависит от одной переменной:

$$\Psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z). \quad (5.2.3)$$

Тогда, подставляя функцию (5.2.3) в уравнение (5.2.2), получаем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 XYZ}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 XYZ}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 XYZ}{\partial z^2} \right) = E \cdot XYZ. \quad (5.2.4)$$

Для простоты записи в уравнении (5.2.4) мы опустили скобки, указывающие на зависимость функции от соответствующей координаты.

Поскольку функция X зависит от переменной x , функция Y — от переменной y , а функция Z — от переменной z , в первом слагаемом уравнения (5.2.4) за знак второй производной можно вынести функции Y и Z , во втором — функции X и Z и в третьем — функции X и Y . При этом уравнение (5.2.4) приобретает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E \cdot XYZ. \quad (5.2.5)$$

Если уравнение (5.2.5) умножить на $\frac{1}{XYZ}$, можно получить явное выражение для полной энергии частицы:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right). \quad (5.2.6)$$

Таким образом, энергия частицы в трехмерной потенциальной яме может быть представлена в виде суммы трех независимых слагаемых, каждое из которых зависит от одной переменной — либо x , либо y , либо z . Введем обозначения для этих слагаемых:

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right), \\ E_y &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right), \\ E_z &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right). \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

С учетом обозначений (5.2.7) выражение для полной энергии (5.2.6) приобретает вид:

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (5.2.8)$$

Отметим также, что составляющие полной энергии (5.2.7) можно воспринимать как решения соответствующих *одномерных уравнений* (ср. с 5.1.8):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right) &= E_x X, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) &= E_y Y, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) &= E_z Z. \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

Решение одномерного уравнения Шредингера приведено в § 5.1. Аналогичные выражения для составляющих полной энергии имеют вид:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}, \\ E_y &= \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}, \\ E_z &= \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

По аналогии с (5.1.17) введем выражения для k_x , k_y и k_z :

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{n_x \pi}{a}, \\ k_y &= \frac{n_y \pi}{b}, \\ k_z &= \frac{n_z \pi}{c}, \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

где параметры n_x , n_y и n_z — квантовые числа, которые независимо друг от друга принимают целые значения 1, 2, 3, ... Окончательно, с учетом (5.2.10) и (5.2.11), выражение для энергии как функции от квантовых чисел n_x , n_y и n_z записывается в виде:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right). \quad (5.2.12)$$

Рассмотрим случай, когда частица движется в кубическом потенциальном ящике (рис. 5.5) с размерами $a = b = c$. Тогда выражение для полной энергии (5.2.12) несколько упрощается:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (5.2.13)$$

Очевидно, что в этом случае различным наборам квантовых чисел могут соответствовать одинаковые энергии. Так, например, если $n_x = 2$, $n_y = n_z = 1$, то энергия E_{211} оказывается такой же, как и в случае, когда $n_y = 2$, $n_x = n_z = 1$ и когда $n_z = 2$, $n_x = n_y = 1$:

$$E_{211} = E_{121} = E_{112}. \quad (5.2.14)$$

Такие состояния называются **вырожденными**, а количество уровней с одинаковым значением энергии — **кратностью вырождения**. Следовательно, вырождение (5.2.14) является трехкратным. Диаграмма энергетических уровней такой частицы представлена на рис 5.6.

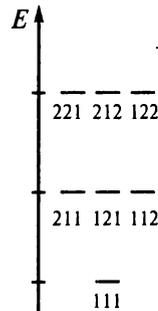


Рис. 5.6. Диаграмма энергетических уровней частицы в трехмерном потенциальном кубическом ящике

Значения энергии уровней для определенных наборов квантовых чисел можно получить из выражения (5.2.13), например:

$$E_{111} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2m a^2}, \quad (5.2.15)$$

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6 \hbar^2\pi^2}{2m a^2}, \quad (5.2.16)$$

$$E_{221} = E_{122} = E_{212} = \frac{9 \hbar^2\pi^2}{2m a^2}. \quad (5.2.17)$$

Отметим также, что случаи, приводящие к вырождению энергетических уровней, связаны с наличием определенной симметрии рассматриваемой системы (в частности, пространственной симметрии). В нашей задаче эта симметрия связана с равенством ребер потенциального куба, в котором движется частица ($a = b = c$). Более подробно свойства симметрии изучаемых объектов будут рассмотрены в последующих разделах.

§ 5.3. МОДЕЛЬ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОНА ДЛЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

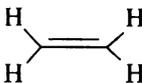
В приложениях к химическим и физико-химическим проблемам задача о движении электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками получила название модели свободного электрона. Эта модель может быть использована для описания электронной структуры сопряженных и ароматических углеводородов, для расчета их электронных спектров поглощения, для описания металлической связи и во многих других задачах.

Следует отметить, что такой подход был особо популярен на ранних этапах развития квантовой химии. В настоящее время с появлением сравнительно точных квантово-химических методов и соответствующим развитием вычислительной техники он имеет лишь методологическое значение. Однако мы рассматриваем модель свободного электрона, поскольку в целом ряде случаев она позволяет оценить на качественном уровне многие свойства достаточно сложных органических структур, используя лишь простые «подручные» вычислительные средства.

Рассмотрим применение модели свободного электрона для описания электронных спектров поглощения сопряженных углеводородов. Их типичными представителями являются линейные полиены C_nH_{n+2} , для которых характерно чередование одинарных и двойных связей. Примеры сопряженных линейных полиенов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Структурные формулы и молекулярные графы линейных полиенов

Молекула	Структурная формула	Молекулярный граф
Этилен, C_2H_4		

Особенностью структуры линейного полиена является цепочка связанных (сопряженных) атомов, вдоль которой движутся электроны, образующие π -систему (π -электроны). При этом π -электроны «не привязаны» к какой либо паре углеродных атомов полиена, как это обычно бывает в случае σ -связи, а распределены по всем атомам, которые включены в π -систему. В некоторых случаях σ -связи также могут иметь делокализованный характер, например, в диборане B_2H_6 электроны делокализованы на мостиковых σ -связях. Атомы водорода не принимают участия в образовании π -электронной системы, поскольку связаны с углеродом простой σ -связью. В связи с этим структуру сопряженного углеводорода удобно описывать в виде специального молекулярного графа. Вершины графа представляют углеродные атомы, а ребра — соответствующие связи.

В модели свободного электрона линейная цепочка атомов углерода рассматривается как одномерный потенциальный ящик, внутри которого находятся электроны. Соответствующий потенциал внутри ящика (см. § 5.1) равен нулю, а за его пределами — бесконечности (рис. 5.7). Это означает, что π -электрон может находиться внутри ящика, но не может выйти за его пределы.



Рис. 5.7. Потенциальный ящик для сопряженного линейного полиена в модели свободного электрона

Отметим, что в этой максимально упрощенной модели химической связи не рассматривается взаимодействие электронов друг с другом, а также взаимодействие электронов с ядрами атомов.

Движение электронов ограничено линейными размерами сопряженной системы. Если число атомов углерода в молекуле углеводорода равно N , то ширина потенциального ящика равна расстоянию между концевыми атомами:

$$a = (N - 1)R, \quad (5.3.1)$$

где $R = 1,4 \text{ \AA} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ — типичная длина C—C связи в сопряженных системах. В модели свободного электрона, однако, предполагают, что электрон может выходить за пределы цепи на некоторое расстояние. В про-

стейшем случае ширину потенциального ящика принимают равной длине углеродной цепи, увеличенной на одно звено с каждого ее конца:

$$a = (N - 1)R + 2R = (N + 1)R. \quad (5.3.2)$$

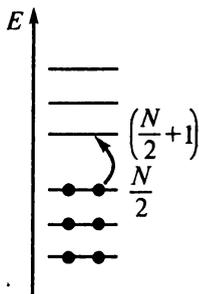


Рис. 5.8. Схематическое описание перехода электрона между энергетическими уровнями

В сопряженной системе каждый углеродный атом дает по одному электрону в общую π -систему. Электроны, в свою очередь, распределяются на соответствующих энергетических уровнях (рис. 5.2). При этом в силу принципа Паули (см. главу 6) на каждом уровне располагается не более двух электронов. Следовательно, в молекуле сопряженного углеводорода, содержащей N углеродных атомов, электроны располагаются на $\frac{N}{2}$ энергетических уровнях, а следующие уровни, начиная с уровня $(\frac{N}{2} + 1)$, являются свободными (не занятыми электронами) уровнями (рис. 5.8).

Спектральный переход, как и в случае атома водорода, может быть интерпретирован как переход электрона под действием излучения световой волны с одного энергетического уровня на другой. Нижний по энергии спектральный переход может быть осуществлен как переход электрона с уровня $\frac{N}{2}$ на уровень $(\frac{N}{2} + 1)$.

Энергия уровня выражается через массу электрона m , ширину потенциального ящика a и квантовое число уровня n (см. § 5.1):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2. \quad (5.3.3)$$

Тогда энергия спектрального перехода ΔE между уровнями $(\frac{N}{2} + 1)$ и $\frac{N}{2}$ равна разности энергий соответствующих уровней:

$$\Delta E = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right]. \quad (5.3.4)$$

С учетом выражения для ширины потенциального ящика (5.3.2) после простых преобразований выражения (5.3.4) получаем формулу для энергии перехода:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2(N+1)}. \quad (5.3.5)$$

Используя условие частот Бора (1.4.3), можно получить выражение для волнового числа спектрального перехода:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar c}. \quad (5.3.6)$$

Подставляя численные значения \hbar , c , m (см. Приложение) и длину C—C сопряженной связи $R = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м, получаем окончательную формулу для волнового числа (в см^{-1}) как функцию числа углеродных атомов N :

$$\tilde{\nu} = \frac{154739}{N+1} \quad (\text{см}^{-1}). \quad (5.3.7)$$

В табл. 5.2 конкретные вычисления для некоторых сопряженных линейных полиенов сопоставлены с соответствующими экспериментальными величинами.

Таблица 5.2

Сопоставление вычисленных волновых чисел с экспериментальными значениями

Молекула	Волновое число, $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), эксперимент	Волновое число, $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), расчет
Этилен, C_2H_4	61500	51580
Бутадиен, C_4H_6	46080	30948
Гекса триен, C_6H_8	39750	22106
Октатетраен, C_8H_{10}	32900	17193
Декапентаен, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	29940	14067

Очевидно, что вычисленные значения волнового числа $\tilde{\nu}$ заметно отличаются от экспериментальных величин. С другой стороны, результаты расчета и эксперимента неплохо коррелируют между собой (рис. 5.9). Из рис. 5.9 также очевидна их линейная связь. Это характеризует модель свободного электрона как теоретический метод, который качественно верно передает особенности изменения частоты поглощения с изменением длины цепи сопряжения.

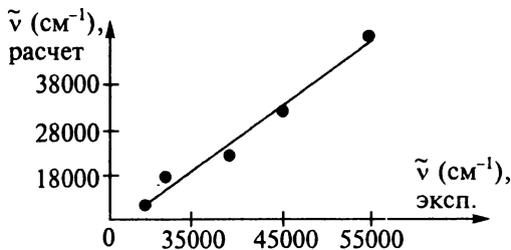


Рис. 5.9. Корреляция рассчитанных и экспериментальных частот поглощения полиенов

Несмотря на относительную грубость рассмотренного метода, он качественно верно передает основные особенности в спектральных свойствах сопряженных линейных полиенов. При описании спектров ароматических систем можно воспользоваться двумерной моделью, в которой молекула рассматривается как прямоугольный двумерный потенциальный ящик.

§ 5.4. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ

Как хорошо известно, в классической механике движение происходит при условии, что полная энергия частицы E больше, чем ее потенциальная энергия U :

$$E > U. \quad (5.4.1)$$

Действительно, полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = T + U. \quad (5.4.2)$$

Кинетическая энергия частицы больше нуля, $T > 0$. Следовательно, разность полной и потенциальной энергий также больше нуля, т.е. выполняется условие (5.4.1). Отметим, что задача о движении частицы в потенциальном ящике (см. § 5.1 и § 5.2) удовлетворяет условию (5.4.1), поскольку внутри ящика потенциальная энергия равна нулю, $U = 0$. Однако в квантовой механике движение возможно и при условии, что полная энергия меньше потенциальной, $E < U$. Такие задачи объединяют общим названием **потенциальные барьеры**.

Потенциальная ступенька является одним из таких примеров. Рассмотрим движение частицы с массой m вдоль координатной оси x (рис. 5.10). В области пространства I ($x < 0$) потенциальная энергия равна нулю, $U = 0$. При этом полная энергия движущейся частицы больше нуля, $E > 0$. В области II ($x \geq 0$) потенциальная энергия принимает значение U_0 . Форма графика потенциальной энергии (рис. 5.10) напоминает ступеньку (или барьер). Для определенности будем считать, что частица движется из области I в область II, т.е. слева направо.

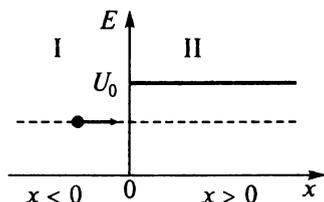


Рис. 5.10. Потенциальная ступенька

Согласно классической механике, движение в область II ($x \geq 0$) возможно лишь в том случае, когда $E > U_0$. В такой ситуации частица беспрепятственно проходит над барьером. Если энергия классической частицы меньше U_0 , то частица полностью отражается от барьера. В квантовой механике в об-

щем случае существует ненулевая вероятность отражения от потенциальной ступеньки (барьера) даже при условии, что $E > U_0$, и прохождения частицы сквозь ступеньку (барьер) при условии, что $E < U_0$.

В сборнике «Физики шутят» (1966) эта задача описывается следующим образом: «К математической теории охоты. Метод Шредингера. В любом случае существует положительная, отличная от нуля вероятность, что лев сам окажется в клетке. Сидите и ждите».

Рассмотрим движение частицы в области I. Обозначим волновую функцию частицы в этом случае $\psi_I(x)$ и запишем, как и в случае свободного движения частицы (§ 5.1), соответствующее уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x), \quad (5.4.3)$$

приведем его к стандартному виду

$$\frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} + k_I^2 \psi_I(x) = 0, \quad (5.4.4)$$

где $k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$.

Общее решение уравнения (5.4.4) имеет вид:

$$\psi_I(x) = A e^{ik_I x} + B e^{-ik_I x}. \quad (5.4.5)$$

Первую часть функции (5.4.5) можно интерпретировать как падающую на потенциальную ступеньку волну (движение частицы слева направо в области I), а вторую часть — как волну, отраженную от ступеньки (движение справа налево в области I). Коэффициенты A и B обычно называют амплитудами волн. Они определяют вероятность прохождения волны через ступеньку (барьер), а также вероятность ее отражения от ступеньки (барьера).

Рассмотрим теперь движение частицы в области II. Пусть полная энергия частицы больше потенциальной, $E > U_0$. В этом случае соответствующая волновая функция $\psi_{II}(x)$ должна быть решением уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + U_0 \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x). \quad (5.4.6)$$

Вводя обозначение $k_{II}^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$, получаем уравнение, аналогичное (5.4.4):

$$\frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + k_{II}^2 \psi_{II}(x) = 0. \quad (5.4.7)$$

Дифференциальные уравнения (5.4.4) и (5.4.7) имеют одинаковую структуру, поэтому их общие решения сходны:

$$\psi_{II}(x) = C e^{ik_{II} x} + D e^{-ik_{II} x}. \quad (5.4.8)$$

Рассмотрим движение частицы из области I в область II, тогда волновую функцию $\psi_{II}(x)$ следует записать в виде:

$$\psi_{II}(x) = C e^{ik_{II} x}. \quad (5.4.9)$$

В табл. 5.3 приведены для сравнения основные формулы, описывающие движение частицы в областях I и II потенциальной ступеньки.

Таблица 5.3

**Основные обозначения и формулы,
описывающие задачу о потенциальной ступеньке**

Область I ($x < 0$)	Область II ($x > 0$)
$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x)$	$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + U_0 \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x)$
$\frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} + k_I^2 \psi_I(x) = 0$	$\frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + k_{II}^2 \psi_{II}(x) = 0$
$k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$	$k_{II}^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$
$\psi_I(x) = A e^{ik_I x} + B e^{-ik_I x}$ A – амплитуда падающей волны, B – амплитуда отраженной волны	$\psi_{II}(x) = C e^{ik_{II} x}$ C – амплитуда прошедшей волны

Для определения амплитуд B и C рассмотрим поведение волновых функций $\psi_I(x)$ и $\psi_{II}(x)$ на границе областей I и II в точке $x=0$. Волновая функция должна оставаться непрерывной и непрерывно дифференцируемой (§ 4.1) на всем рассматриваемом пространстве (и даже в точках, где потенциальная энергия испытывает разрыв). Следовательно, наши функции, а также их производные непрерывны в областях I и II, поэтому в точке $x=0$ должны иметь место соотношения:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad (5.4.10)$$

$$\left. \frac{d\psi_I(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \right|_{x=0}. \quad (5.4.11)$$

Условия, налагаемые на волновые функции (5.4.10, 5.4.11), обычно называются *условиями шивки*. Подставим выражения для волновых функций (5.4.5) и (5.4.9) в соотношения (5.4.10) и (5.4.11). При этом предположим, что амплитуда падающей волны равна единице, $A=1$, т.е. частица с неизбежностью движется из «минус» бесконечности ($-\infty$). В результате получаем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} 1 + B = C \\ k_I(1 - B) = k_{II}C. \end{cases} \quad (5.4.12)$$

Из системы (5.4.12) величины амплитуд B и C можно выразить через k_I и k_{II} :

$$B = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}}, \quad (5.4.13)$$

$$C = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}}. \quad (5.4.14)$$

Отражение от ступеньки при условии $E > U_0$. Предположим, что частица проходит над барьером (ступенькой), т.е. $E > U_0$. Вычислим квадрат амплитуды B :

$$R = B^2 = \left(\frac{k_1 - k_{11}}{k_1 + k_{11}} \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}} \right)^2. \quad (5.4.15)$$

Очевидно, что коэффициент отражения R можно интерпретировать как вероятность отражения частицы от барьера. Тогда соответствующий коэффициент прохождения частицы через барьер равен

$$T = 1 - R. \quad (5.4.16)$$

Если энергия частицы много больше величины потенциального барьера, $E \gg U_0$, то коэффициент отражения равен

$$R = \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E}}{\sqrt{E} + \sqrt{E}} \right)^2 = 0. \quad (5.4.17)$$

Это означает, что частица *полностью проходит над ступенькой*, вероятность отражения близка к нулю, $T = 1$, $R = 0$. В том случае, когда энергия частицы в точности равна высоте барьера, $E = U_0$, коэффициент отражения равен

$$R = \left(\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E}} \right)^2 = 1, \quad (5.4.18)$$

т.е. частица *полностью отражается* от ступеньки. Легко вычислить коэффициент отражения R в промежуточном случае. Если превышение энергии частицы над высотой потенциального барьера выражать в виде $E = \theta U_0$, то коэффициент отражения равен

$$R = \left(\frac{\sqrt{\theta} - \sqrt{\theta - 1}}{\sqrt{\theta} + \sqrt{\theta - 1}} \right)^2, \quad (5.4.19)$$

где θ — параметр превышения энергии частицы над высотой ступеньки. Соответствующий график зависимости коэффициента отражения R от параметра θ представлен на рис. 5.11.

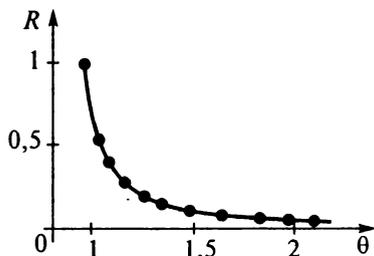


Рис. 5.11. Зависимость коэффициента отражения R от параметра превышения энергии частицы над высотой барьера θ

Из рис. 5.11 видно, что коэффициент R резко падает по мере увеличения энергии частицы E .

Прохождение через барьер при условии $E < U_0$. Рассмотрим теперь ситуацию, когда энергия частицы меньше, чем высота потенциальной ступеньки, $E < U_0$. В этом случае k_{II} является чисто мнимой величиной. Запишем ее в виде:

$$k_{II} = i\beta, \quad (5.4.20)$$

где вещественная величина β равна

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (5.4.21)$$

Вычислим коэффициент отражения R :

$$R = BB^* = \left| \frac{k_1 - i\beta}{k_1 + i\beta} \right|^2 = 1. \quad (5.4.22)$$

Следовательно, отражение в этом случае является полным. Однако это не значит, что частица отражается от ступеньки в точке $x=0$ и не проникает в область II. Подставим выражение для амплитуды C (5.4.14) в волновую функцию (5.4.9). Тогда учитывая (5.4.20), получим волновую функцию частицы, движущейся в области II:

$$\psi_{II}(x) = \frac{2k_1}{k_1 + i\beta} e^{-\beta x}. \quad (5.4.23)$$

Получим также выражение для плотности вероятности нахождения частицы в точке x ($x > 0$):

$$\rho(x) = \psi_{II}\psi_{II}^* = \frac{4k_1^2}{k_1^2 + \beta^2} e^{-2\beta x}. \quad (5.4.24)$$

Как следует из (5.4.24), с определенной вероятностью можно обнаружить частицу за потенциальной ступенькой, в области положительных значений x . Однако эта вероятность экспоненциально убывает с увеличением x . Причем, чем больше высота ступеньки U_0 , тем быстрее падает плотность вероятности, $\rho(x)$. Если $U_0 \rightarrow \infty$ (как в случае потенциального ящика с бесконечно высокими стенками), то $\rho(x) \rightarrow 0$, т.е. обнаружить частицу за ступенькой невозможно.

Потенциальный барьер и туннельный эффект. Рассмотрим потенциальный барьер следующей формы (рис. 5.12).

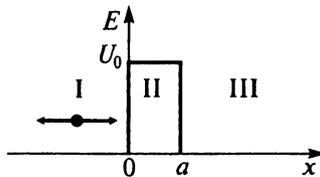


Рис. 5.12. Потенциальный барьер

В области I ($x < 0$) значение потенциала равно нулю, $U(x) = 0$, в области II ($0 \leq x \leq a$) $U(x) = U_0$, а в области III ($a < x$) потенциал вновь равен нулю.

Как и в предыдущем случае, обозначим соответствующие волновые функции: $\psi_I(x)$ для области I, $\psi_{II}(x)$ для области II и $\psi_{III}(x)$ для области III. В этой задаче нас будет интересовать случай, когда энергия частицы меньше высоты барьера, $E < U_0$.

Для каждой из трех областей запишем уравнение Шредингера, приведем его к стандартному виду и опишем общие решения (табл. 5.4).

Таблица 5.4

**Основные формулы и обозначения,
описывающие задачу о потенциальном барьере**

Область I ($x < 0$)	Область II ($0 \leq x \leq a$)	Область III ($x > a$)
$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x)$	$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + U_0 \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x)$	$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{III}(x)}{dx^2} = E \psi_{III}(x)$
$\frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} + k_1^2 \psi_I(x) = 0$	$\frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + k_{II}^2 \psi_{II}(x) = 0$	$\frac{d^2 \psi_{III}(x)}{dx^2} + k_{III}^2 \psi_{III}(x) = 0$
$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$	$k_{II}^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$	$k_{III}^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$
$\psi_I(x) = e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x}$ B — амплитуда отраженной волны	$\psi_{II}(x) = C e^{ik_{II} x} + D e^{-ik_{II} x}$ C — амплитуда волны, прошедшей в область II D — амплитуда волны, отраженной в области II	$\psi_{III}(x) = E e^{ik_{III} x}$ E — амплитуда волны, прошедшей в область III

Как и в случае с потенциальной ступенькой, амплитуды B , C , D и E находят из условия сшивки волновых функций и их первых производных:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad (5.4.25)$$

$$\left. \frac{d\psi_I(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \right|_{x=0}, \quad (5.4.26)$$

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a), \quad (5.4.27)$$

$$\left. \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_{III}(x)}{dx} \right|_{x=a}. \quad (5.4.28)$$

Подстановка конкретных выражений для волновых функций, приведенных в табл. 5.4, и вычисление соответствующих производных приводит к следующей системе линейных относительно B , C , D и E уравнений:

$$\begin{cases} 1 + B = C + D \\ k_1(1 - B) = k_{II}(C - D) \\ C e^{ik_{II} a} + D e^{-ik_{II} a} = E e^{ik_{III} a} \\ k_{II}(C e^{ik_{II} a} - D e^{-ik_{II} a}) = k_{III} E e^{ik_{III} a}. \end{cases} \quad (5.4.29)$$

Решая систему уравнений (5.4.29) с учетом (5.4.20), можно получить следующее выражение для амплитуды E :

$$E = \frac{4ik_1\beta e^{-ik_1a}}{(k_1 + i\beta)^2 e^{\beta a} - (k_1 - i\beta)^2 e^{-\beta a}}. \quad (5.4.30)$$

Таким образом, амплитуда волны, характеризующая движение частицы в области III, отлична от нуля. Это означает, что микрочастица с некоторой вероятностью может преодолеть потенциальный барьер, несмотря на то, что ее энергия меньше высоты барьера, $E < U_0$. В этом случае соответствующий коэффициент прохождения сквозь барьер можно оценить по формуле:

$$T = |E^2| \approx D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}a}, \quad (5.4.31)$$

где предэкспоненциальный множитель D_0 включает величины, которые меняются относительно медленно с изменением высоты и ширины барьера.

Явление прохождения частицы сквозь потенциальный барьер при условии, что $E < U_0$, называется **туннельным эффектом**. В таком случае говорят, что частица *туннелирует*. Из выражения для коэффициента прохождения (5.4.31) следует, что вероятность такого *туннелирования* существенно зависит от ширины барьера и массы частицы.

Примеры туннелирования. Рассмотрим примеры туннельного переноса частиц. Впервые в физике туннельный эффект был использован для объяснения радиоактивного α -распада атомных ядер, например:



Дело в том, что α -частица — ядро атома гелия (He^{2+}) — не имеет достаточной энергии для того, чтобы покинуть нестабильное ядро. На этом пути необходимо преодолеть огромный (28 МэВ), но достаточно узкий (10^{-12} см — радиус ядра) потенциальный барьер. Советский ученый Георгий Гамов (1927) показал, что распад ядра возможен посредством туннелирования α -частицы.

Благодаря туннельному эффекту происходит также холодная эмиссия электронов из металлов и многие другие явления.

Туннельные эффекты в химии наиболее интересны для относительно тяжелых частиц. Как известно, на пути превращения реагентов в продукты имеется потенциальный барьер (рис. 5.13). При высоких температурах (при соответствующей активации реагентов) превращения проходят над барьером, $E > U_0$. Однако при низких температурах (часто в твердом состоянии) химические процессы могут проходить лишь по механизму туннельного переноса (через барьер), $E < U_0$.

Среди таких химических явлений особый интерес представляет внутри- и межмолекулярный перенос атома водорода. При туннельных переносах обычно рассматриваются кинетические зависимости. Характерная для туннельного эффекта зависимость логарифма константы скорости переноса атома водорода $\lg k$ от обратной температуры T^{-1} ($\lg k$ и T^{-1} называют *аррениусовскими координатами*) изображена на рис. 5.14.

Кинетическая зависимость имеет два характерных участка. Участок, описывающий линейную зависимость $\lg k$ от обратной температуры $1/T$, характеризует обычный «надбарьерный» процесс, проходящий в рамках теории Аррениуса. При низких температурах падение $\lg k$ прекращается

и далее не зависит от температуры. На этом участке происходит прямое проникновение сквозь барьер, т.е. туннельный эффект.

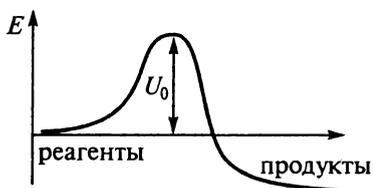


Рис. 5.13. Потенциальный барьер при химических превращениях

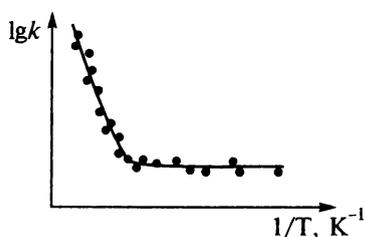
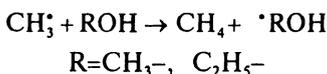
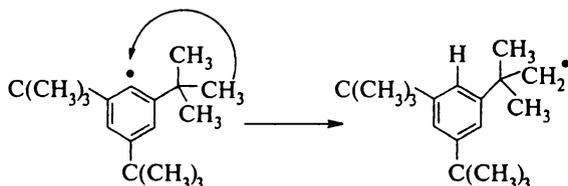


Рис. 5.14. Кинетические зависимости при наличии туннельных явлений

Примером такого низкотемпературного межмолекулярного переноса является отрыв атома водорода от молекул метанола и этанола в стекловидном (замороженном состоянии), в результате образуется молекула метана:



Вторым примером является реакция изомеризации 2,4,6-три-*tert*-бутилфенильного радикала в 3,5-ди-*tert*-бутилнеофильный радикал (жирная черная точка на формулах – неспаренный электрон):



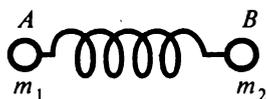
В этом случае за счет туннельного эффекта происходит внутримолекулярный перенос атома водорода из насыщенного (бутильного) фрагмента на бензольное кольцо, дистанция переноса $\approx 1,3 \text{ \AA}$.

Туннельные явления обуславливают так называемый **изотопный эффект** – зависимость вероятности прохождения сквозь барьер, а следовательно, и соответствующей константы скорости, от массового числа изотопа. Так, для рассмотренной реакции изомеризации константа процесса снижается в сотни раз, если в переносе участвует атом дейтерия.

§ 5.5. КВАНТОВЫЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Задача о гармоническом осцилляторе в квантовой механике, как и в случае соответствующего классического аналога (рис. 2.1), основывается на разложении потенциальной энергии в ряд (5.5.1). Подобное разложение часто встречается в задачах, связанных с описанием молекул, комплексов

и т.д. При этом предполагается, что потенциальная энергия имеет минимум в определенных точках пространства.



Рассмотрим колебательное движение двух связанных (взаимодействующих) атомов A и B с массами m_1 и m_2 соответственно в *приближении гармонического осциллятора*.

Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами R в двухатомной молекуле AB представлена на рис. 5.15 (сплошная линия). Энергетическая кривая имеет следующие особенности.

- При $R \rightarrow \infty$ потенциальная энергия стремится к нулю, $U(R) \rightarrow 0$, поскольку на больших расстояниях атомы A и B не взаимодействуют друг с другом.
- При $R \rightarrow 0$ между атомами A и B возникают силы отталкивания, в результате чего $U(R) \rightarrow \infty$.
- При некотором *равновесном* расстоянии (R_0 на рис. 5.15) потенциальная энергия принимает минимальное значение, $U(R_0) = U_0$.

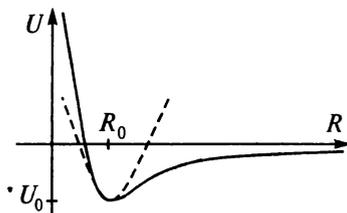


Рис. 5.15. Потенциальная энергия двухатомной молекулы как функция расстояния между атомами (пунктирная линия – потенциальная энергия в приближении гармонического осциллятора)

Потенциальную энергию двухатомной молекулы можно разложить в ряд в окрестности точки равновесия R_0 :

$$U(R_0 + x) = U(x) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_{R_0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{R_0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dx^3}\right)_{R_0} x^3 + \dots \quad (5.5.1)$$

где x – отклонение системы от положения равновесия R_0 .

Если система совершает *малые колебания* около положения равновесия, можно ограничиться тремя членами в разложении (5.5.1). Предположим также, что $U(R_0) = 0$, поскольку абсолютное значение потенциальной энергии может быть «сдвинуто» на произвольную величину. Как известно,

в точке минимума R_0 первая производная $\left(\frac{dU}{dx}\right)_{R_0}$ равна нулю. Тогда потенциальная энергия как функция отклонения от положения равновесия равна

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}. \quad (5.5.2)$$

Напомним (см. § 2.2), что величину $k = \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_{r_0}$ в теории молекул

обычно называют *силовой постоянной связи* (или константой жесткости связи). Квадратичная форма потенциальной энергии (5.5.2) успешно описывает энергетическую кривую только вблизи точки равновесия (пунктирная линия на рис. 5.13).

Движение двух связанных частиц (см. задачу двух тел в § 2.3) можно свести к движению одной частицы с так называемой *приведенной массой* μ , которая вычисляется по формуле:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.5.3)$$

Тогда уравнение Шредингера, описывающее колебательное движение осциллятора, можно записать в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x). \quad (5.5.4)$$

Приведем уравнение (5.5.4) к стандартному виду и выразим силовую постоянную k через частоту колебаний и приведенную массу (табл. 2.4):

$$k = \omega^2 \mu. \quad (5.5.5)$$

Тогда уравнение (5.5.4) приобретает вид:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{\mu\omega^2 x^2}{2} \right) \psi(x) = 0. \quad (5.5.6)$$

Введем обозначения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x \quad (5.5.7)$$

и

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (5.5.8)$$

Заменой переменной $x \rightarrow \alpha$ уравнение (5.5.6) приобретает компактную форму:

$$\frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + (\lambda - \alpha^2)\psi(\alpha) = 0. \quad (5.5.9)$$

Пусть $\alpha \gg \lambda$, тогда уравнение (5.5.9) преобразуется к виду:

$$\frac{d^2\psi_{\alpha \rightarrow \infty}(\alpha)}{d\alpha^2} - \alpha^2\psi_{\alpha \rightarrow \infty}(\alpha) = 0. \quad (5.5.10)$$

При этом волновая функция $\psi_{\alpha \rightarrow \infty}(\alpha)$ является **асимптотическим решением** уравнения (5.5.9). Известно, что решение уравнения (5.5.10) имеет экспоненциальную форму:

$$\psi_{\alpha \rightarrow \infty}(\alpha) = e^{\frac{\pm\alpha^2}{2}}. \quad (5.5.11)$$

Физически корректным является решение со знаком «минус», поскольку отвечает требованию конечности волновой функции.

Для общего случая (уравнение 5.5.9) волновую функцию $\psi(\alpha)$ можно записать как

$$\psi(\alpha) = f(\alpha)\psi_{\alpha \rightarrow \infty}(\alpha) = f(\alpha)e^{-\frac{\alpha^2}{2}}, \quad (5.5.12)$$

причем функция $f(\alpha)$ допускает представление в виде полинома:

$$f(\alpha) = a_0 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 + \dots \quad (5.5.13)$$

Мы не будем рассматривать подробное решение уравнения Шредингера для общего случая. Но поскольку для нас важно проанализировать основные свойства волновой функции (5.5.12), приведем окончательный результат:

$$\psi_n(\alpha) = N_n H_n(\alpha) e^{-\frac{\alpha^2}{2}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.5.14)$$

где $H_n(\alpha)$ – так называемый полином Эрмита (точнее полином Чебышева-Эрмита):

$$H_n(\alpha) = (-1)^n e^{\alpha^2} \frac{d^n}{d\alpha^n} e^{-\alpha^2}, \quad (5.5.15)$$

а N_n – нормировочный множитель, который находят из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(\alpha)|^2 d\alpha = 1. \quad (5.5.16)$$

Нормировочный множитель для состояния с квантовым числом n выражается через частоту колебаний ω и приведенную массу осциллятора μ :

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}}. \quad (5.5.17)$$

Значения волновой функции (5.5.14) при различных значениях квантового числа n , приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Волновые функции квантового осциллятора

n	$H_n(\alpha)$	$\psi_n(\alpha)$
0	1	$\psi_0(\alpha) = N_0 e^{-\alpha^2/2}$
1	2α	$\psi_1(\alpha) = N_1 2\alpha e^{-\alpha^2/2}$
2	$4\alpha^2 - 2$	$\psi_2(\alpha) = N_2 (4\alpha^2 - 2) e^{-\alpha^2/2}$
3	$8\alpha^3 - 12\alpha$	$\psi_3(\alpha) = N_3 (8\alpha^3 - 12\alpha) e^{-\alpha^2/2}$
4	$16\alpha^4 - 48\alpha^2 + 12$	$\psi_4(\alpha) = N_4 (16\alpha^4 - 48\alpha^2 + 12) e^{-\alpha^2/2}$

Из табл. 5.5 следует, что для основного (колебательного) состояния с квантовым числом $n = 0$ волновая функция $\psi_0(\alpha)$ не имеет узлов, т.е. не принимает нулевых значений на всем интервале $\alpha \in [-\infty; \infty]$. В состоянии с квантовым числом $n = 1$ имеется один узел в точке $\alpha = 0$: $\psi_1(0) = 0$. Функция $\psi_2(\alpha)$ имеет два узла, положение которых определяется из условия:

$$H_2(\alpha) = 0 \text{ или } 4\alpha^2 - 2 = 0. \quad (5.5.18)$$

Откуда следует, что при $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ и $\alpha = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ волновая функция принимает нулевое значение: $\psi_2\left(\pm \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0$. Анализ соответствующего выражения

для $H_3(\alpha)$ показывает, что волновая функция состояния с $n = 3$ имеет 3 узла и т.д. Структура волновых функций квантового осциллятора, как и в случае частицы в потенциальном ящике, может быть представлена с помощью соответствующих графиков (рис. 5.16).

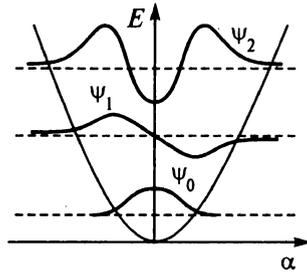


Рис. 5.16. Волновые функции квантового осциллятора (положение равновесия соответствует пересечению координатных осей)

На рис. 5.16 пунктирные линии означают энергетические уровни (полная энергия) осциллятора. Точки пересечения энергетических уровней (пунктирная линия) с кривой потенциальной энергии (парабола) являются точками остановки (§ 2.2). В этих точках полная энергия равна потенциальной, $E = U$. За этой точкой следует область, где $E < U$, однако волновая функция ψ_n не обращается в нуль. Отметим, что в классической механике движение в таких случаях невозможно. Однако в квантовой механике за счет туннельного эффекта (см. § 5.4) частица может преодолевать потенциальный барьер, который превышает ее полную энергию.

Из рис. 5.16 видно также, что волновые функции, соответствующие четным значениям квантового числа, $n = 0, 2, 4, \dots$, являются четными функциями:

$$\psi_0(\alpha) = \psi_0(-\alpha), \quad (5.5.19)$$

$$\psi_2(\alpha) = \psi_2(-\alpha) \text{ и т.д.} \quad (5.5.20)$$

В то время как для нечетных квантовых чисел, $n = 1, 3, 5, \dots$, волновые функции являются нечетными, например:

$$-\psi_1(\alpha) = \psi_1(-\alpha) \text{ и т.д.} \quad (5.5.21)$$

При этом в точке $\alpha = 0$ нечетные функции обращаются в нуль.

Поведение квантового осциллятора существенно отличается от поведения его классического аналога. Так, например, основное (нижнее по энергии) состояние осциллятора с $n = 0$ характеризуется высокой вероятностью нахождения системы в точке $\alpha = 0$. Волновая функция в этой точке принимает максимальное значение и соответствует так называемой *гауссовой кривой*. В состоянии с $n = 1$ вероятность обнаружить систему в точке $\alpha = 0$ равна нулю $\psi_1(0) = 0$, однако волновая функция имеет два максимума в точках $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ и $\alpha = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Выражение для энергии квантового осциллятора зависит от соответствующих значений квантового числа n и имеет простую форму:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.5.22)$$

где частота колебаний определяется согласно (5.5.5):

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (5.5.23)$$

Отсюда следует, что энергия квантового осциллятора принимает дискретный ряд значений: $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, $E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$ и т.д., в то время как энергия классического осциллятора может иметь любые значения, в том числе близкие к нулю.

Отметим, что энергия квантового осциллятора всегда отлична от нуля. Если значение квантового числа n равно нулю, энергия принимает наименьшее (однако ненулевое) значение:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (5.5.24)$$

Если бы «нулевая» энергия равнялась нулю ($E_0 = 0$), то частица находилась бы в точке минимума потенциальной энергии. Это означало бы, что в противоречии с принципом неопределенностей одновременно известны и координата, и импульс частицы.

Таким образом, согласно квантовой механике, у гармонического осциллятора не существует состояния покоя. Существование ненулевого значения энергии E_0 находит свое отражение в физических явлениях при низких температурах. Так, рассеяние света кристаллами обусловлено колебаниями атомов кристаллической решетки. При понижении температуры амплитуда колебаний понижается, однако сами колебания не прекращаются и вблизи абсолютного нуля, что и приводит к соответствующему рассеянию света.

Еще одной особенностью энергетических уровней квантового осциллятора является их *эквилидистантность*. Это означает, что расстояние между двумя любыми соседними уровнями является постоянной для данного осциллятора величиной. Для доказательства этого утверждения найдем разность энергий двух соседних уровней с квантовыми числами $(n + 1)$ и n :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \hbar\omega. \quad (5.5.25)$$

Следовательно, разность ΔE не зависит от квантового числа n и энергетические уровни находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. (Для сравнения напомним, что в задаче о частице в потенциальном ящике разности энергий для соседних уровней зависят от квантового числа n .)

ЗАДАЧИ

1. Вычислите нормировочный множитель для волновой функции электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками.
2. Покажите, что волновые функции частицы в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками взаимно ортогональны.
3. Определите узловые точки волновых функций частицы в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками для $n = 1, 2, 3, 4$.
4. Определите точки, в которых плотность вероятности нахождения частицы в потенциальном ящике максимальна для $n = 1, 2, 3, 4$.
5. Покажите, что для частицы в одномерном потенциальном ящике в любом состоянии с волновой функцией $|\psi_n\rangle$ среднее значение импульса равно нулю.
6. Покажите, что для частицы в одномерном потенциальном ящике в любом состоянии с волновой функцией $|\psi_n\rangle$ среднее значение координаты принимает значение $a/2$.
7. Вычислите среднее значение кинетической энергии частицы в одномерном потенциальном ящике.
8. Электрон находится в потенциальном ящике шириной 1,0 нм. Чему равна вероятность нахождения электрона в интервале: а) между 0,49 – 0,51 нм; б) между 0,0 – 0,2 нм?
9. Решите уравнение Шредингера для электрона в двумерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками.
10. Постройте диаграмму энергетических уровней для электрона в двумерном потенциальном ящике при условии, что размеры ящика одинаковы, $a = b$.
11. Постройте диаграмму энергетических уровней для электрона в трехмерном потенциальном ящике при условии, что размеры ящика одинаковы, $a = b = c$.
12. Вычислите минимальную энергию электрона в потенциальном ящике (в Дж, кДж/моль и эВ), если ширина ящика равна 1,0 нм. Чему равна энергия первого перехода электрона в возбужденное состояние?
13. Частица находится в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками. Найдите массу частицы, если ширина ящика равна 1,0 нм, а разность энергий третьего и второго энергетических уровней равна $3,0 \cdot 10^{-19}$ Дж.
14. Используя модель свободного электрона, постройте диаграмму энергетических уровней молекулы этилена и изобразите ее волновые функции. Оцените частоту поглощения и волновое число, соответствующие первому переходу в возбужденное состояние. (При расчетах используйте среднее значение длины углерод-углеродной связи – 0,14 нм.)

15. Используя модель свободного электрона, постройте диаграмму энергетических уровней молекулы бутadiена и изобразите ее волновые функции. Вычислите энергию первого перехода в см^{-1} , Дж, кДж/моль и эВ. (При расчетах используйте среднее значение длины углерод-углеродной связи — 0,14 нм.)
16. Решите уравнение Шредингера для частицы с массой m , совершающей свободное движение по окружности с радиусом R .
17. Используя модель свободного электрона, постройте диаграмму энергетических уровней для молекулы бензола. Вычислите энергию первого перехода.
18. Используя модель свободного электрона, оцените энергию образования молекулы бутadiена из двух молекул этилена. (При расчетах используйте среднее значение длины углерод-углеродной связи — 0,14 нм.)
19. Оцените вероятность туннельного переноса частицы, если высота барьера составляет 28 000 эВ и
 - а) масса частицы $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, а ширина барьера $1,0 \cdot 10^{-13}$ см;
 - б) масса частицы 1 г, а ширина барьера 1 м.
20. Вычислите вероятность отражения частицы от потенциальной ступеньки при условии, что $E > U$.
21. Покажите, что для гармонического осциллятора в любом состоянии $|\psi_n\rangle$ среднее значение импульса равно нулю.
22. Покажите, что для гармонического осциллятора в любом состоянии $|\psi_n\rangle$ среднее значение координаты равно нулю.
23. Запишите выражения для полиномов Эрмита и волновых функций гармонического осциллятора для $n = 0, 1, 2, 3, 4$.
24. Определите узловые точки волновых функций гармонического осциллятора для $n = 0, 1, 2, 3, 4$.
25. Постройте диаграмму энергетических уровней гармонического осциллятора и докажите их эквидистантность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суханов А. Д. Лекции по квантовой физике. — М.: Мир, 1991.
2. Блохинцев А. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
3. Эткинс П. Физическая химия. Т. 1. — М.: Мир, 1980.
4. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций. — М.: Мир, 1977.
5. Фларри Р. Квантовая химия. — М., Мир, 1985.
6. Иродов И. Е. Задачи по квантовой физике: Учеб. пособие для физ. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1991.
7. Le Roy R. J., Murai H., Williams F. J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, № 7, p. 2325–2334.
8. Brunton G., Gvag J. A. Griller. J. Amer. Chem. Soc., 1980, 100, № 13, p. 4197–4200.

ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

Уравнение Шредингера может быть решено точно только для атомов и ионов с одним электроном (так называемых *водородоподобных атомов*). К таким одноэлектронным системам относятся атом водорода и его изотопы, однократно ионизованный атом гелия He^+ , двукратно ионизованный атом Li^{2+} и др. Квантово-механическое решение задачи о водородоподобных атомах имеет фундаментальное значение для химии: на его основе была построена теория атомных орбиталей, дана интерпретация квантовых чисел, рассчитан спектр атомарного водорода. *Дж. Слейтер писал: «Из теории строения атомов известно, что точно решаемая задача об атоме водорода предоставляет нам модель для всей дальнейшей работы по изучению атомной структуры».* Представления об атомных орбиталях и их свойствах лежат в основе современной теории химической связи.

В настоящей главе приведено решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома, а также рассмотрены свойства, обозначения и способы графического изображения его волновых функций. Введены понятия: атомная орбиталь, энергия орбитали, орбитальный и спиновый угловые моменты, квантовые числа (главное, орбитальное, магнитное и спиновое).

Содержание

§ 6.1. Задача о водородоподобном атоме

Разделение переменных в уравнении Шредингера для водородоподобного атома. R -, Θ - и Φ -уравнения. Радиальные и угловые волновые функции.

§ 6.2. Атомные орбитали

Волновые функции (комплексные и действительные) электрона в водородоподобном атоме. Атомные орбитали, их обозначения, свойства и способы графического изображения.

§ 6.3. Квантовые числа и наблюдаемые физические величины

Главное квантовое число и энергия электрона в водородоподобном атоме. Орбитальный угловой момент и его компоненты. Коммутационные соотношения для операторов компонент орбитального углового момента. Орбитальное и магнитное квантовые числа.

§ 6.4. Магнитный момент электрона в атоме. Спин электрона

Магнитный момент электрона в атоме. Опыты Штерна и Герлаха. Собственный (спиновый) угловой момент электрона. Спиновое и магнитное спиновое квантовые числа. Оператор спинового углового момента. Коммутационные соотношения для операторов компонент спинового углового момента. Матрицы Паули.

Вопросы и задачи для самоконтроля

§ 6.1. ЗАДАЧА О ВОДОРОДОПОДОБНОМ АТОМЕ

При решении одночастичных *модельных задач* (глава 5) мы показали, что квантовая механика, основываясь на стационарном уравнении Шредингера, успешно объясняет наличие дискретных (квантованных) уровней энергии. В данной главе мы рассмотрим квантово-механическое описание *реальной химической системы* — атома водорода.

Как известно, в атоме водорода отрицательно заряженный электрон движется в центральном поле положительно заряженного ядра (протона). Особенность решения уравнения Шредингера для подобной одноэлектронной системы в том, что формальная структура решения не изменяется при переходе к другим одноэлектронным системам с зарядом ядра $Z > 1$. Такие системы называются **водородоподобными атомами**, и воспринимать их можно как результат последовательной ионизации атома (отрыва электронов). Для элементов второго периода одноэлектронными водородоподобными системами являются ионы: Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , F^{8+} .

Масса атомного ядра существенно больше массы электрона (масса протона в 1836 раз больше массы электрона). Это обстоятельство позволяет считать положительно заряженное ядро атома неподвижным (рис. 6.1) и рассматривать движение электрона вокруг неподвижного ядра.

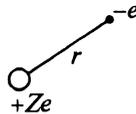


Рис. 6.1. Водородоподобный атом
(электрон движется вокруг неподвижного ядра с зарядом $Z \geq 1$)

Запишем оператор Гамильтона \hat{H} для водородоподобного атома. Для частицы, движущейся в центральном поле кулоновских сил, оператор \hat{H} имеет следующий вид (см. главу 4, табл. 4.1):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{x,y,z}^2 + \hat{U}(r), \quad (6.1.1)$$

где $\nabla_{x,y,z}^2$ — оператор Лапласа в декартовых координатах x, y, z

$$\nabla_{x,y,z}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (6.1.2)$$

В кулоновском поле сил потенциальная энергия взаимодействия ядра с зарядом $+Ze$ и электрона с зарядом $-e$ равна

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (6.1.3)$$

где r — расстояние между электроном и ядром. В связи с тем что потенциальная энергия $U(r)$ зависит только от расстояния между частицами, уравнение Шредингера для электрона в водородоподобном атоме удобно решать в сферической системе координат (см. главу 2). В этом

случае координатами являются два угла и расстояние: θ , φ , r . Оператор Лапласа в сферической системе координат имеет вид:

$$\nabla_{\theta, \varphi, r}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (6.1.4)$$

Подставляя (6.1.3) и (6.1.4) в выражение (6.1.1), получаем уравнение Шредингера в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (6.1.5)$$

Дифференциальное уравнение второго порядка (6.1.5) решают методом разделения переменных. При этом волновую функцию $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ представляют в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит от одной переменной: функция R – от переменной r , функция Θ – от переменной θ , функция Φ – от переменной φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (6.1.6)$$

Подставим волновую функцию (6.1.6) в уравнение (6.1.5), а затем каждый член уравнения умножим на $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$. После простых преобразований получим:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (6.1.7)$$

Левая часть уравнения (6.1.7) содержит слагаемые, зависящие только от переменной r , а правая – от переменных (сферических углов) θ и φ . Левая и правая части уравнения (6.1.7) зависят от разных переменных, однако они равны друг другу. Такое возможно лишь в том случае, если каждая из них сама по себе равна некоторой постоянной величине, которую обозначим C . Таким образом, уравнение (6.1.7) распадается на два уравнения:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = C, \quad (6.1.8)$$

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C. \quad (6.1.9)$$

Аналогично можно разделить переменные θ и φ в уравнении (6.1.9). Умножим его на $\sin^2 \theta$, затем в левой части соберем члены, зависящие от θ , а в правой – от φ , получим:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (6.1.10)$$

Левая часть уравнения (6.1.10) зависит только от угла θ , а правая – от угла φ . Каждую из частей уравнения (6.1.10) приравняем постоянной величине m^2 (приравниваем к заведомо положительной величине m^2 , поскольку физическое решение существует только для положительной величины). В результате получаем:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2 \quad (6.1.11)$$

и

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = m^2. \quad (6.1.12)$$

Уравнения (6.1.8), (6.1.11) и (6.1.12) после простых алгебраических преобразований можно переписать в виде следующих трех уравнений.

Ф-уравнение:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0. \quad (6.1.13)$$

Θ-уравнение:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (6.1.14)$$

R-уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0. \quad (6.1.15)$$

Решение Ф-уравнения (задача о плоском ротаторе). Плоским ротатором (от *rotation* – вращение) называют частицу массой m , которая совершает свободное вращение по окружности радиуса r . Уравнение Шредингера для такой частицы совпадает с Ф-уравнением. Известно, что уравнение (6.1.13) имеет решение:

$$\Phi(\varphi) = Ne^{im\varphi}, \quad (6.1.16)$$

в чем легко убедиться прямой подстановкой функции (6.1.16) в уравнение (6.1.13). При этом волновая функция (6.1.16) должна быть периодической, т.е. для нее должно выполняться условие:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi). \quad (6.1.17)$$

При $\varphi = 0$ функция (6.1.16) равна

$$\Phi(0) = N, \quad (6.1.18)$$

а при $\varphi = 2\pi$ с учетом формулы Эйлера получаем:

$$\Phi(2\pi) = Ne^{im2\pi} = N(\cos 2\pi m + i \sin 2\pi m). \quad (6.1.19)$$

Используя условие (6.1.17), приравняем (6.1.18) и (6.1.19), получим:

$$N = N(\cos 2\pi m + i \sin 2\pi m) \quad (6.1.20)$$

или

$$1 = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m. \quad (6.1.21)$$

Последнее равенство возможно при условии, что $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (Косинус – четная функция, поэтому решение существует для положительных и отрицательных значений m). Параметр m называют **магнитным квантовым числом**. Нормировочный множитель N легко получить из условия:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1. \quad (6.1.22)$$

Подставив функцию (6.1.16) в условие нормировки (6.1.22), получим:

$$\int_0^{2\pi} N e^{-im\varphi} N e^{im\varphi} d\varphi = N^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1. \quad (6.1.23)$$

Откуда следует, что нормировочный множитель равен

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (6.1.24)$$

Окончательно, с учетом (6.1.24), волновая функция (6.1.16) принимает вид:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.1.25)$$

Решение Θ -уравнения (задача о сферическом ротаторе). Сферическим ротатором называют частицу массой m , которая совершает свободное вращение по сфере радиуса r . Уравнение Шредингера для такой частицы совпадает с Θ -уравнением (6.1.14).

Введем обозначения:

$$y = \cos\theta \quad (6.1.26)$$

и

$$P(y) = \Theta(\theta). \quad (6.1.27)$$

Тогда Θ — уравнение (6.1.14) можно привести к виду:

$$\frac{d}{dy} \left[(1-y^2) \frac{dP}{dy} \right] + \left[C - \frac{m^2}{1-y^2} \right] P = 0. \quad (6.1.28)$$

Функция $P(y) = \Theta(\theta)$ в интервале: $-1 \leq y \leq +1$ ($0 \leq \theta \leq \pi$) должна быть непрерывной и однозначной. Эти требования к волновой функции выполняются при условии, что постоянная C в уравнении (6.1.8) равна

$$C = \ell(\ell+1), \quad (6.1.29)$$

где **орбитальное квантовое число** ℓ принимает значения $\ell = 0, 1, 2, \dots$, причем $\ell \geq |m|$.

Решением уравнения (6.1.28) являются хорошо известные в теории дифференциальных уравнений **присоединенные полиномы Лежандра** порядка ℓ и степени m :

$$P_\ell^m(y) = (-1)^m (1-y^2)^{m/2} \frac{d^m}{dy^m} P_\ell(y), \quad (6.1.30)$$

где $P_\ell(y)$ — полиномы Лежандра:

$$P_\ell(y) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dy^\ell} (y^2 - 1)^\ell. \quad (6.1.31)$$

Приведем примеры полиномов Лежандра (табл. 6.1) и присоединенных полиномов Лежандра (табл. 6.2) для некоторых значений квантовых чисел ℓ и m .

Таблица 6.1

Полиномы Лежандра

Квантовое число, ℓ	Полином, $P_\ell(y)$
0	$P_0 = 1$
1	$P_1 = x$
2	$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
3	$P_3 = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$

Таблица 6.2

Присоединенные полиномы Лежандра

Квантовые числа		Полином, $P_\ell^m(y)$
ℓ	m	
0	0	$P_0^0 = 1$
1	0	$P_1^0 = y = \cos \theta$
1	$ \pm 1 = 1$	$P_1^1 = \sqrt{1 - y^2} = \sin \theta$
2	0	$P_2^0 = \frac{1}{2}(3y^2 - 1) = \frac{1}{3}(3\cos^2 \theta - 1)$
2	$ \pm 1 = 1$	$P_2^1 = 3y\sqrt{1 - y^2} = 3\sin \theta \cos \theta$
2	$ \pm 2 = 2$	$P_2^2 = 3(1 - y^2) = 3\sin^2 \theta$

Произведение двух функций $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ называется **угловой волновой функцией**, или **сферической гармоникой**:

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi). \quad (6.1.32)$$

С учетом нормировочного множителя угловая волновая функция (6.1.32) принимает вид:

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!} \right]^{1/2} e^{im\varphi} \cdot P_\ell^m(\cos \theta). \quad (6.1.33)$$

Выражения для комплексных угловых волновых функций представлены в табл. 6.3. Различные угловые функции в зависимости от значений квантового числа ℓ принято обозначать специальными символами — s , p , d и т.д. (подробнее об этом см. в § 6.2).

**Аналитические выражения для комплексных угловых функций
(сферических гармоник)**

Квантовые числа		Символ АО	Угловая функция
ℓ	m		$Y_\ell^m(\theta, \varphi)$
0	0	s	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	-1	p	$Y_1^{-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$
1	0	p	$Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
1	+1	p	$Y_1^1 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$
2	-2	d	$Y_2^{-2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$
2	-1	d	$Y_2^{-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$
2	0	d	$Y_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
2	+1	d	$Y_2^1 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$
2	+2	d	$Y_2^2 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$

Подчеркнем, что угловые функции $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ описывают пространственное распределение частицы в зависимости от угловых переменных.

Решение R -уравнения. Зависимость волновой функции от переменной r (расстояние от электрона до ядра) описывается с помощью так называемой радиальной волновой функции, которая является решением R -уравнения. Перепишем уравнение (6.1.8) в виде:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0, \quad (6.1.34)$$

где a_0 – радиус первой боровской орбиты (см. главу 1), $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$. Решение уравнения (6.1.34) также известно из теории дифференциальных уравнений:

$$R_{n\ell} = \left[\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \right]^{1/2} e^{-\rho/2} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho), \quad (6.1.35)$$

где ρ – вспомогательная переменная

а $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ – присоединенный полином Лягерра

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} L_{n+\ell}(\rho). \quad (6.1.37)$$

Полином (6.1.37) выражается через полином Лягерра $L_{n+\ell}(\rho)$:

$$L_{n+\ell}(\rho) = e^\rho \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} (\rho^{n+\ell} e^{-\rho}). \quad (6.1.38)$$

В (6.1.35) входит **главное квантовое число n** . Подробное описание всех квантовых чисел n , ℓ и m , а также связанных с ними физических характеристик мы приведем в последующих разделах этой главы.

Примеры полиномов Лягерра и присоединенных полиномов Лягерра для некоторых значений квантовых чисел n и ℓ приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Полиномы Лягерра

n	ℓ	Символ АО	Полином Лягерра	Присоединенный полином Лягерра
1	0	1s	$L_1 = 1 - \rho$	$L_1^1 = -1$
2	0	2s	$L_2 = 2 - 4\rho + \rho^2$	$L_2^1 = -4 + 2\rho$
2	1	2p	$L_3 = 6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3$	$L_3^1 = -6$

Функция $R_{n\ell}(r)$ называется **радиальной функцией**. Выражения для некоторых наиболее важных радиальных функций представлены в табл. 6.5.

Таким образом, в результате решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома, мы получаем волновую функцию электрона, которая может быть представлена в аналитическом виде. Эта функция описывает движение электрона в пространстве (в поле ядра). При этом важным обстоятельством является возможность отдельного описания угловых и радиальных переменных. Подробный анализ волновых функций водородоподобного атома мы проведем в последующих параграфах.

Таблица 6.5

Радиальные функции водородоподобного атома

n	ℓ	Символ АО	Радиальная функция
1	0	1s	$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	2s	$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$

2	1	2p	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0}$
3	0	3s	$R_{30} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left[27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0}$
3	1	3p	$R_{31} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0}$
3	2	3d	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0}$

§ 6.2. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

В § 6.1 представлены аналитические выражения для компонент волновых функций водородоподобного атома. Общая волновая функция записывается в виде произведения радиальной и угловой частей:

$$\Psi_{nlm} = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (6.2.1)$$

Радиальная функция $R_{nl}(r)$ зависит от расстояния между электроном и ядром r , а угловая функция $Y_l^m(\theta, \varphi)$ — от углов θ и φ .

В квантовой химии волновые функции электрона в атоме называют **атомными орбиталями**, АО. Роберт Малликен, лауреат Нобелевской премии по химии, писал: «В дальнейшем, для краткости, одноэлектронные орбитальные волновые функции мы будем называть орбиталями и систематически пользоваться атомными орбиталями для описания неподделенных электронов и молекулярными орбиталями для описания электронов поделенных».

Обратите внимание на то, что термин *орбиталь* созвучен термину *орбита*, однако смысл их различен: орбита (например, космического корабля) — траектория движения, орбиталь (для электрона) — волновая функция. Напомним, что согласно квантово-механическим представлениям, понятие *орбита электрона* не имеет физического смысла, состояние электрона в атоме описывает волновая функция.

Д. Хартри писал по этому поводу: «Мы даже мысленно не можем наблюдать электрон в атоме непрерывно: понятие орбиты электрона в атоме, в смысле последовательности непрерывно наблюдаемых положений электрона, аналогичное понятию орбиты Луны или какой-либо планеты, не является понятием, имеющим смысл».

Если известна атомная орбиталь, то можно вычислить вероятность нахождения электрона в любом элементарном объеме dv пространства — $|\psi|^2 dv$. В связи с этим говорят, что атомная орбиталь описывает **пространственное распределение электрона в атоме**.

Отметим также важное обстоятельство, характерное для всей квантовой теории. Волновые функции, описывающие состояния электрона в атоме,

зависят от некоторых параметров – квантовых чисел. Для водородоподобного атома такими параметрами являются

- n – главное квантовое число;
- ℓ – орбитальное квантовое число;
- m – магнитное квантовое число.

Важно отметить, что волновая функция (6.2.1) является решением уравнения Шредингера не для любых значений n , ℓ и m , а лишь в случае, когда

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6.2.2)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1), \quad (6.2.3)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell. \quad (6.2.4)$$

Свойства атомных орбиталей. Аналитические выражения для комплексных волновых функций водородоподобного атома ψ_{nlm} (атомных орбиталей), соответствующие некоторым наиболее часто встречающимся значениям квантовых чисел n , ℓ и m , приведены в табл. 6.6. Их получают, подставляя в формулу (6.2.1) выражения для радиальных и угловых функций (табл. 6.3 и табл. 6.5).

Таблица 6.6

Аналитические выражения для комплексных волновых функций водородоподобного атома (АО)

Символ АО	Нормировочный множитель	Волновая функция
1s	$N_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$	$\psi_{100} = N_{1s} e^{-Zr/a_0}$
2s	$N_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$	$\psi_{200} = N_{2s} e^{-Zr/2a_0} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)$
2p ₀	$N_{2p} = N_{2s} \left(\frac{Z}{a_0} \right)$	$\psi_{210} = N_{2p} e^{-Zr/2a_0} r \cos \theta$
2p ₁		$\psi_{211} = \frac{N_{2p}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta e^{i\varphi}$
2p ₋₁		$\psi_{21-1} = \frac{N_{2p}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta e^{-i\varphi}$
3s	$N_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$	$\psi_{300} = N_{3s} e^{-Zr/3a_0} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right)$
3p ₀	$N_{3p} = N_{3s} \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)$	$\psi_{310} = N_{3p} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r \cos \theta$
3p ₁		$\psi_{311} = \frac{N_{3p}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r \sin \theta e^{i\varphi}$

$3p_{-1}$		$\psi_{31-1} = \frac{N_{3p}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/3a_0} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \sin \theta e^{-i\varphi}$
$3d_0$	$N_{3d} = N_{3s} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2$	$\psi_{320} = N_{3d} e^{-Zr/3a_0} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$
$3d_1$		$\psi_{321} = N_{3d} \sqrt{6} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$
$3d_{-1}$		$\psi_{32-1} = N_{3d} \sqrt{6} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$
$3d_2$		$\psi_{322} = N_{3d} \sqrt{\frac{3}{2}} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$
$3d_{-2}$		$\psi_{32-2} = N_{3d} \sqrt{\frac{3}{2}} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$

Из табл. 6.3 и табл. 6.6 следует, что для $\ell = 0$ возможна только одна угловая функция Y_0^0 . Эта функция не зависит от углов θ и φ . Волновые функции $\psi_{100}, \psi_{200}, \psi_{300}, \dots$ получают, умножая соответствующие им радиальные части на угловую функцию Y_0^0 . По этой причине они зависят только от расстояния r и не зависят от углов θ и φ . Такие функции называют *s-функциями*, или *s-АО*. Перед буквенным символом обычно указывают значение главного квантового числа n :

$$\begin{aligned}\psi_{100} &\equiv 1s \\ \psi_{200} &\equiv 2s \\ \psi_{300} &\equiv 3s\end{aligned}$$

Для атомных орбиталей $1s, 2s, 3s, \dots$ значения квантовых чисел ℓ и m одинаковы и равны нулю ($\ell = 0, m = 0$). По этой причине все *ns-АО* являются **сферически симметричными функциями**. В силу этого вероятность обнаружить *s-электрон* на расстоянии r от ядра $-|\psi|^2$ не зависит от направления его движения.

Атомные орбитали, для которых $\ell = 1, 2, 3, 4, \dots$, обозначают символами p, d, f, g и т.д.

ℓ	0	1	2	3	4
АО	s	p	d	f	g

В силу ограничений на значения орбитального квантового числа, $\ell \leq (n - 1)$

- *s-АО* существуют для $n = 1, 2, 3, \dots$ ($1s, 2s, 3s, \dots$),
- *p-АО* — для $n = 2, 3, 4, \dots$ ($2p, 3p, 4p, \dots$),
- *d-АО* — для $n = 3, 4, 5, \dots$ ($3d, 4d, 5d, \dots$),
- *f-АО* — для $n = 4, 5, \dots$ ($4f, 5f, \dots$).

Следует отметить, что буквенные обозначения АО произошли от описания спектральных серий в атомных спектрах *s* (sharp) — резкая серия в атомных спектрах, *p* (principal) — главная, *d* (diffuse) — диффузная, *f* (fundamental) — фундаментальная.

Значения m_ℓ записываются для каждого значения ℓ , поэтому принято указывать ℓ как нижний индекс m , т.е.

$$\begin{aligned}
 m_{\ell=0} &= 0 \\
 m_{\ell=1} &= 0, \pm 1 \\
 m_{\ell=2} &= 0, \pm 1, \pm 2 \\
 m_{\ell=3} &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3
 \end{aligned}$$

Следовательно, для орбитального квантового числа $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ возможны соответственно 1, 3, 5, 7, ... значений магнитного квантового числа m_ℓ . В общем случае для каждого ℓ существует $(2\ell + 1)$ значений m_ℓ . В связи с этим для каждого значения главного квантового числа n существуют:

- одна s -АО;
- три p -АО;
- пять d -АО;
- семь f -АО.

Комплексные волновые функции водородоподобного атома (атомные орбитали) обозначают, указывая значение магнитного квантового числа m_ℓ как нижний индекс:

p -функции:	$2p_{-1}, 2p_0, 2p_1$ $3p_0, 3p_1, 2p_{-1}$...
d -функции:	$3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_1, 3d_2$ $4d_{-2}, 4d_{-1}, 4d_0, 4d_1, 4d_2$...
f -функции:	$4f_{-3}, 4f_{-2}, 4f_{-1}, 4f_0, 4f_1, 4f_2, 4f_3$ $5f_{-3}, 5f_{-2}, 5f_{-1}, 5f_0, 5f_1, 5f_2, 5f_3$...

Как следует из табл. 6.6, комплексные волновые функции p - и d - типа (а также f - и выше) зависят от расстояния между ядром и электроном r и от угловых координат θ, φ . В практических расчетах удобно работать с действительными функциями. Угловые функции $Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi)$ и $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ являются вырожденными, т.е. соответствуют одному и тому же значению энергии. Их линейная комбинация также является решением уравнения Шредингера для водородоподобного атома (см. § 3.3). Линейные комбинации $Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi)$ и $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ приводят к действительным функциям:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1}) = N_{2p} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta \cos \varphi, \quad (6.2.5)$$

$$-\frac{i}{\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1}) = N_{2p} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta \sin \varphi. \quad (6.2.6)$$

Отметим, что при вычислении (6.2.5) и (6.2.6) использованы известные формулы:

$$e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} = 2\cos\varphi, \quad (6.2.7)$$

$$e^{i\varphi} - e^{-i\varphi} = 2i\sin\varphi. \quad (6.2.8)$$

Учитывая, что сферические и декартовы координаты связаны соотношениями (см. § 2.2):

$$\begin{cases} z = r \cos\theta \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ x = r \sin\theta \cos\varphi, \end{cases} \quad (6.2.9)$$

а также принимая во внимание (6.2.5) и (6.2.6), вместо функций $2p_{-1}$, $2p_0$, $2p_1$, можно перейти к набору действительных волновых функций:

$$\begin{cases} 2p_z = N_{2p_z} z e^{-Zr/2a_0} \\ 2p_x = N_{2p_x} x e^{-Zr/2a_0} \\ 2p_y = N_{2p_y} y e^{-Zr/2a_0} \end{cases} \quad (6.2.10)$$

Аналогичным образом вместо комплексных волновых функций водородоподобного атома в сферических координатах (табл. 6.6) можно получить действительные функции в декартовых координатах. Их обозначают иначе, указывая в качестве нижнего индекса координаты x , y и z , причем координата x входит в аналитическое выражение для $2p_x$ -АО, координата y – для $2p_y$ -АО, координата z – для $2p_z$ -АО (6.2.10). Немаловажным достоинством таких функций (АО) является также относительная простота в интерпретации.

Сводка аналитических выражений для действительных волновых функций водородоподобного атома при некоторых значениях квантовых чисел n и ℓ представлена в табл. 6.7.

Таблица 6.7

**Действительные волновые функции водородоподобного атома (АО)
в декартовой системе координат**

n	ℓ	АО	Волновая функция
1	0	1s	$N_{1s} e^{-Zr/a_0}$
2	0	2s	$N_{2s} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$2p_z$	$N_{2p_z} z e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$2p_x$	$N_{2p_x} x e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$2p_y$	$N_{2p_y} y e^{-Zr/2a_0}$
3	0	3s	$N_{3s} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$

n	ℓ	АО	Волновая функция
3	1	$3p_z$	$N_{3p} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) ze^{-Zr/3a_0}$
3	1	$3p_x$	$N_{3p} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) xe^{-Zr/3a_0}$
3	1	$3p_y$	$N_{3p} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) ye^{-Zr/3a_0}$
3	2	$3d_z^2$	$N_{3d} (3z^2 - r^2) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$3d_{xy}$	$N_{3d} (xy) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$3d_{xz}$	$N_{3d} (xz) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$3d_{yz}$	$N_{3d} (yz) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$3d_{x^2-y^2}$	$N_{3d} (x^2 - y^2) e^{-Zr/3a_0}$

Узловые свойства АО. Обсуждая свойства волновых функций частицы в потенциальном ящике и линейного гармонического осциллятора (§ 5.1, § 5.5), мы обращали внимание на наличие узловых точек, для которых значение волновой функции обращается в нуль, $\psi(x) = 0$. Вероятность найти электрон в узловых точках равна нулю, а волновая функция, проходя через эту точку пространства, меняет знак. Наличие узловых точек является общим свойством квантовой задачи.

Анализ радиальной части волновой функции водородоподобного атома показывает (табл. 6.7), что $1s$ -состояние является *безузловым*, в то время как $2s$ -состояние имеет один узел, который легко определить из условия:

$$2 - \frac{Zr}{a_0} = 0. \quad (6.2.11)$$

В целом радиальная волновая функция, соответствующая квантовым числам n и ℓ , имеет $(n - \ell - 1)$ узлов, а угловая — ℓ узлов. Полное число узловых точек для волновой функции $\psi_{n\ell m}$ равно $(n - 1)$.

Способы графического изображения АО. При квантово-механическом описании химических задач часто приходится искать адекватный графический образ, который позволяет визуально представить орбиталь. При этом надо иметь в виду, что волновая функция является функцией пространственных координат и характеризует пространственное распределение электрона. В связи с этим при графическом изображении волновой функции приходится обращаться к неким условным изображениям.

К таким условным изображениям относится понятие **граничной поверхности**. Эта поверхность ограничивает область пространства, внутри которой вероятность нахождения электрона (или электронная плотность) значительна (составляет примерно 90–95%). Формы s -, p - и d -орбиталей водородоподобного атома показаны на рис. 6.2 – 6.5. Простейшая из них

s -функция не зависит от сферических углов θ , φ и обычно изображается в виде сферы (рис. 6.2).

Орбитали p_x , p_y и p_z изображаются в виде гантелей или восьмерок, расположенных вдоль соответственно x -, y - и z - координатных осей. Разумеется, эти орбитали являются пространственными функциями, однако их удобно изображать в виде плоских графиков, которые соответствуют проекции объемного образа на соответствующую плоскость. На рис. 6.3 изображены подобные проекции p -орбиталей на плоскость.

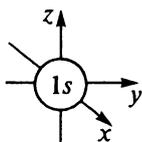


Рис. 6.2. Граничная поверхность для s -орбитали

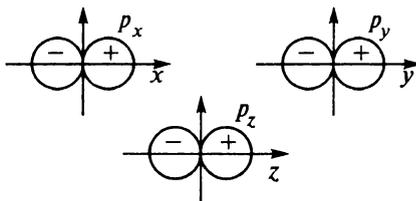


Рис. 6.3. Орбитали p_x , p_y и p_z атома водорода в координатных плоскостях

Более сложными являются графические изображения d -орбиталей. Так, орбиталь d_{z^2} может быть представлена в виде гантели, которая подобна p -орбитали, но с дополнительным тором (кольцом). Графическое изображение d_{z^2} -АО в пространстве и на плоскости xz представлено на рис. 6.4.

Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} представляют собой сдвоенную пару гантелей (рис. 6.5).

Обратите внимание, что эти орбитали ориентированы в пространстве различным образом.

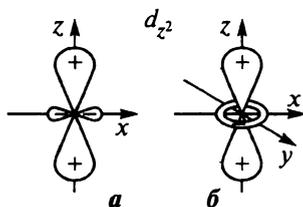


Рис. 6.4. Орбиталь d_{z^2} водородоподобного атома.

(а) — проекция в плоскости xz , (б) — пространственное изображение

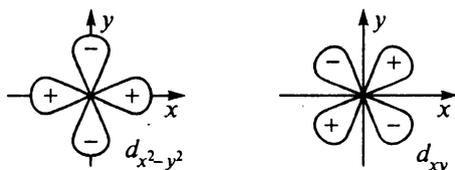


Рис. 6.5. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} водородоподобного атома (проекция в плоскости xy)

Орбитали d_{xz} и d_{yz} имеют такое же изображение, как и орбиталь d_{xy} , а расположены они в плоскостях xz и yz соответственно.

Знаки «+» и «-», которые указывают при графическом изображении АО, означают, что волновая функция в определенных точках пространства может принимать положительные или отрицательные значения.

Анализируя графические изображения АО (рис. 6.2 – 6.5), можно прийти к выводу: орбитальное квантовое число ℓ определяет **форму** атомной орбитали, в то время как магнитное квантовое число m , определяет ее **ориентацию в пространстве**.

Радиальная плотность вероятности. Функция радиального распределения $P_n(r)$, или функция радиальной плотности вероятности, определяет вероятность обнаружить электрон на сфере радиусом r .

Вычислим объем сферического слоя dv толщиной dr . Как известно, объем сферы определяют по формуле:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (6.2.12)$$

Тогда объем сферического слоя толщиной dr равен:

$$dv = 4\pi r^2 dr. \quad (6.2.13)$$

Вероятность нахождения электрона в таком сферическом слое равна $4\pi r^2 R_n^2(r) dr$. Тогда плотность вероятности обнаружить электрон на сфере радиуса r определяют как

$$P_n(r) = 4\pi r^2 R_n^2(r). \quad (6.2.14)$$

На рис. 6.6 представлены графики $P_n(r)$ для 1s- и 2s-состояний атома водорода ($Z=1$). При $n=1$ (основное состояние) радиальная плотность вероятности для 1s-АО имеет максимум в точке a_0 . Несмотря на то что в квантовой механике невозможно локализовать электрон на боровской орбите, наиболее вероятное значение r совпадает с a_0 – радиусом первой боровской орбиты. При $n=2$ (возбужденное 2s-состояние) имеется два максимума, а в узловой точке, координаты которой находятся из условия (6.2.11), значение плотности вероятности равно нулю.

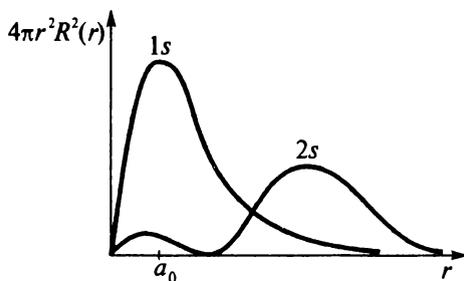


Рис. 6.6. Графики плотности вероятности для радиальных волновых функций (1s и 2s) атома водорода

Отметим, что расстояние, при котором плотность вероятности достигает максимума, и среднее расстояние между электроном и ядром являются различными величинами. Так, согласно квантовой механике, среднее значение \bar{r} в состоянии $1s$ следует вычислять как интеграл:

$$\bar{r} = \int_V (1s) \hat{r} (1s) dv. \quad (6.2.15)$$

При этом интегрирование проводят по всему объему с учетом (6.2.13). Подставляя выражение для $1s$ -АО (см. табл. 6.6) в (6.2.15), получаем:

$$\bar{r} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_V r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dv. \quad (6.2.16)$$

Переходя к интегрированию по бесконечно тонким сферическим слоям dr с учетом (6.2.13), получаем следующую величину:

$$\bar{r} = 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} r^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr = \frac{3}{2} \left(\frac{a_0}{Z} \right). \quad (6.2.17)$$

При интегрировании в (6.2.17) использован интеграл

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}. \quad (6.2.18)$$

Для состояния $1s$ атома водорода ($Z=1$) среднее расстояние электрона от ядра $\bar{r} = \frac{3}{2} a_0 \approx 0,794 \text{ \AA}$, что заметно отличается от величины $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — расстояния, отвечающего максимуму плотности вероятности (рис. 6.6).

§ 6.3. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА И НАБЛЮДАЕМЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В § 6.1 и § 6.2 обсуждены свойства волновых функций водородоподобного атома, которые определяются квантовыми числами n , ℓ и m_ℓ . Каждое из них связано с определенной наблюдаемой физической величиной, соответственно с энергией, орбитальным угловым моментом и его проекцией на фиксированное направление в пространстве.

Энергия электрона в водородоподобном атоме. Волновой функции электрона в водородоподобном атоме $|\psi_{n\ell m}\rangle$ соответствует энергия, которая зависит только от главного квантового числа n . Общее выражение для энергии электрона в водородоподобном атоме имеет вид:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, 3... \quad (6.3.1)$$

Вычисляя

$$\frac{e^2}{2a_0} = 1312 \text{ кДж/моль} = 13,606 \text{ эВ} = \frac{1}{2} \text{ а. е.}, \quad (6.3.2)$$

выражение (6.3.1) можно переписать в компактной форме:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \text{ (а. е.)}. \quad (6.3.3)$$

Таким образом, главное квантовое число n определяет энергию электрона в водородоподобном атоме.

Полученное при решении уравнения Шредингера выражение для энергии (6.3.1) совпадает с выражением для энергии электрона в теории атома Бора. Тем самым находят свое объяснение линейчатые спектры атома водорода теперь уже с точки зрения квантовой механики.

Состояние с $n=1$ называется основным, а состояния с $n \geq 2$ — возбужденными. Поскольку выражение для энергии (6.3.3) не содержит орбитальное квантовое число ℓ , все состояния с определенным значением n и различными значениями ℓ имеют одинаковую энергию, т.е. вырождены. Такое вырождение связано со спецификой кулоновского поля, поэтому его часто называют **случайным**, или **кулоновским**.

Кулоновское поле в водородоподобном атоме является центрально-симметричным полем, поэтому все пространственные направления для него должны быть эквивалентными. При этом величины магнитного квантового числа m_ℓ могут быть различными. Так как каждому значению ℓ соответствует $(2\ell+1)$ различных значений m_ℓ , то говорят о $(2\ell+1)$ -кратном вырождении уровней по m_ℓ . Кратность вырождения уровня с энергией E_n равна:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 1+3+5+\dots+n-1 = n^2, \quad (6.3.4)$$

т.е. значению энергии E_n соответствует n^2 уровней с различными допустимыми значениями квантовых чисел ℓ и m_ℓ .

На рис. 6.7 представлена диаграмма энергетических уровней электрона в водородоподобном атоме. Диаграмма совмещена с графиком потенциальной энергии $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, а рядом с каждым энергетическим уровнем указано количество вырожденных состояний электрона (n^2).

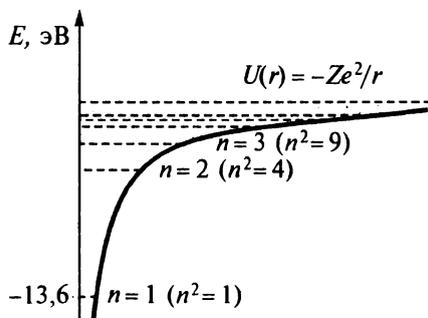


Рис. 6.7. Диаграмма энергетических уровней водородоподобного атома

Орбитальный угловой момент частицы в центральном поле сил. В классической механике момент импульса (или угловой момент) представляет собой вектор, имеющий определенные компоненты – численные значения L_x, L_y, L_z (см. § 2.1):

$$\vec{L} = L_x \vec{i} + L_y \vec{j} + L_z \vec{k}. \quad (6.3.5)$$

В квантовой механике компоненты вектора углового момента заменяют соответствующими операторами:

$$\hat{L} = \hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}. \quad (6.3.6)$$

При этом величина и направление углового момента квантуются, т.е. момент принимает ряд дискретных значений и имеет определенное число пространственных направлений.

На первый взгляд, задачу вычисления собственных значений \hat{L} можно было бы заменить вычислением собственных значений операторов компонент $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. Однако в квантовой теории немаловажное значение имеет вопрос о *принципиальной возможности одновременного измерения* подобных величин (в данном случае всех компонент вектора углового момента). В § 4.5 показано, что необходимым условием одновременной измеримости двух наблюдаемых физических величин является коммутруемость соответствующих им операторов. Как оказалось, операторы компонент вектора углового момента не коммутируют друг с другом (см. задачи к главе 4):

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad (6.3.7)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad (6.3.8)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (6.3.9)$$

Это означает, что невозможно ни измерить и ни вычислить точные значения всех трех компонент вектора углового момента. Однако оператор одной из компонент коммутирует с оператором квадрата углового момента \hat{L}^2 (см. задачи к главе 4). Выбор соответствующей компоненты углового момента произволен, принято рассматривать z -компоненту L_z :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (6.3.10)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (6.3.11)$$

Следовательно, полная информация об угловом моменте электрона в поле ядра может быть получена вычислением собственных значений операторов квадрата углового момента \hat{L}^2 и одной из его компонент \hat{L}_z . А оставшиеся две компоненты вектора углового момента \hat{L}_x, \hat{L}_y остаются неопределенными.

Операторы \hat{L}^2 и \hat{L}_z коммутируют с гамильтонианом \hat{H} :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad (6.3.12)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (6.3.13)$$

Наличие взаимной коммутируемости операторов (6.3.10), (6.3.12) и (6.3.13) свидетельствует о том, что они обладают общей системой собственных функций (см. § 3.3). В применении к проблеме движения электрона в поле ядра это означает, что волновая функция $|\psi_{nlm}\rangle$, полученная в § 6.1, является также собственной функцией операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z . В связи с этим задача на собственное значение оператора квадрата углового момента записывается в виде:

$$\hat{L}^2|\psi_{nlm}\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\psi_{nlm}\rangle. \quad (6.3.14)$$

Собственное значение L^2 оператора \hat{L}^2 выражается через орбитальное квантовое число ℓ :

$$L^2 = \hbar^2\ell(\ell+1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1). \quad (6.3.15)$$

Следовательно, орбитальное квантовое число ℓ определяет величину орбитального углового момента электрона. Эта величина принимает дискретные значения, поскольку соответствующие квантовые числа ℓ имеют целочисленные значения (6.3.15). С другой стороны, форма атомных орбиталей определяется орбитальным квантовым числом ℓ (см. § 6.2), а значит, она также связана с величиной углового момента L . Так, s -орбиталь ($\ell=0$) имеет нулевой угловой момент, а у p -орбитали ($\ell=1$) угловой момент равен $L = \hbar\sqrt{2}$.

Величина проекции орбитального углового момента электрона на фиксированное направление в пространстве (для определенности — на ось z , L_z) также принимает ряд дискретных значений:

$$L_z = \hbar m_\ell, \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell. \quad (6.3.16)$$

Следовательно, магнитное квантовое число m_ℓ определяет величину проекции орбитального углового момента на ось z . При этом величина самого момента L всегда превосходит максимально возможную величину его проекции L_z . Так, например, если квантовое число $\ell = 2$ (d -орбиталь), величина углового момента $L = \hbar\sqrt{6}$, тогда как максимально возможная его проекция на ось z принимает значение $L_z = 2\hbar$, что заметно меньше величины L . На рис. 6.8 представлены возможные проекции вектора углового момента d -электрона на ось z (всего возможно пять проекций: $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$).

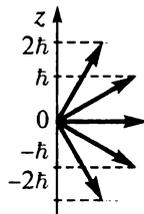


Рис. 6.8. Проекция вектора углового момента d -электрона ($\ell = 2$) на ось z

Отражением факта квантованности проекции орбитального углового момента электрона является наличие ориентированных в пространстве атомных орбиталей. Это означает, что магнитное квантовое число m_l определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве (см. § 6.2).

§ 6.4. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ. СПИН ЭЛЕКТРОНА

Ранее нами рассматривалось *орбитальное движение* электрона вокруг ядра. Согласно представлениям классической электродинамики, при движении заряженной частицы должен возникать определенный магнитный момент. Для выяснения взаимосвязи орбитального и магнитного моментов рассмотрим сначала механическое движение электрона по круговому контуру (рис. 6.9). В этом случае вся система ведет себя как магнитный диполь.

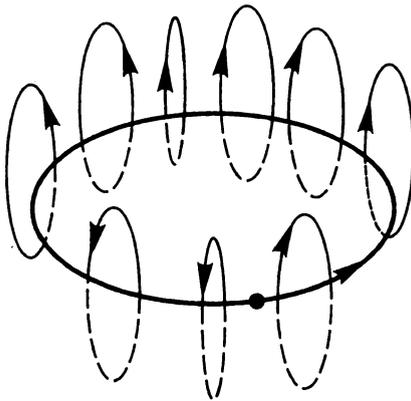


Рис. 6.9. Магнитное поле кругового тока

Классическое выражение для величины магнитного момента μ имеет вид:

$$\mu = \frac{I \cdot S}{c}, \quad (6.4.1)$$

где I — сила тока, S — площадь контура, а c — скорость света. Если предположить, что электрон движется по круговому контуру ($S = \pi r^2$) вокруг оси z с периодом $T = \frac{2\pi r}{v}$, то сила электрического тока равна $\frac{e}{T}$. Тогда магнитный момент равен

$$\mu = \frac{1}{c} \frac{e\pi r^2}{T} = \frac{e}{2m_e c} m_e v r. \quad (6.4.2)$$

В выражении (6.4.2) величина $m_e v r$ представляет собой z -компоненту вектора углового момента L_z . Следовательно, соотношение между механическим и магнитным моментом можно записать в виде:

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} L_z. \quad (6.4.3)$$

Магнитный орбитальный момент электрона. В задаче о движении электрона в поле ядра такая система обладает квантованным орбитальным угловым моментом \vec{L} . Соответствующая проекция момента на ось z также обладает дискретным спектром значений (см. § 6.3):

$$L_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (6.4.4)$$

При орбитальном движении электрона с учетом выражения (6.4.4) формула для величины магнитного орбитального момента μ_l приобретает вид:

$$\mu_l = \frac{e\hbar}{2m_e c} m_l. \quad (6.4.5)$$

Магнитное квантовое число m_l принимает дискретные (целочисленные) значения (6.4.4). Таким образом, величина магнитного орбитального момента при квантованном движении электрона в поле ядра также принимает дискретные значения. Выражение (6.4.5) удобно переписать в виде:

$$\mu_l = \mu_B m_l, \quad (6.4.6)$$

где введена величина кванта магнитного поля (**магнетон Бора**), одна из важнейших физических постоянных:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,27408 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2. \quad (6.4.7)$$

Приведем также общее выражение, связывающее векторные величины магнитного орбитального $\vec{\mu}_l$ и механического орбитального угловых моментов \vec{L} :

$$\vec{\mu}_l = \mu_B \cdot \vec{L}. \quad (6.4.8)$$

Заметим, что в выражении (6.4.8) орбитальный угловой момент записан в единицах \hbar и, следовательно, является безразмерной величиной.

Связь орбитального углового момента с магнитным моментом атома нашла свое подтверждение в целом ряде экспериментов. Важнейшими среди них являются эксперименты, поставленные О. Штерном и В. Герлахом в 1922 году.

Опыты Штерна и Герлаха. Рассмотрим поведение пучка нейтральных атомов в неоднородном магнитном поле. Согласно классическим представлениям, магнитные моменты атомов $\vec{\mu}$ могут иметь все возможные направления (ориентации) в пространстве. Под действием неоднородного магнитного поля с напряженностью \vec{H} каждый атом должен двигаться в направлении, которое зависит от направления его магнитного момента $\vec{\mu}$. И следовательно, после прохождения пучка атомов через магнитное поле на выходе из магнита должна была бы появиться одна широкая полоса атомов.

В своем знаменитом опыте Штерн и Герлах пропускали пучок атомов серебра через сильно неоднородное магнитное поле. Чтобы свести к минимуму эффекты от столкновения между атомами, они использовали пучок

очень низкой интенсивности (плотности), а экспозицию регистрирующей пластины проводили достаточно долгое время. В результате опыта показали, что исходный пучок атомов серебра расщеплялся на два пучка (рис. 6.10). Причем оба пучка располагались симметрично относительно исходного направления. Это означало, что возможны только два направления (две ориентации) атомных магнитных моментов серебра в пространстве.

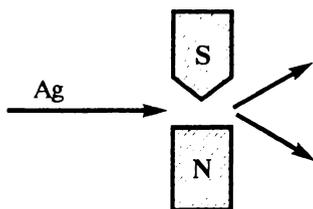


Рис. 6.10. Схема опыта Штерна–Герлаха

В связи с этим Штерн и Герлах писали: «...Мы видим в наших результатах прямое экспериментальное доказательство квантования направления в магнитном поле...»

Нужно сказать, что атомы различных химических элементов по-разному ведут себя в магнитном поле. Например, пучок атомов гелия в магнитном поле не отклоняется, пучки атомов водорода и серебра расщепляются на две компоненты, пучок атомов азота — на четыре, а соответствующим образом подготовленный пучок атомов кислорода — на пять компонент. (Строго говоря, эти результаты зависят также от напряженности магнитного поля.) Причем пучки-компоненты находятся на равных расстояниях друг от друга и располагаются симметрично относительно исходного направления. Одинаковое отклонение всех атомов, входящих в каждый пучок, свидетельствует о том, что они имеют определенное значение момента μ_z и, следовательно, определенное значение энергии атомов во внешнем магнитном поле.

Спиновый момент электрона. В § 6.3 показано, что число возможных направлений (ориентаций) орбитального углового момента в пространстве равно $(2\ell + 1)$, где ℓ — орбитальное квантовое число. Внешний электрон в атомах серебра находится в s -состоянии, для которого $\ell = 0$. В то же время эксперимент показал, что для s -электрона число ориентаций углового момента должно равняться двум.

Решение этой проблемы нашли С. Гаудсмит и Дж. Уленбек (1925). Они предположили, что угловой момент в случае атомов серебра обусловлен не орбитальным движением s -электрона вокруг ядра, а может быть приписан угловому моменту *самого электрона*, который вращается вокруг собственной оси. При этом вращение возможно в двух направлениях — по и против часовой стрелки. Соответствующий момент был назван **спиновым моментом**, его обозначают S (от английского *spin* — *верчение, вращение, кружение*).

Однако позже было показано, что интерпретация спина как реальное вращение шарика-электрона вокруг своей оси некорректна. В классический

механике (см. § 2.1) угловой момент определяется известной формулой векторного произведения:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (6.4.9)$$

Отсюда следует, что если $L \neq 0$, то и $r \neq 0$, т.е. электрон имеет внутреннюю протяженность (радиус). Представление об электроне как о твердом шарике, который вращается вокруг собственной оси, противоречит теории относительности. Это противоречие удалось устранить Паули, который допустил, что **спиновые операторы** (или матрицы Паули) действуют не на пространственные (геометрические) координаты x, y, z , а на особые **спиновые переменные**. Так в физике возник *новый объект*, лишенный пространственной протяженности (т.к. для электрона $r=0$), однако обладающий *внутренней структурой*, которую описывают спиновые переменные.

Спиновый момент электрона S в квантовой механике определяют аналогично орбитальному угловому моменту L . Оператор \hat{S} выражается через компоненты:

$$\hat{S} = \hat{S}_x \vec{i} + \hat{S}_y \vec{j} + \hat{S}_z \vec{k}, \quad (6.4.10)$$

Как и в случае с операторами орбитального углового момента, компоненты оператора \hat{S} не коммутируют друг с другом:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad (6.4.11)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad (6.4.12)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y. \quad (6.4.13)$$

Следовательно, компоненты спина одновременно не измеримы. Однако операторы квадрата спина и его z -компоненты коммутируют:

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0, \quad (6.4.14)$$

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2. \quad (6.4.15)$$

Собственные значения оператора (6.4.15) определяют также по аналогии с теорией орбитального углового момента (6.3.15). Так величина спина равна:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (6.4.16)$$

где s — так называемое **спиновое квантовое число**, которое для электрона принимает одно единственное значение $1/2$. Следовательно, спин каждого электрона равен:

$$S = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (6.4.17)$$

Анализ (6.4.15) говорит о том, что спин — это сугубо квантово-механическое свойство электрона. При переходе к макроскопическому описанию, $\hbar \rightarrow 0$ и на основе принципа соответствия (см. § 4.5) спин исчезает, т.е.

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \hbar \sqrt{s(s+1)} \rightarrow 0, \quad (6.4.18)$$

что указывает на отсутствие классического аналога для спина.

Проекция спина электрона на выбранное направление z , как и в случае орбитального движения, квантована (рис. 6.11).

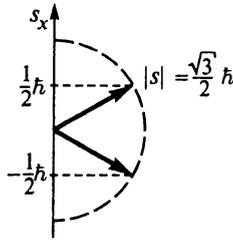


Рис. 6.11. Спиновый угловой момент электрона и его проекции на ось z

Задача на собственное значение для оператора проекции спина \hat{S}_z имеет вид:

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle, \quad (6.4.19)$$

$$\hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle, \quad (6.4.20)$$

где $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ — спиновые (непространственные) собственные функции.

Условия нормировки и ортогональности спиновых волновых функций удобно записывать в терминах скобок Дирака:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (6.4.21)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (6.4.22)$$

Величины $\pm \frac{1}{2}$ в выражениях (6.4.19) и (6.4.20) являются аналогами магнитных квантовых чисел в теории орбитального углового момента, их называют **магнитными спиновыми квантовыми числами** и обозначают m_s . Таким образом, собственные значения оператора проекции спинового углового момента, как и в случае с орбитальным движением, выражаются через соответствующие квантовые числа m_s :

$$S_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (6.4.23)$$

При этом спиновое магнитное квантовое число m_s электрона принимает два значения $\pm \frac{1}{2}$.

Электрон, обладая собственным спиновым угловым моментом \vec{S} , обладает также и соответствующим собственным магнитным моментом $\vec{\mu}_s$. Однако величина этого момента вдвое превышает величину, которая следует из аналогии с магнитным орбитальным моментом:

$$\vec{\mu}_s = g\vec{\mu}_B\vec{s}, \quad (6.4.24)$$

где $g = 2$ — дополнительный множитель, так называемый g -фактор электрона (читается «же-фактор»). Экспериментальное значение g -фактора свободного электрона равно 2,0023. В более точной квантово-электродинамической теории это значение подтверждается.

Всем вышеперечисленным свойствам спиновых операторов удовлетворяет их представление в виде матриц (**матрицы Паули**):

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.4.25)$$

Тогда соответствующие спиновые функции могут быть записаны в виде двумерных векторов:

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (6.4.26)$$

Используя (6.4.26) и матричное представление для оператора \hat{S}_z (6.4.25), легко проверить справедливость выражений (6.4.19) и (6.4.20). Нетрудно убедиться также, что функции $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2|\alpha\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\alpha\rangle, \quad (6.4.27)$$

$$\hat{S}^2|\beta\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\beta\rangle. \quad (6.4.28)$$

Итак, спин является собственным свойством электрона, подобным его массе или заряду, и каждый электрон имеет в точности один и тот же спин. Спин электрона не может изменяться — увеличиваться или уменьшаться, это фиксированное свойство — внутренняя характеристика частицы. Кроме того, спин не имеет аналога в классической физике.

Ф. Эстром и Д. Вайнлэнд в обзорной статье 1981 года «Изолированный электрон» писали: «Электрон — удивительно простая частица материи. Он имеет массу и электрический заряд; он вращается (или кажется вращающимся) с постоянной величиной момента количества движения, и он обладает магнитным моментом, так что во внешнем магнитном поле на него действует поворачивающая сила. Этими четырьмя величинами исчерпываются все известные свойства электрона; после того как их значения установлены, ничего больше сказать об электроне нельзя».

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сравните описание атома водорода в модели Бора и в квантовой механике.
2. К каким координатам переходят при решении уравнения Шредингера для атома водорода? Как решают это уравнение?
3. Перечислите свойства радиальных и угловых волновых функций электрона в атоме водорода.

4. Приведите определение *атомной орбитали*. В чем отличие терминов *орбита* и *орбиталь*? Как обозначают атомные орбитали?
5. Охарактеризуйте узловые свойства атомных орбиталей и способы их графического изображения. Что означают знаки «+» и «-», которые указывают при графическом изображении орбиталей?
6. Какой физический смысл имеют квантовые числа n , ℓ , m_ℓ , m_s ?
7. Запишите выражения для орбитального углового момента электрона и его z -компоненты, а также для спинового углового момента электрона и его z -компоненты.
8. Чему равна длина вектора орбитального углового момента: а) s -электрона; б) p -электрона; в) d -электрона? Чему равна длина вектора спинового углового момента электрона?
9. Каким соотношением связаны между собой магнитный момент электрона и его орбитальный угловой момент?
10. Запишите коммутационные соотношения: а) для операторов компонент спинового углового момента $[\hat{S}_i, \hat{S}_j]$, где $i, j = x, y, z$; б) для оператора квадрата полного спинового углового момента и операторов компонент спинового углового момента $[\hat{S}^2, \hat{S}_i]$.

ЗАДАЧИ

(При решении задач используйте табл. 6.7.)

1. Запишите значения квантовых чисел ℓ и m_ℓ , если $n = 1, 2, 3, 4$. Как обозначают соответствующие им атомные орбитали?
2. Запишите формулы для полиномов Лягерра и присоединенных полиномов Лягерра для $n = 1, 2$.
3. Запишите формулы для полиномов Лежандра и присоединенных полиномов Лежандра для $\ell = 0, 1$.
4. Используя результаты задач 2 и 3, составьте аналитические выражения для $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - атомных орбиталей.
5. Вычислите коэффициент нормировки N для волновой функции $\psi_{1s} = Ne^{-\frac{Zr}{a_0}}$.
6. Покажите, что $1s$ - и $2s$ -АО ортогональны.
7. Вычислите среднее значение: а) потенциальной энергии; б) кинетической энергии; в) полной энергии для электрона на $1s$ -АО. (При вычислениях используйте теорему вириала.)
8. Вычислите среднее расстояние между электроном и ядром в $1s$ - и $2s$ -состоянии атома водорода.
9. Вычислите радиус, соответствующий максимуму радиальной плотности вероятности (наиболее вероятный радиус атома) для $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3d$ -АО.
10. Используя матрицы Паули, составьте коммутационные соотношения для операторов компонент спинового углового момента $[\hat{S}_i, \hat{S}_j]$, где $i, j = x, y, z$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Суханов А. Д.* Лекции по квантовой физике. — М.: Мир, 1991.
2. *Блохинцев А. И.* Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
3. *Цюлике К.* Квантовая химия. Т. 1 — М.: Мир, 1976.
4. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. — М.: Высш. шк., 1979.
5. *Эткинс П.* Физическая химия. Т. 1. — М.: Мир, 1980.
6. *Эткинс П.* Кванты: Справочник концепций. — М.: Мир, 1977.
7. *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* Химическая связь. — Киев: Виша шк., 1975.
8. *Дмитриев И. С.* Электрон глазами химика. — Л.: Химия, 1986.
9. *Иродов И. Е.* Задачи по квантовой физике. Учеб. пособие для физ. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1991.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

В главах 5 и 6 мы рассмотрели точные методы решения уравнения Шредингера для одноэлектронных задач. Общепринятый подход заключается в построении функции Гамильтона и соответствующего ей оператора. Зная гамильтониан системы, можно записать уравнение Шредингера и в простейших случаях можно найти его решение, т.е. найти собственные функции (волновые функции) и собственные значения (энергии). При решении одноэлектронных задач мы исходили из операторной формы уравнения Шредингера, которая приводит к хорошо известным дифференциальным уравнениям второго порядка.

Однако такой подход дает точные результаты только для одноэлектронных задач. В случае многоэлектронных задач он приводит к сложным системам уравнений, которые не могут быть решены точно даже с применением вычислительной техники. Для решения таких задач используют различные приближенные методы. В квантовой химии широкое применение нашли два метода – вариационный метод и теория возмущений. Эти приближенные методы основаны на классическом вариационном принципе. Согласно этому принципу, система стремится находиться в низшем энергетическом состоянии, поэтому любая приближенная волновая функция должна приводить к более высоким значениям энергии, чем точная.

Содержание

§ 7.1. Вариационный метод

Вариационное неравенство. Пробная функция. Метод линейных комбинаций Релея–Ритца. Уравнения для нахождения вариационных коэффициентов.

§ 7.2. Теория возмущений

Оператор возмущения. Вычисление поправок первого и второго порядков для энергии и волновых функций.

Вопросы и задачи

§ 7.1. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Вариационное исчисление – это область математики, в которой рассматриваются методы поиска экстремальных значений (минимума или максимума) функционалов. *Функционал* представляет собой величину,

которая зависит от функции, другими словами, функционал — это «функция от функции». Сам термин **вариация** означает изменение (от латинского *variatio*). В квантовой механике вариационный метод является методом нахождения приближенных волновых функций и соответствующих им энергий.

Представим энергию квантово-механической системы как функционал. Для этого уравнение Шредингера

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (7.1.1)$$

умножим слева на бра-вектор $\langle\psi|$, получим

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle. \quad (7.1.2)$$

Отсюда следует выражение для энергии системы:

$$E = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (7.1.3)$$

Если волновые функции $|\psi\rangle$ нормированы, то выражение (7.1.3) приобретает более простую форму:

$$E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle. \quad (7.1.4)$$

Как правило, точные волновые функции, удовлетворяющие уравнению Шредингера (7.1.1), неизвестны, поэтому в качестве приближенной волновой функции можно выбрать какую-либо функцию $|\Phi\rangle$, которая по физическим соображениям может оказаться достаточно корректной. Функцию $|\Phi\rangle$ называют **пробной функцией**.

Вариационное неравенство. Предположим, что для системы с гамильтонианом \hat{H} точные собственные значения (энергии) пронумерованы в порядке возрастания: $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ и им соответствуют собственные функции: $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$. Наименьшее собственное значение E_0 представляет собой *энергию основного состояния*.

Как показано в § 4.4, среднее значение энергии системы можно вычислить с любой произвольной функцией. Тогда энергия, вычисленная с пробной функцией $|\Phi\rangle$, не будет ниже энергии основного состояния, т.е.

$$\bar{E} = \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \geq \langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0 \quad (7.1.5)$$

или в компактной форме

$$\bar{E} \geq E_0.$$

В силу неравенства (7.1.5) среднее значение энергии, вычисленное с пробной функцией $|\Phi\rangle$, определяет верхнюю границу для основного состояния (рис. 7.1). Это неравенство обычно называют **вариационным неравенством**.

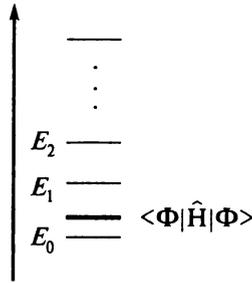


Рис. 7.1. Иллюстрация вариационного принципа. Среднее значение, вычисленное с пробной функцией $|\Phi\rangle$, дает *верхнюю* оценку точной энергии

Докажем вариационное неравенство. Так как набор собственных функций оператора является полным, пробную функцию можно разложить в ряд по собственным функциям гамильтониана (см. теорему 3 в § 3.3):

$$|\Phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle. \quad (7.1.6)$$

В общем случае коэффициенты разложения c_i в (7.1.6) являются комплексными величинами, а значит, сопряженный бра-вектор имеет вид:

$$\langle \Phi | = \sum_j c_j^* \langle \psi_j |. \quad (7.1.7)$$

Подставим бра- и кет-векторы (7.1.7 и 7.1.6) в формулу для среднего значения (7.1.5), в результате получим (далее пишем среднее значение без черточки):

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j^* \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle. \quad (7.1.8)$$

Учитывая, что векторы $|\psi_i\rangle$ являются собственными векторами оператора \hat{H} , выражение (7.1.8) можно переписать в виде

$$E = \sum_{i,j} c_i c_j^* E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j^* \delta_{ij} E_j = \sum_i E_i |c_i|^2, \quad (7.1.9)$$

здесь δ_{ij} — символ Кронекера. Запишем условие нормировки пробной функции:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \sum_i c_i c_i^* \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_i |c_i|^2 = 1, \\ \sum_i |c_i|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (7.1.10)$$

Умножим (7.1.10) на E_0 , получим тождество

$$E_0 = \sum_i E_0 |c_i|^2. \quad (7.1.11)$$

Вычислим разность энергий (7.1.9) и (7.1.11), получим

$$E - E_0 = \sum_i (E_i - E_0) |c_i|^2. \quad (7.1.12)$$

Поскольку E_0 соответствует основному состоянию и имеет минимальное значение среди всех значений E_i , то выполняется неравенство: $E_0 \leq E_i$. Очевидно также, что квадраты коэффициентов удовлетворяют условию: $|c_i|^2 \geq 0$. Тогда из выражения (7.1.12) сразу следует неравенство: $E - E_0 \geq 0$, что и требовалось доказать.

Из вариационного неравенства следует, что чем точнее $|\Phi\rangle$ аппроксимирует $|\psi_0\rangle$, т. е. чем ближе пробная функция к точной, $|\Phi\rangle \approx |\psi_0\rangle$, тем точнее среднее значение энергии, вычисленное с пробной функцией, $E \approx E_0$.

В общем случае пробная волновая функция может зависеть от ряда параметров, их называют **вариационными параметрами** c_i , $i=1, \dots, M$, т.е. $|\Phi(c_1, c_2, \dots, c_M)\rangle$. Тогда вариационная задача сводится к нахождению таких значений параметров c_i , при которых среднее значение энергии, вычисленное с пробной функцией

$$E(c_1, c_2, \dots, c_M) = \langle \Phi(c_1, c_2, \dots, c_M) | \hat{H} | \Phi(c_1, c_2, \dots, c_M) \rangle, \quad (7.1.13)$$

будет достаточно близким к точному собственному значению гамильтониана. Конкретные численные значения параметров находят из условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E(c_1, c_2, \dots, c_M)}{\partial c_1} = 0 \\ \frac{\partial E(c_1, c_2, \dots, c_M)}{\partial c_2} = 0 \\ \dots \\ \frac{\partial E(c_1, c_2, \dots, c_M)}{\partial c_M} = 0 \end{array} \right. \quad (7.1.14)$$

Процедура нахождения вариационных параметров c_i , при которых энергия (7.1.13) будет иметь минимальное значение, называется *минимизацией энергии*.

Метод линейных комбинаций Релея—Ритца. Известно несколько способов выбора пробной функции. Например, можно выбрать для нее аналитическое выражение и ввести в него вариационные параметры, а их, в свою очередь, можно найти из условий (7.1.14). В *методе неопределенных множителей Лагранжа* варьируют функции, а не коэффициенты. В рамках этого метода получают формулы для энергии (ее и называют неопределенным множителем).

Особенно важным для химических приложений является метод линейных комбинаций Релея—Ритца. В этом методе пробную функцию $|\Phi\rangle$ стро-

ят как линейную комбинацию некоторых базисных функций $|\chi_i\rangle$, т.е. записывают в виде разложения (ср. с 3.4.26):

$$|\Phi(c_1, c_2, \dots, c_N)\rangle = c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle + \dots + c_N|\chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N c_i|\chi_i\rangle. \quad (7.1.15)$$

Вариационный коэффициент c_i в разложении (7.1.15) определяет вклад базисной функции $|\chi_i\rangle$ в пробную функцию $|\Phi\rangle$.

Получим уравнения для нахождения вариационных коэффициентов. Рассмотрим общий случай, когда пробная функция (7.1.15) может быть ненормированной. Подставим разложение (7.1.15) в формулу для среднего значения (4.4.14), получим

$$E = \frac{\langle \dot{c}_1\chi_1 + \dot{c}_2\chi_2 + \dots + \dot{c}_N\chi_N | \hat{H} | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_N\chi_N \rangle}{\langle \dot{c}_1\chi_1 + \dot{c}_2\chi_2 + \dots + \dot{c}_N\chi_N | c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_N\chi_N \rangle}. \quad (7.1.16)$$

Раскроем скобки в выражении (7.1.16) и перепишем его в виде

$$E = \frac{\sum_{k,j} \dot{c}_k c_j \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle}{\sum_{k,j} \dot{c}_k c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle}. \quad (7.1.17)$$

Введём следующие обозначения (см. § 3.4):

$$H_{kj} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle, \quad (7.1.18)$$

$$S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle. \quad (7.1.19)$$

В квантовой химии H_{kj} называют матричными элементами гамильтониана (соответственно диагональными и недиагональными), а S_{kj} — интегралами перекрывания. Их физический смысл существенно зависит от природы базисных функций χ .

Выражение для средней энергии (7.1.17) с учетом введенных обозначений (7.1.18) и (7.1.19) можно переписать в более удобной для дальнейших преобразований форме:

$$E \sum_{k,j} \dot{c}_k c_j S_{kj} = \sum_{k,j} \dot{c}_k c_j H_{kj}. \quad (7.1.20)$$

Вариационные коэффициенты находят из условий (7.1.14). Для этого продифференцируем выражение (7.1.20) по коэффициенту \dot{c}_k :

$$\frac{\partial E}{\partial \dot{c}_k} \sum_{k,j} \dot{c}_k c_j S_{kj} + E \sum_j c_j S_{kj} = \sum_j c_j H_{kj}. \quad (7.1.21)$$

А так как производная от энергии по вариационному коэффициенту равна нулю в точке экстремума (7.1.14), выражение (7.1.21) легко преобразовать к виду (ср. с 3.4.32):

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (7.1.22)$$

Систему уравнений (7.1.22) можно записать также в матричной форме (ср. с 3.4.33):

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots H_{NN} - ES_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = 0. \quad (7.1.23)$$

Система (7.1.22) представляет собой систему линейных однородных уравнений. Из теории линейных уравнений известно, что такая система имеет нетривиальное решение при условии, что детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных (а неизвестными являются вариационные коэффициенты), равен нулю (ср. с 3.4.35):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0. \quad (7.1.24)$$

Пример 1. Рассмотрим важный частный случай, когда пробная функция представляется в виде двух слагаемых:

$$|\Phi\rangle = c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle. \quad (7.1.25)$$

Тогда (7.1.24) сводится к уравнению для детерминанта второго порядка (ср. с 3.4.38):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (7.1.26)$$

В химических задачах достаточно часто встречаются случаи, когда диагональные матричные элементы гамильтониана одинаковы, $H_{11} = H_{22}$. Оператор Гамильтона, как известно, эрмитов. Поэтому для недиагональных матричных элементов выполняется условие (3.4.18), из которого следует, что $H_{21} = H_{12}$. Из условия нормировки базисных функций $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$ следует, что $S_{11} = S_{22} = 1$. С учетом этих замечаний в рассматриваемом примере выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \rangle, \\ H_{21} &= H_{12} = \langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \rangle, \\ S_{11} &= S_{22} = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1, \\ S &= S_{12} = S_{21} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle. \end{aligned} \quad (7.1.27)$$

Таким образом, детерминант (7.1.26) принимает простую форму:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (7.1.28)$$

Раскрывая детерминант, получаем квадратное уравнение второго порядка, которое и определяет возможные значения энергии:

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES)^2 = 0. \quad (7.1.29)$$

Левую часть в (7.1.29) можно представить в виде произведения двух сомножителей:

$$(H_{11} - E + H_{12} - ES)(H_{11} - E - H_{12} + ES) = 0. \quad (7.1.30)$$

Приравнивая каждый из сомножителей в (7.1.30) к нулю, получаем два решения:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \quad (7.1.31)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, \quad (7.1.32)$$

Составим уравнения для нахождения вариационных коэффициентов:

$$\begin{cases} (H_{11} - E)c_1 + (H_{12} - ES)c_2 = 0 \\ (H_{12} - ES)c_1 + (H_{11} - E)c_2 = 0. \end{cases} \quad (7.1.33)$$

Коэффициенты c_1 и c_2 можно получить, если подставить найденные значения энергии (7.1.31) и (7.1.32) в систему уравнений (7.1.33). При этом следует использовать условие (7.1.10). В результате получаем два следующих решения:

• Если $E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}$, $|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle).$ (7.1.34)

• Если $E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$, $|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(|\chi_1\rangle - |\chi_2\rangle).$ (7.1.35)

Подробная интерпретация полученных решений будет дана при рассмотрении квантово-химических задач (см. главы 9 и 10).

§ 7.2. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Молекулярные системы часто находятся под воздействием слабых по величине напряженности внешних полей. О таком слабом поле говорят как о *слабом возмущении*. (Примерами являются электрические и магнитные поля световой волны, причем они намного меньше, чем внутриатомные поля.) В связи с этим вклад в энергию за счет внешнего поля считается малым.

Молекулярную систему, находящуюся под воздействием внешнего поля, будем называть *возмущенной*. Если возмущение мало, то гамильтониан системы \hat{H} связан с гамильтонианом *невозмущенной системы* $\hat{H}^{(0)}$ посредством оператора возмущения \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}, \quad (7.2.1)$$

где λ — малый параметр.

Если система обладает дипольным моментом \vec{d} , а внешнее электрическое поле с напряженностью \vec{E} направлено вдоль оси z , то возмущению отвечает выражение:

$$\lambda \hat{V} = -\vec{E} \cdot \vec{d} = -E_z d_z,$$

а параметру λ — z -компонента напряженности поля E_z .

Во многих задачах (например, при учете ангармоничности осциллятора, при рассмотрении электронных и межмолекулярных взаимодействий) гамильтониан системы можно представить в виде суммы (7.2.1). Причем при малом операторе возмущения \hat{V} параметр λ можно просто считать равным 1.

Идеи теории возмущений настолько популярны среди химиков-теоретиков, что один из них заметил: «Химическая связь — это лишь незначительное возмущение атомных состояний».

Рассмотрим стационарную теорию возмущений (ТВ), когда оператор возмущения \hat{V} и невозмущенный гамильтониан $\hat{H}^{(0)}$ не зависят от времени и вырождения. Предположим, что в задаче необходимо оценить собственные значения (энергии) эрмитова оператора \hat{H} . При этом уже известно решение задачи на собственное значение для оператора $\hat{H}^{(0)}$, который можно считать приближением к оператору \hat{H} . Оператор $\hat{H}^{(0)}$ будем называть оператором *невозмущенной системы*. Задачу на собственное значение невозмущенного оператора $\hat{H}^{(0)}$ запишем в виде (см. § 3.3):

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (7.2.2)$$

Собственные функции $|\psi_i^{(0)}\rangle$ и собственные значения $E_i^{(0)}$ представляют собой исходные («нулевые») решения. При этом полагаем, что система собственных функций $|\psi_i^{(0)}\rangle$ ортонормирована.

Предположим, что на исходную (невозмущенную) систему действует некоторое возмущение, которое можно описать оператором \hat{V} . Наша цель — найти решение задачи на собственное значение оператора возмущенной системы \hat{H} :

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle. \quad (7.2.3)$$

Собственные функции $|\psi_i\rangle$ и собственные значения E_i оператора \hat{H} будем искать в виде системы *поправок* к исходному («нулевому») решению для собственных функций и собственных значений. Для этого представим их в виде разложения по малому параметру λ :

$$|\psi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (7.2.4)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots, \quad (7.2.5)$$

где $|\psi_i^{(1)}\rangle$ и $E_i^{(1)}$ — поправки первого порядка, $E_i^{(2)}$ — поправки второго порядка и т.д.

Подставим (7.2.2), (7.2.4) и (7.2.5) в уравнение (7.2.3), получим

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}) (|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots) = \\ & = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

Приравняем коэффициенты при одинаковых степенях параметра λ . Тогда из уравнения (7.2.6) следуют уравнения нулевого, первого, второго и т.д. порядков теории возмущений:

- Нулевой порядок ТВ:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (7.2.7)$$

- Первый порядок ТВ:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(1)}\rangle = \left(E_i^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (7.2.8)$$

- Второй порядок ТВ:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(2)}|\psi_i^{(0)}\rangle + \left(E_i^{(1)} - V\right)|\psi_i^{(1)}\rangle. \quad (7.2.9)$$

Найдем первую поправку к собственному значению с номером $i - E_i^{(1)}$.

Для этого умножим выражение (7.2.8) слева на $\langle\psi_i^{(0)}|$, получим

$$\langle\psi_i^{(0)}|\left(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(1)}\rangle = \langle\psi_i^{(0)}|\left(E_i^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (7.2.10)$$

Поскольку $\langle\psi_i^{(0)}|$ является собственным вектором $\hat{H}^{(0)}$, которому соответствует собственное значение $E_i^{(0)}$, левая часть выражения (7.2.10) равняется нулю:

$$\langle\psi_i^{(0)}|\left(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}\right) = 0. \quad (7.2.11)$$

Следовательно, получаем

$$0 = \langle\psi_i^{(0)}|\left(E_i^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (7.2.12)$$

Откуда следует формула для первой поправки к энергии:

$$E_i^{(1)} = \langle\psi_i^{(0)}|\hat{V}|\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (7.2.13)$$

Отметим важное обстоятельство: чтобы вычислить первую поправку к энергии, нет необходимости вычислять первую поправку к собственной функции $|\psi_i^{(1)}\rangle$, достаточно знать оператор возмущения \hat{V} и собственные функции невозмущенной системы $|\psi_i^{(0)}\rangle$.

Найдем выражение для первой поправки к волновой функции $|\psi_i^{(1)}\rangle$.

Поскольку полный набор собственных функций оператора $\hat{H}^{(0)}$ может быть использован в качестве универсального базиса, такую поправку можно выразить как линейную комбинацию собственных функций $|\psi_j^{(0)}\rangle$, $i = 1, \dots$ отвечающих нулевому приближению:

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j c_{ji} |\psi_j^{(0)}\rangle, \quad (7.2.14)$$

где c_{ji} – коэффициент Фурье, который представляет собой вклад собственного вектора $|\psi_j^{(0)}\rangle$ оператора $\hat{H}^{(0)}$ в поправку первого порядка для собст-

венного вектора с номером i возмущенного оператора \hat{H} . Коэффициенты Фурье могут быть представлены также в виде (3.4.27):

$$c_{ji} = \langle \psi_j^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (7.2.15)$$

При этом предполагается, что поправка к собственному вектору с номером i ортогональна невозмущенному вектору с номером i :

$$c_{ii} = \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = 0. \quad (7.2.16)$$

Умножая (7.2.8) слева на $\langle \psi_j^{(0)} |$, получим

$$\langle \psi_j^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}) | \psi_i^{(1)} \rangle = \langle \psi_j^{(0)} | (E_i^{(1)} - \hat{V}^{(1)}) | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (7.2.17)$$

Откуда следует:

$$\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(0)} \langle \psi_j^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(1)} \langle \psi_j^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle - \langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (7.2.18)$$

С учетом комплексного сопряжения уравнения (7.2.2)

$$\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}^{(0)} = \langle \psi_j^{(0)} | E_j^{(0)}, \quad (7.2.19)$$

и в силу ортогональности собственных векторов

$$\langle \psi_j^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 0, \text{ если } i \neq j, \quad (7.2.20)$$

получаем

$$(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})c_{ji} = - \langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad j \neq i. \quad (7.2.21)$$

И следовательно,

$$c_{ji} = - \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}, \quad j \neq i. \quad (7.2.22)$$

В результате формула для первой поправки к волновой функции (7.2.14) приобретает вид:

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = - \sum_j \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle, \quad j \neq i. \quad (7.2.23)$$

Зная поправку первого порядка к волновой функции $|\psi_i^{(1)}\rangle$, найдем поправку второго порядка к энергии $E_i^{(2)}$. Для этого выражение (7.2.9) умножим слева на функцию $\langle \psi_i^{(0)} |$, в результате получим:

$$\langle \psi_i^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}) | \psi_i^{(2)} \rangle = E_i^{(2)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | (E_i^{(1)} - \hat{V}) | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (7.2.24)$$

С учетом (7.2.11) левая часть в (7.2.24) равна нулю, тогда после простых преобразований приходим к формуле для поправки к энергии второго порядка (ср. с 7.2.13):

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (7.2.25)$$

Подставляя (7.2.23) в (7.2.25), окончательно получаем выражение:

$$E_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (7.2.26)$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Охарактеризуйте приближенные методы решения уравнения Шредингера. Каковы преимущества вариационного метода? В каких задачах применяется теория возмущений?
2. Получите вариационное неравенство. Какую границу истинной энергии — верхнюю или нижнюю — оно дает?
3. Охарактеризуйте метод Релея-Ритца.
4. Запишите уравнения для нахождения вариационных коэффициентов, если пробная функция представляется в виде линейной комбинации:
а) двух базисных функций; б) трех базисных функций.
5. Запишите уравнения нулевого и первого порядков для нахождения первых поправок в теории возмущений. Получите выражение для первой поправки к энергии.
6. Получите выражение для первой поправки к волновой функции.
7. Запишите уравнения нулевого, первого и второго порядков для нахождения вторых поправок в теории возмущений. Получите выражение для второй поправки к энергии.
8. Каковы по порядку величины поправки первого и второго порядков к энергии, если возмущение с энергией 10 Дж/моль действует на частицу, у которой расстояния между энергетическими уровнями порядка 1 кДж/моль?
9. На частицу в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками действует возмущение, которое можно описать оператором вида $-kx$, где $0 < x < a$. Определите в первом порядке теории возмущений энергии и волновые функции такой частицы.
10. На частицу в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками действует возмущение, которое описывается оператором вида: $V(x) = \varepsilon/2$ при $a/2 < x < a$ и $V(x) = 0$ при $0 < x < a/2$. Определите в первом порядке теории возмущений энергетические уровни частицы, изобразите их графически и сравните полученные результаты с уровнями невозмущенной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохинцев А. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
2. Лузанов А. В. Теоретическая химия. Физические основы. Т. 1 — Харьков: ХГУ, 1991.

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

Формальное применение квантовой механики для описания многоэлектронных атомов и молекул не представляет трудностей. Для них можно построить гамильтониан и записать соответствующее уравнение Шредингера. Однако при решении этого уравнения возникают математические проблемы. Они связаны с тем, что не существует такой системы координат, в которой можно было бы разделить переменные (координаты электронов) в многоэлектронном уравнении. Невозможность такого разделения связана с существованием электростатического взаимодействия между электронами, которым нельзя пренебречь. Поскольку решение уравнения Шредингера путем разделения переменных невозможно, были развиты различные приближенные подходы к описанию электронного строения атомов и молекул (adiaбатическое приближение, одноэлектронное приближение и т. д.). Хотя это чисто математические приемы, однако именно они позволили сформировать понятийный аппарат современной квантовой химии.

Содержание

§ 8.1. Общее описание многоэлектронной системы

Гамильтониан многоэлектронной системы. Адиабатическое приближение. Электронный гамильтониан. Электронное и ядерное уравнения. Электронная и ядерная волновые функции. Потенциальная энергия ядер. Одноэлектронные и двухэлектронные операторы. Атомные единицы.

§ 8.2. Волновая функция многоэлектронной системы

Принцип тождественности частиц. Принцип Паули. Антисимметризация волновой функции. Бозоны и фермионы. Уравнение Шредингера для невзаимодействующих частиц. Одноэлектронное приближение. Детерминанты Слэтера. Спин-орбитали. Синглетные и триплетные волновые функции.

§ 8.3. Метод самосогласованного поля

Основные приближения метода. Энергия по Хартри–Фоку. Кулоновский и обменный интегралы. Оператор Фока. Уравнения Хартри–Фока. Вычислительная схема метода. Итерационная процедура. Самосогласованное поле. Обменная и кулоновская корреляция. Теорема Купманса.

§ 8.4. Атомные термы

Векторная модель атома. Сложение угловых моментов в квантовой механике. Схемы сложения угловых моментов, схема Рассела–Саундерса. Систематика атомных термов. Мультиплетность терма. Правила Хунда. Атомные спектры. Тонкая структура атомных спек-

тров. Правила отбора для электронных переходов. Влияние внешнего поля: снятие вырождения и расщепление энергетических уровней.

§ 8.5. Многоэлектронные атомы и Периодическая система элементов

Принцип построения. Электронная конфигурация атома. Эффект экранирования. Эффективный заряд. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.

Вопросы и задачи

§ 8.1. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ

В рассматриваемых нами случаях многоэлектронная система — это система, содержащая N электронов и M ядер. Если $M = 1$, система представляет собой многоэлектронный атом. Если $M \geq 2$, система является молекулярной (молекула, радикал, ион). В связи с этим для многоэлектронной системы можно использовать общий термин **молекулярная система**, частным случаем которой является атом.

Полная волновая функция молекулярной системы зависит от пространственных и спиновых координат электронов, а также от пространственных координат ядер:

$$\Phi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \equiv \Phi(\vec{r}, \sigma, \vec{R}), \quad (8.1.1)$$

где \vec{r}_i и σ_i — соответственно пространственные и спиновые координаты электрона, $i = 1, 2, \dots, N$, \vec{R}_α — координата ядра, $\alpha = 1, 2, \dots, M$. Для более компактной формы записи мы используем переменные без индексов — \vec{r} , σ и \vec{R} , означающие наборы соответствующих координат всех частиц.

Гамильтониан многоэлектронной системы. Оператор полной энергии будем называть гамильтонианом молекулярной системы, или **молекулярным гамильтонианом**. Он включает в себя операторы двух типов — кинетической и потенциальной энергии. Как известно, кинетическая энергия — аддитивная величина, она равна сумме кинетической энергии ядер и электронов, $T_{яд}$ и $T_{эл}$. Потенциальную энергию системы заряженных частиц можно записать в виде трех слагаемых:

- потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам, $U_{эл-яд} < 0$;
- потенциальной энергии межэлектронного отталкивания, $U_{эл-эл} > 0$;
- потенциальной энергии межъядерного отталкивания, $U_{яд-яд} > 0$.

Тогда молекулярный гамильтониан как совокупность соответствующих операторов имеет следующую структуру:

$$\hat{H} = \hat{T}_{яд} + \hat{T}_{эл} + \hat{U}_{эл-яд} + \hat{U}_{эл-эл} + \hat{U}_{яд-яд}. \quad (8.1.2)$$

Приближение Борна—Оппенгеймера. Как известно, масса ядра намного больше массы электрона. Напомним, что для атома водорода это различие составляет 1836 раз. В силу этого период ядерных колебаний примерно в 100 раз превышает период электронных колебаний. В связи с этим молекулу можно рассматривать состоящей из двух подсистем:

- медленная подсистема — ядра;
- быстрая подсистема — электроны.

Медленно движущаяся система ядер образует электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движется система быстрых электронов. Различие скоростей движения настолько велико, что электроны практически мгновенно «чувствуют» изменение положений ядер в пространстве и успевают «подстроиться» к этому изменению. Если принять массу ядер бесконечно большой, их скорости становятся равными нулю, а это значит, что равна нулю их кинетическая энергия.

В 1927 году М. Борн и Р. Оппенгеймер предложили упрощенный подход, в рамках которого электронное движение полностью отделяют от движения ядер. В адиабатическом приближении также рассматривают отдельно электронные и ядерные движения, однако учитывают их слабое взаимодействие.

В научно-популярной литературе известно сравнение молекулярной системы со стадом коров: «тяжелые» коровы (ядра) медленно передвигаются по полю, но «быстрые» собаки (электроны) не дают им разбредиться в разные стороны, поскольку передвигаются быстро и благодаря этому держат все стадо вместе.

Адиабатическое приближение. В квантовой механике термин *адиабатический* (от греческого *adiabatos* — непроходимый) интерпретируется иначе, чем в термодинамике. В термодинамике этот термин относится к процессу, происходящему без обмена теплотой с окружающей средой. В квантовой механике *адиабатическое приближение* определяет уравнения, которые описывают движение электронов (точнее говоря, их состояния) при фиксированных значениях ядерных координат.

В адиабатическом приближении движения электронов и ядер считают независимыми, полагая ядра жестко фиксированными. Тогда волновая функция $\Phi(\vec{r}, \sigma, \vec{R})$ записывается в виде произведения электронной $\Psi(\vec{r}, \sigma)$ и ядерной (или колебательной) $\Theta(\vec{R})$ функций:

$$\Phi(\vec{r}, \sigma, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}, \sigma) \cdot \Theta(\vec{R}). \quad (8.1.3)$$

Ядерная функция $\Theta(\vec{R})$ зависит только от координат ядер $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$, а **электронная функция** $\Psi(\vec{r}, \sigma)$ — от координат электронов $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. Заметим, что координаты ядер входят в электронную функцию как *фиксированные параметры*, это означает, что $R_1 = \text{const}$, $R_2 = \text{const}$ и т.д.

Уравнение Шредингера для молекулярной системы с гамильтонианом (8.1.2) (**молекулярное уравнение Шредингера**) имеет вид:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}, \sigma, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \sigma, \vec{R}), \quad (8.1.4)$$

где E — полная энергия молекулярной системы.

В адиабатическом приближении уравнение (8.1.4) распадается на два:

- уравнение движения электронов в поле фиксированных ядер (**электронное уравнение**);
- уравнение движения ядер (**ядерное уравнение**).

Электронное уравнение	Электронный гамильтониан
$\hat{H}_{эл} \Psi(\vec{r}, \sigma) = E_{эл} \Psi(\vec{r}, \sigma)$	$\hat{H}_{эл} = \hat{T}_{эл} + \hat{U}_{эл-яд} + \hat{U}_{эл-эл} + \hat{U}_{яд-яд}$
Ядерное уравнение	Ядерный гамильтониан
$\hat{H}_{яд} \Theta(\vec{R}) = E_{пол} \Theta(\vec{R})$	$\hat{H}_{яд} = \hat{T}_{яд} + E_{эл}$

В квантовой химии решают электронное уравнение, а ядерное (или колебательное) уравнение служит основой задач о колебаниях и вращениях молекул (ИК и КР спектры и т.д.).

Полная энергия молекулярной системы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленную при фиксированном расположении ядер в пространстве, и ядерной составляющей $T_{яд}$:

$$E = E_{эл} + T_{яд}. \quad (8.1.5)$$

В адиабатическом приближении электронная энергия $E_{эл}$ зависит от взаимного расположения ядер, причем эта же энергия входит в ядерное уравнение. В связи с этим электронная энергия как функция координат ядер $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ может быть интерпретирована как **потенциальная энергия электронов в поле ядер**, $E_{эл} = U(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$. В системе координат $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ функции $U(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ соответствует некоторая поверхность, которую называют **поверхностью потенциальной энергии** (ППЭ).

Приближение Борна–Оппенгеймера и адиабатическое приближение теряют смысл для вырожденных или квазивырожденных электронных состояний. В случае вырождения электронные уровни смешиваются с колебательными и вращательными уровнями. Такие состояния называют **ровибронными**.

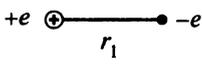
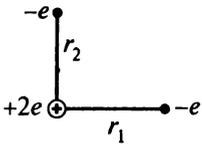
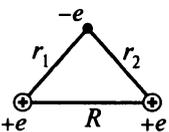
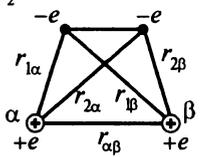
Одноэлектронные и двухэлектронные операторы. В табл. 8.1 представлены выражения для электронных гамильтонианов атомов водорода H и гелия He, а также молекулярного иона водорода H_2^+ и молекулы водорода H_2 . Электронный гамильтониан атома водорода включает операторы кинетической энергии электрона и потенциальной энергии его притяжения к ядру, причем каждый из этих операторов содержит координаты одного электрона, $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$. В гамильтониане атома гелия появляется принципиально новый оператор – оператор отталкивания двух электронов, он зависит от расстояния между электронами r_{12} и, следовательно, зависит от координат двух электронов, $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$.

Одноэлектронными называют операторы, которые зависят от координат одного электрона. Двухэлектронные операторы зависят от координат двух электронов. Операторы $\hat{h}(1)$ и $\hat{h}(2)$ являются **одноэлектронными гамильтонианами**: $\hat{h}(1)$ зависит от координат первого электрона, $\hat{h}(2)$ – от координат второго электрона. Оператор $\hat{g}(12)$ называют **оператором межэлектронного отталкивания**, он представляет собой двухэлектронный оператор:

$$\hat{g}(12) = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (8.1.6)$$

Таблица 8.1

Электронные гамильтонианы простейших систем

Система	Электронный гамильтониан системы
Атом водорода Н 	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} = \hat{h}(1)$
Атом гелия Не 	$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}}_{h(1)} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}}_{h(2)} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{g(12)} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12)$
Молекулярный ион водорода Н ₂ ⁺ 	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} = \hat{h}(1)$
Молекула водорода Н ₂ 	$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e^2}{r_{1\beta}}}_{h(1)} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e^2}{r_{2\beta}}}_{h(2)} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{g(12)} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12)$

Для молекулярной системы, содержащей M ядер и N электронов, введем обозначения, которых будем придерживаться в последующих формулах:

- α, β, \dots – номера ядер;
- i, j, \dots – номера электронов.

Тогда одноэлектронный гамильтониан для электрона с номером i включает оператор кинетической энергии и оператор потенциальной энергии притяжения электрона ко всем ядрам системы:

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}. \quad (8.1.7)$$

А оператор межэлектронного взаимодействия – отталкивания двух электронов i и j – записывают в виде:

$$\hat{g}(ij) = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (8.1.8)$$

С учетом (8.1.7) и (8.1.8) выражение для электронного гамильтониана молекулярной системы можно представить в общем виде:

$$\hat{H}_{э\alpha} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8.1.9)$$

или в компактной форме

$$\hat{H}_{э\alpha} = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \hat{g}(ij). \quad (8.1.10)$$

Символ двойной суммы $\sum_i \sum_j$ в выражениях (8.1.9) и (8.1.10) означает, что суммирование проводится по всем электронам i , следовательно, сумма состоит из слагаемых типа $\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{e^2}{r_{ji}}$, а поскольку $r_{ij} = r_{ji}$, каждое взаимодействие в такой сумме учтено дважды. Чтобы учесть каждое взаимодействие один раз, перед выражением для потенциальной энергии отталкивания ставят множитель $\frac{1}{2}$.

Электронный гамильтониан молекулярной системы всегда содержит слагаемое, отвечающее отталкиванию ядер. Поскольку в адиабатическом приближении расстояния между ядрами фиксированы, это слагаемое входит в гамильтониан как параметр. Для простоты изложения его можно не учитывать, однако в расчетных задачах этот учет необходим.

В квантовой химии широко используют атомные единицы (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Атомные единицы (а. е.)

1 а. е.	Физическая величина
1 а. е. массы	m_e (масса электрона)
1 а. е. заряда	e (заряд электрона)
1 а. е. углового момента	\hbar (квант действия)
1 а. е. длины	a_0 (радиус первой боровской орбиты)
1 а. е. энергии	$\frac{e^2}{a_0}$

Как следует из табл. 8.2, три фундаментальные физические постоянные (заряд электрона, масса электрона и постоянная Планка) равны 1 (в а. е.). За 1 атомную единицу длины принят радиус первой боровской орбиты a_0 , а за 1 атомную единицу энергии — энергия взаимодействия двух точечных зарядов, находящихся на расстоянии a_0 (1 а. е. энергии = 27,21144 эВ).

Следует отметить, что в химии используют также унифицированную единицу атомной массы (unified atomic mass unit):

$$1u = m_u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) = 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} / N_A = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

В атомных единицах (а. е.) масса электрона равна 1 а. е., а в единицах атомной массы (u) — 0,000548799 u .

При переходе к атомным единицам в выражениях для физических величин исчезают фундаментальные физические постоянные, в результате чего выражения принимают более простой вид (табл. 8.3). Так электронный гамильтониан молекулярной системы в атомных единицах принимает вид:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{в а. е.}). \quad (8.1.11)$$

Отметим замечательную особенность атомных единиц. Физическая величина не зависит от точности определения фундаментальных физических постоянных. Так, независимо от того, с какой точностью измерен заряд электрона, энергия атома водорода в основном состоянии равна $-\frac{1}{2}$ а. е. энергии.

Таблица 8.3

Примеры использования атомных единиц

	Полная запись	Запись в атомных единицах
Волновая функция 1s электрона	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$
Энергия основного состояния атома водорода	$E_{1s} = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}$	$E_{1s} = -\frac{1}{2}$
Гамильтониан атома водорода	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$	$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$

8.2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ

Как мы уже отмечали, химики имеют дело с многоэлектронными системами (атомами, молекулами, комплексами и т.д.). В связи с этим возникает вопрос о структуре и свойствах многоэлектронной волновой функции. В квантовой механике он решается на основе двух важнейших принципов — принципа тождественности частиц и принципа Паули.

Принцип тождественности частиц. В системе одинаковых (тождественных) частиц реализуются только такие состояния, при которых наблюдаемые физические характеристики системы не изменяются при обмене частиц координатами.

Д. Хартри писал по поводу тождественности электронов: «...два электро-
на больше чем одинаковы — они совершенно не различимы».

Проиллюстрируем принцип тождественности на примере атома гелия, который является двухэлектронной системой. Его полную волновую функцию обозначим $\Psi(12)$ и будем называть ее двухэлектронной волновой функцией. В этом обозначении символ 1 соответствует совокупности всех координат (пространственных и спиновых) первой частицы, а символ 2 — совокупности координат второй частицы (обычно запятая между символами 1 и 2 не ставится). В силу принципа тождественности перестановка частиц местами не должна сказываться на значениях наблюдаемых физических величин. На математическом языке такая перестановка соответствует обмену частиц координатами, т.е. переходу от функции $\Psi(12)$ к функции $\Psi(21)$. Если эти функции являются собственными функциями гамильтониана, то они должны соответствовать одному и тому же собственному значению полной энергии системы E :

$$\hat{H}|\Psi(12)\rangle = E|\Psi(12)\rangle, \quad (8.2.1)$$

$$\hat{H}|\Psi(21)\rangle = E|\Psi(21)\rangle. \quad (8.2.2)$$

При этом средние значения оператора \hat{A} , вычисленные с функциями $\Psi(12)$ и $\Psi(21)$, также должны совпадать:

$$\bar{A} = \langle \Psi(12) | \hat{A} | \Psi(12) \rangle = \langle \Psi(21) | \hat{A} | \Psi(21) \rangle. \quad (8.2.3)$$

Симметричные функции при перестановке координат двух частиц местами не меняют знак, а **антисимметричные** — меняют. Очевидно, что свойствами (8.2.1) — (8.2.3) обладают как симметричные, так и антисимметричные волновые функции. Это означает, что выполняется условие

$$\hat{P}_{12}|\Psi(12)\rangle = \pm|\Psi(21)\rangle, \quad (8.2.4)$$

где оператор \hat{P}_{12} является **оператором перестановки** координат двух электронов. Симметричным волновым функциям соответствует знак «+», а антисимметричным — знак «-».

Принцип Паули. Волновая функция электронной системы должна быть *антисимметричной* по отношению к перестановке любой пары частиц местами.

В соответствии с принципом Паули для двухэлектронной системы выражение (8.2.4) должно быть записано в виде:

$$\hat{P}_{12}|\Psi(12)\rangle = -|\Psi(21)\rangle. \quad (8.2.5)$$

Отметим, что принцип Паули — важнейший принцип квантовой механики. Он не является следствием ее основных законов, а является утверждением, обобщающим экспериментальные факты. Это означает, что электронных систем, которые были бы симметричны по отношению к перестановке электронов местами, просто не существует.

Физики классифицируют электроны как **фермионы** — частицы, обладающие полужелым спиновым квантовым числом s (напомним, что для электронов $s = 1/2$). Фермионы находятся только в антисимметричных состояниях. К фермионам относятся также ядра с нечетным числом частиц.

Другой класс тождественных частиц — **бозоны**. К ним относятся α -частицы, ядра с четным числом частиц, атом водорода, атом гелия и т.д. Такие частицы обладают целочисленным спиновым квантовым числом, а их волновые функции являются симметричными относительно перестановки координат двух частиц.

Система невзаимодействующих частиц. В связи с вопросом о свойствах симметрии волновой функции важное методологическое значение имеет ситуация, когда электроны не взаимодействуют друг с другом. Такая квантово-механическая система может быть разбита на *невзаимодействующие подсистемы*. Из общей концепции квантовой механики следует, что в этом случае плотности вероятностей нахождения электронов в пространстве, как независимые величины, должны перемножаться. Следовательно, полная волновая функция может быть представлена в виде произведения волновых функций отдельных подсистем (см. § 4.1). Тогда для системы, состоящей из двух невзаимодействующих электронов, полную волновую функцию можно записать в виде произведения двух функций, каждая из которых описывает поведение отдельного электрона:

$$\varphi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2, \sigma_2). \quad (8.2.6)$$

Так же как и в выражениях (8.2.1)–(8.2.3), обозначим всю совокупность координат электронов соответственно символами (1) и (2). Тогда вместо (8.2.6) можно записать:

$$\varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2). \quad (8.2.7)$$

Однако такая волновая функция не удовлетворяет принципу Паули. Действительно, операция перестановки координат электронов в функции (8.2.7) приводит к новой функции:

$$\hat{P}_{12}\varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) = \varphi_1(2) \cdot \varphi_2(1). \quad (8.2.8)$$

Следовательно, функция (8.2.7) не только не антисимметрична, но и несимметрична вовсе! Ее можно сделать антисимметричной (т.е. антисимметризовать), если построить линейную комбинацию функций (8.2.7) и (8.2.8):

$$\Psi(12) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1). \quad (8.2.9)$$

Полученная функция является антисимметричной, она меняет знак при перестановке координат электронов и, следовательно, удовлетворяет принципу Паули.

Пример 1. Рассмотрим произведение двух функций, каждая из которых зависит от «своей» переменной — x или y .

$$e^x \sin y.$$

Очевидно, что это произведение не обладает перестановочной симметрией. Однако антисимметризованное (относительно перестановки переменных x и y) произведение является антисимметричным:

$$e^x \sin y - e^y \sin x.$$

Антисимметричность полученной функции легко проверить, если подействовать на нее оператором перестановки переменных x и y .

$$\hat{P}_{xy}(e^x \sin y - e^y \sin x) = e^y \sin x - e^x \sin y = -(e^x \sin y - e^y \sin x).$$

Детерминанты Слейтера. Легко видеть, что выражение для двухэлектронной волновой функции (8.2.9) можно записать в виде детерминанта второго порядка:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (8.2.10)$$

Обобщим задачу построения антисимметричных функций на случай системы из N невзаимодействующих электронов. Запишем начальную многоэлектронную функцию в виде произведения одноэлектронных функций:

$$\varphi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \quad (8.2.11)$$

или

$$\varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_N(N). \quad (8.2.12)$$

Тогда детерминант, формирующий антисимметричную N -электронную волновую функцию, следует записать в виде:

$$\Psi(12\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (8.2.13)$$

Здесь нормировочный множитель $1/\sqrt{N!}$ – числовой коэффициент, гарантирующий нормировку многоэлектронной волновой функции $\Psi(12\dots N)$ на единицу:

$$\int \Psi^*(12\dots N) \Psi(12\dots N) dv = 1. \quad (8.2.14)$$

Дж. Слейтер показал, что единственно возможной формой построения полностью антисимметричной волновой функции N -электронной системы из волновых функций отдельных независимых электронов является детерминант N -го порядка (8.2.13), который называют **детерминантом Слейтера** (или определителем Слейтера). А волновую функцию, записанную в виде детерминанта Слейтера, называют *детерминантной*.

Уравнение Шредингера для невзаимодействующих частиц. Полная энергия невзаимодействующих электронов равна сумме энергий отдельных частиц (4.1.10). Действительно, при отсутствии взаимодействия двухэлектронные компоненты гамильтониана равны нулю, т.е. $\hat{g}(ij) = 0$, а гамильтониан может быть записан в виде суммы отдельных одноэлектронных гамильтонианов $\hat{h}(i)$:

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(N). \quad (8.2.15)$$

Тогда N -электронное уравнение Шредингера

$$\hat{H}|\Psi(12\dots N)\rangle = E|\Psi(12\dots N)\rangle \quad (8.2.16)$$

распадается на N одноэлектронных уравнений вида:

$$\hat{h}(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (8.2.17)$$

где ε_i — энергии отдельных электронов. Полная энергия при отсутствии взаимодействия между электронами записывается в виде

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N. \quad (8.2.18)$$

В силу тождественности электронов операторы $\hat{h}(i)$ в (8.2.17) одинаковы для разных i , $i = 1, 2, \dots, N$. Таким образом, задача о движении N невзаимодействующих частиц сводится к задаче о движении одной частицы, которая может быть решена точно.

Формально адиабатическое приближение, описанное нами в § 8.1, также является следствием независимости (или, по крайней мере, слабого взаимодействия) электронных и ядерных движений.

Одноэлектронное (орбитальное) приближение. В реальных многоэлектронных системах (атомах, молекулах и т.д.) существует значительное межэлектронное взаимодействие. Однако и в этом случае используется модель детерминантной многоэлектронной функции, построенной на одноэлектронных функциях (8.2.13). Действительно, каждому электрону в многоэлектронной системе можно приписать свою индивидуальную волновую функцию (орбиталь) — φ_i . Это означает, что на каждый отдельный электрон в системе действует *единый усредненный потенциал*, создаваемый остальными электронами и ядрами (подробно об этом см. § 8.3). При этом полная волновая функция системы может быть представлена в виде произведения одноэлектронных функций, которые называют **атомными орбиталями** в случае атома (см. § 6.2) и **молекулярными орбиталями** в случае молекулы (см. § 9.1). Такое приближение к точной многоэлектронной волновой функции и называется **одноэлектронным (или орбитальным) приближением**. Эту модель также называют моделью *независимых* (однако эффективно взаимодействующих друг с другом!) электронов.

Спин-орбитали. Электронный гамильтониан (8.1.9) действует только на пространственные функции и не зависит от спиновых координат. Операторы квадрата спинового углового момента \hat{S}^2 и его проекции \hat{S}_z , напротив, действуют только на спиновую переменную σ . В связи с этим одноэлектронную волновую функцию $\varphi_i(i) = \varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$ в хорошем приближении можно представить в виде произведения пространственной $\varphi(\vec{r})$ и спиновой $\eta(\sigma)$ волновых функций:

$$\varphi(\vec{r}, \sigma) = \varphi(\vec{r})\eta(\sigma) = \begin{cases} \varphi(\vec{r}) \alpha(\sigma), & m_s = +\frac{1}{2}, \\ \varphi(\vec{r}) \beta(\sigma), & m_s = -\frac{1}{2}, \end{cases} \quad (8.2.19)$$

где спиновые функции α и β соответствуют двум возможным проекциям спинового углового момента на ось z (§ 6.4). Такую одноэлектронную функцию называют **спин-орбиталью**. Обозначение φ мы сохраним отныне для пространственной части спин-орбитали, если иное не оговорено специально.

Спин-орбиталь описывает пространственные и спиновые состояния одного электрона. Если же речь идет о двух электронах, то в силу принципа

Паули их полная волновая функция должна быть антисимметрична. На языке спин-орбиталей это означает, что если пространственные волновые функции двух электронов $\varphi(\vec{r})$ совпадают, то спиновые компоненты $\eta(\sigma)$ обязаны отличаться! В противном случае мы будем иметь дело с простейшей симметричной двухэлектронной функцией вида:

$$\varphi(1)\eta(1) \cdot \varphi(1)\eta(2), \quad (8.2.20)$$

которую невозможно антисимметризовать, поскольку соответствующий детерминант Слейтера равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \varphi(1)\eta(1) & \varphi(1)\eta(1) \\ \varphi(2)\eta(2) & \varphi(2)\eta(2) \end{vmatrix} = \varphi(1)\eta(1) \cdot \varphi(2)\eta(2) - \varphi(1)\eta(1) \cdot \varphi(2)\eta(2) = 0. \quad (8.2.21)$$

Следовательно, два электрона могут описываться одной пространственной функцией, но при этом их спиновые состояния должны отличаться. И наоборот, если спиновые состояния двух электронов одинаковы, то должны отличаться их пространственные состояния. Это утверждение фактически является следствием принципа Паули для модели независимых электронов.

В случае многоэлектронного атома каждая спин-орбиталь характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , ℓ , m_ℓ и m_s . Причем пространственная волновая функция зависит от трех чисел n , ℓ , m_ℓ , а спиновая — от одного m_s . Учитывая это обстоятельство, принцип Паули можно сформулировать следующим образом: не может быть двух электронов с одинаковым набором *четырёх квантовых чисел*. Такую формулировку принципа называют также **запретом Паули**.

В квантовой химии два электрона, занимающие одно пространственное состояние (например, φ_i) и отличающиеся только спиновыми функциями, называют **спаренными**, а их спин-орбитали записывают в виде:

$$\varphi_i(1)\alpha(1) \text{ и } \varphi_i(2)\beta(2). \quad (8.2.22)$$

Система, состоящая только из спаренных электронов, называется системой с **замкнутой оболочкой**. Такая система содержит четное число электронов и она может быть описана одной детерминантой волновой функцией. В системах с **открытой оболочкой** (могут быть и четно-электронными и нечетно-электронными) имеются пространственные состояния (орбитали), которые заняты одним электроном. Например, атомы с нечетным числом электронов — Li, B, F и т.д. являются системами с открытой электронной оболочкой.

Волновая функция систем с открытой оболочкой может быть представлена на линейной комбинацией двух или большего числа детерминантов Слейтера.

Пример 2. Опишем алгоритм построения детерминантной функции на примере атома лития.

- Построение детерминанта Слейтера для заданной электронной конфигурации атома следует начинать с перечисления всех спин-орбиталей. Для основного состояния атома Li с электронной конфигурацией $1s^2 2s^1$ возможны два набора спин-орбиталей:

- 1) $1s\alpha$, $1s\beta$, $2s\alpha$;

- 2) $1s\alpha$, $1s\beta$, $2s\beta$.

(В связи с тем, что у атома Li внешний электрон не спарен, следует учесть и $2s\alpha$ - и $2s\beta$ - спин-орбитали.)

- Затем следует записать первую строчку детерминанта, указав в круглых скобках, что спин-орбитали относятся к первому электрону. Вторая и последующая строчки отличаются от первой номером электрона в круглых скобках:

$$\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

- Перед детерминантом следует записать нормировочный множитель. Если система имеет один или несколько неспаренных электронов, то нужно взять линейную комбинацию соответствующего числа детерминантов. Так, для атома Li детерминантная волновая функция имеет вид:

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) \end{vmatrix}$$

Каждая из этих двух компонент нормирована на 1, однако общая волновая функция – суперпозиция двух детерминантов также должна быть нормирована на 1. Поэтому появляется общий нормировочный множитель $1/\sqrt{2}$, и волновая функция электронной конфигурации $1s^2 2s^1$ приобретает вид:

$$\Psi_{1s^2 2s^1} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3!}} \left\{ \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) \end{vmatrix} \right\}$$

Синглетные и триплетные состояния. В четноэлектронных системах важнейшими являются синглетные и триплетные состояния. Рассмотрим их на примере простейшей двухэлектронной системы – атома гелия. На рис. 8.1. представлены возможные электронные конфигурации атома гелия в основном и возбужденных состояниях, соответствующие различным способам заполнения $1s$ - и $2s$ -орбиталей двумя электронами.

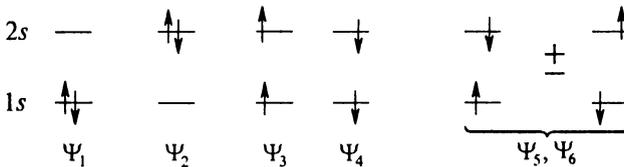


Рис. 8.1. Электронные конфигурации атома гелия в основном и возбужденных состояниях

Чтобы упростить в дальнейшем записи, обозначим атомные орбитали электронов: $\varphi_1 \equiv 1s$ и $\varphi_2 \equiv 2s$. (Напомним, что φ_1 и φ_2 – пространственные волновые функции.) Тогда детерминанты Слейтера для электронных конфигураций, представленных на рис. 8.1, можно записать в виде:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (8.2.23)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(1)\varphi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (8.2.24)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]\alpha(1)\alpha(2), \quad (8.2.25)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]\beta(1)\beta(2), \quad (8.2.26)$$

$$\begin{aligned} \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \end{aligned} \quad (8.2.27)$$

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned} \quad (8.2.28)$$

Волновые функции Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_6 имеют симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую часть $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$, а функции Ψ_3 и Ψ_4 — антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части $[\alpha(1)\alpha(2)]$ или $[\beta(1)\beta(2)]$. Функция Ψ_5 имеет антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части, тогда как Ψ_6 , наоборот, — симметричную пространственную и антисимметричную спиновую.

Из выражений для детерминантов (8.2.23–8.2.28) очевидно, что возможны три симметричных спиновых функции:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \alpha(1)\alpha(2), \\ \eta_2 &= \beta(1)\beta(2), \\ \eta_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (8.2.29)$$

и одна антисимметричная

$$\eta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (8.2.30)$$

Обсудим, каким спиновым состояниям двухэлектронной системы соответствуют функции (8.2.29) и (8.2.30). В квантовой механике спиновые свойства описываются двумя операторами — оператор проекции спинового углового момента \hat{S}_z и оператор квадрата спинового углового момента — \hat{S}^2

(см. § 6.4). В дальнейшем заглавной буквой S будем обозначать полный спиновый момент системы электронов, а строчной буквой s – спиновый момент отдельного электрона. В случае двухэлектронной системы оператор проекции полного спинового углового момента \hat{S}_z представляет собой сумму соответствующих одноэлектронных операторов:

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2). \quad (8.2.31)$$

Подеиствуем оператором \hat{S}_z (8.2.31) на одну из трех функций (8.2.29), например на симметричную спиновую функцию:

$$\eta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)],$$

т.е.

$$\hat{S}_z |\eta_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{s}_z(1) |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{s}_z(2) |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle. \quad (8.2.32)$$

Учитывая, что оператор $\hat{s}_z(1)$ действует только на те компоненты спиновой функции, которые зависят от спиновых координат первого электрона, а оператор $\hat{s}_z(2)$ действует на компоненты, которые зависят от координат второго электрона, левую часть выражения (8.2.32) представим в виде:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\beta(2)\rangle \hat{s}_z(1) |\alpha(1)\rangle + |\alpha(2)\rangle \hat{s}_z(1) |\beta(1)\rangle + |\alpha(1)\rangle \hat{s}_z(2) |\beta(2)\rangle + |\beta(1)\rangle \hat{s}_z(2) |\alpha(2)\rangle \}. \quad (8.2.33)$$

Поскольку в случае одноэлектронной системы задача на собственное значение оператора \hat{s}_z записывается как

$$\hat{s}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \quad (8.2.34)$$

$$\hat{s}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle, \quad (8.2.35)$$

то, используя операторные уравнения (8.2.34) и (8.2.35), выражение (8.2.32) можно переписать в виде:

$$\hat{S}_z |\eta_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2)\rangle - \frac{1}{2} |\beta(1)\alpha(2)\rangle - \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2)\rangle + \frac{1}{2} |\beta(1)\alpha(2)\rangle \right\} = 0. \quad (8.2.36)$$

Запишем задачу на собственное значение оператора \hat{S}_z в обычной форме – действие оператора на собственную функцию сводится к умножению собственного значения на собственную функцию:

$$\hat{S}_z \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle = 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle. \quad (8.2.37)$$

Следовательно, собственное значение оператора \hat{S}_z , соответствующее собственной функции η_3 , равно нулю. К такому же результату можно прийти, если использовать антисимметричную спиновую функцию (8.2.30):

$$\hat{S}_z \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle = 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle. \quad (8.2.38)$$

А для других спиновых функций из перечня (8.2.29) легко получить:

$$\hat{S}_z |\alpha(1)\alpha(2)\rangle = +1 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle, \quad (8.2.39)$$

$$\hat{S}_z |\beta(1)\beta(2)\rangle = -1 |\beta(1)\beta(2)\rangle. \quad (8.2.40)$$

Более сложной является задача вычисления собственных значений оператора \hat{S}^2 . В случае одноэлектронной системы эта задача записывается в виде (см. § 6.4):

$$\hat{s}^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} |\alpha\rangle, \quad (8.2.41)$$

$$\hat{s}^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} |\beta\rangle, \quad (8.2.42)$$

где одноэлектронный оператор \hat{s}^2 можно представить как скалярное произведение векторного оператора самого на себя:

$$\hat{s}^2 = \hat{s} \cdot \hat{s} = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2. \quad (8.2.43)$$

В случае двухэлектронной системы оператор \hat{S}^2 следует записать аналогично, как скалярное произведение соответствующего двухэлектронного оператора (8.2.31) самого на себя:

$$\hat{S}^2 = [\hat{s}(1) + \hat{s}(2)] \cdot [\hat{s}(1) + \hat{s}(2)] = \hat{s}^2(1) + \hat{s}^2(2) + 2\hat{s}(1) \cdot \hat{s}(2). \quad (8.2.44)$$

Чтобы выполнить действия с оператором (8.2.44), удобно использовать операторы **повышения** \hat{s}^+ и **понижения** \hat{s}^- :

$$\hat{s}^\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y. \quad (8.2.45)$$

Свойства операторов повышения и понижения описывают следующие соотношения:

$$\begin{cases} \hat{s}^+ |\alpha\rangle = 0 \\ \hat{s}^+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle \\ \hat{s}^- |\alpha\rangle = |\beta\rangle \\ \hat{s}^- |\beta\rangle = 0 \end{cases} \quad (8.2.46)$$

В справедливости соотношений (8.2.46) легко убедиться, используя матрицы Паули (§ 6.4). В терминах операторов \hat{s}^+ и \hat{s}^- оператор \hat{S}^2 имеет вид:

$$\hat{S}^2 = \hat{s}^2(1) + \hat{s}^2(2) + \hat{s}^+(1)\hat{s}^-(2) + \hat{s}^-(1)\hat{s}^+(2) + 2\hat{s}_z(1)\hat{s}_z(2). \quad (8.2.47)$$

Используя представление (8.2.47), можно показать, что

$$\hat{S}^2 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle = 2 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle. \quad (8.2.48)$$

Вычисленные подобным образом собственные значения операторов \hat{S}_z и \hat{S}^2 собраны в табл. 8.4. Очевидно, что три симметричные спиновые

функции в (8.2.29) соответствуют состояниям с квантовым числом полного спинового углового момента, равным единице, и с различными значениями квантового числа его проекции на ось z ($-1, 0, +1$). В то же время антисимметричная функция соответствует квантовому числу полного спинового углового момента, равному нулю (подробно см. § 8.4), при этом также равно нулю квантовое число его проекции на ось z .

Таблица 8.4

Спиновые состояния двухэлектронной системы

Спиновая функция	Симметрия функции	Собственные значения \hat{S}_z	Собственные значения \hat{S}^2	Мультиплетность, $2S+1$
$ \alpha(1)\alpha(2)\rangle$	Симм.	+1	2	триплет, 3
$ \beta(1)\beta(2)\rangle$	Симм.	-1	2	триплет, 3
$\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle$	Симм.	0	2	триплет, 3
$\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle$	Антисимм.	0	0	синглет, 1

Таким образом, в случае двухэлектронной системы полная (антисимметричная) волновая функция строится как произведение пространственной ψ и спиновой η функций. При этом общая антисимметрия волновой функции системы может реализоваться в двух случаях:

- $\psi(\text{симм.}) \cdot \eta(\text{антисимм.})$;
- $\psi(\text{антисимм.}) \cdot \eta(\text{симм.})$.

Симметричные спиновые компоненты волновой функции (пространственные компоненты антисимметричны) отвечают триплетному состоянию. Антисимметричные спиновые компоненты (пространственные компоненты симметричны) — синглетному состоянию. Возвращаясь к различным электронным состояниям атома гелия, подчеркнем — его основное состояние является синглетным Ψ_1 , а возбужденные состояния могут быть как синглетными Ψ_2, Ψ_6 , так и триплетными Ψ_3, Ψ_4, Ψ_5 .

§ 8.3. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В § 8.2 мы показали, что если рассматривать движение электронов независимо друг от друга (т.е. пренебречь взаимодействием электронов), то уравнение Шредингера для N -электронной системы распадается на N одноэлектронных уравнений. И тогда многоэлектронную волновую функцию системы можно представить в виде произведения одноэлектронных функ-

ций (орбиталей), которые являются решениями соответствующих одноэлектронных уравнений. Эта идея *независимости* электронов была использована в наиболее известном методе квантовой химии – методе самосогласованного поля (ССП), первоначально разработанном Д. Хартри в 1927 году, а затем принципиально усовершенствованном В. А. Фоком в 1930 году.

Дж. Слейтер писал: «Опыт многих лет начиная с 1920 г. и первого исследования Периодической системы элементов, проведенного Бором, показал, что метод самосогласованного поля является наилучшим подходом в теории атомов, молекул и твердых тел».

Метод СПХ Хартри. Когда волновая функция атома (или молекулы) представляется как произведение одноэлектронных волновых функций $\varphi_i(i)$, создается впечатление, что это неизбежно приведет к пренебрежению взаимодействиями между электронами. Однако Хартри разработал метод, который использует волновую функцию в одноэлектронном приближении и в то же время учитывает межэлектронное отталкивание. Причем истинное взаимодействие каждого электрона в атоме с остальными электронами и ядрами он заменил его взаимодействием с **усредненным полем**, создаваемым частицами (табл. 8.5).

Таблица 8.5

Формулы для потенциальной энергии взаимодействия электронов

Потенциальная энергия взаимодействия электронов i и j	$g(ij) = \frac{e^2}{r_{ij}}$
Средняя (эффективная) потенциальная энергия взаимодействия электрона i с электроном j , который находится на орбитали φ_m	$\bar{g}(i) = \langle \varphi_m(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(j) \rangle$
Средняя (эффективная) потенциальная энергия взаимодействия электрона со всеми остальными электронами системы	$\bar{g}(i) = \sum_j \langle \varphi_m(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(j) \rangle$
Потенциальная энергия взаимодействия электрона с остальными электронами и ядрами системы	$V(i) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$
Средняя (эффективная) потенциальная энергия взаимодействия электрона с остальными электронами и ядрами системы	$\bar{V}(i) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \bar{g}(i)$

Математический аппарат метода СПХ достаточно сложный. В связи с этим прежде, чем приводить общие формулы, рассмотрим описание электронной структуры простейшей двухэлектронной системы – атома гелия.

Пример 1. Получим выражение для электронной энергии возбужденного состояния атома гелия (триплет). Введем следующие обозначения для его атомных орбиталей:

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ \text{---} \\ \varphi_2 = 2s \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \varphi_1 = 1s \end{array}$$

Двухэлектронную волновую функцию атома гелия запишем как произведение двух одноэлектронных функций (одноэлектронное приближение без учета принципа Паули):

$$\Psi(12) = \varphi_1(1)\varphi_2(2), \quad (8.3.1)$$

а электронный гамильтониан представим в компактной форме (см. табл. 8.1 и формулу 8.1.10):

$$\hat{H}_{эл} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12), \quad (8.3.2)$$

где $\hat{h}(1)$ и $\hat{h}(2)$ – одноэлектронные операторы, зависящие лишь от координат одного электрона, а $\hat{g}(12)$ – двухэлектронный оператор, описывающий взаимодействие двух электронов.

Подставим волновую функцию (8.3.1) в формулу для средней энергии:

$$E = \frac{\langle \Psi(12) | \hat{H} | \Psi(12) \rangle}{\langle \Psi(12) | \Psi(12) \rangle}. \quad (8.3.3)$$

Одноэлектронные волновые функции (орбитали) φ_1 и φ_2 являются решением соответствующего уравнения Шредингера и, следовательно, ортонормированы, т.е.

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \delta_{12}. \quad (8.3.4)$$

По этой причине знаменатель в (8.3.3) равен единице:

$$\langle \Psi(12) | \Psi(12) \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle = 1.$$

Тогда формула для электронной энергии триплетного состояния атома гелия приобретает вид:

$$E = \langle \Psi(12) | \hat{H}_{эл} | \Psi(12) \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle. \quad (8.3.5)$$

Выражение (8.3.5) представляет собой сумму трех слагаемых (трех интегралов), для которых введем общепринятые обозначения:

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{h}(1) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \langle \varphi_1(1) | \hat{h}(1) | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle = h_{11}, \quad (8.3.6)$$

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{h}(2) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \langle \varphi_2(2) | \hat{h}(2) | \varphi_2(2) \rangle \langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle = h_{22}, \quad (8.3.7)$$

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = I_{12}. \quad (8.3.8)$$

Тогда выражение для электронной энергии атома гелия (8.3.5) можно записать в компактной форме:

$$E = h_{11} + h_{22} + I_{12}. \quad (8.3.9)$$

Интегралы h_{11} и h_{22} называют **матричными элементами одноэлектронного гамильтониана**. Каждый из них включает в себя кинетическую энергию электрона и потенциальную энергию его притяжения к ядру. Интеграл h_{11} представляет собой энергию электрона, который находится на орбитали φ_1 , а интеграл h_{22} — энергию электрона, который находится на орбитали φ_2 . Интеграл I_{12} называют **кулоновским**. Он представляет собой энергию электростатического отталкивания двух электронов с волновыми функциями φ_1 и φ_2 . Заметим, что интегралы h_{11} и h_{22} , а также интеграл I_{12} вычисляются по формулам для средних значений (см. § 4.4), поэтому соответствующие энергии можно интерпретировать как средние величины.

В общем случае для N -электронной системы (без учета антисимметрии волновой функции) энергия по Хартри равна:

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N I_{ij}, \quad (8.3.10)$$

где

$$h_{ii} = \langle \varphi_i(i) | \hat{h}(i) | \varphi_i(i) \rangle, \quad (8.3.11)$$

$$I_{ij} = \langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_i(i) \varphi_j(j) \rangle. \quad (8.3.12)$$

Заметим, что в нашем примере каждый электрон находится на одной (своей) орбитали, поэтому индексы i и j , которые нумеруют электроны, формально совпадают с индексами, которыми нумеруют орбитали.

Неизвестные волновые функции электронов $\varphi_i(i)$ находят, решая соответствующие одноэлектронные уравнения Хартри:

$$[\hat{h}(i) + \bar{g}(i)] \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (8.3.13)$$

Однако, чтобы решить уравнения (8.3.13), нужно знать среднюю потенциальную энергию взаимодействия i -го электрона с остальными электронами системы (см. табл. 8.5):

$$\bar{g}(i) = \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_j(j) \rangle. \quad (8.3.14)$$

С другой стороны, чтобы вычислить среднюю энергию взаимодействия электрона i с остальными электронами системы (8.3.14), нужно знать соответствующие одноэлектронные функции $\varphi_j(j)$. Таким образом, возникает противоречие: чтобы найти одноэлектронные функции (орбитали), необходимо решить уравнение Хартри, а чтобы решить уравнение Хартри, необходимо знать одноэлектронные функции (орбитали). Выйти из этой ситуации можно с помощью особой **итерационной процедуры** (от латинского *iteration* — повторение), или **процедуры самосогласования**.

Итерационная процедура решения уравнений (8.3.13) включает следующие этапы.

- На первом этапе необходимо задать набор некоторых начальных функций $\{\varphi_j^{(0)}\}$. В качестве начальных функций можно выбрать атомные орбитали водородоподобного атома.
- Затем с выбранными начальными функциями следует построить оператор $[h(i) + \bar{g}(i)]$ и решить уравнения Хартри.

- Полученный на предыдущем этапе набор функций $\{\varphi_j^{(l)}\}$ снова следует подставить в выражение для оператора $[\hat{h}(i) + \bar{g}(i)]$ и вновь решить уравнения Хартри.
- Так следует продолжать до тех пор, пока орбитали (и соответствующие энергии), получаемые на двух последовательных k - и $(k+1)$ -шагах итерационной процедуры, не будут совпадать с заданной точностью ε :

$$|\varphi^{(k)} - \varphi^{(k+1)}| < \varepsilon.$$

В результате итерационной процедуры потенциалы $\bar{g}(i)$ оказываются согласованными с функциями $\{\varphi_j\}$. Это факт и определяет название метода — метод самосогласованного поля.

Метод ССП Хартри–Фока. В методе ССП Хартри полная волновая функция атома представляется в одноэлектронном приближении без учета ее антисимметрии, которую требует принцип Паули. Тогда В. А. Фок предложил записывать волновую функцию в виде детерминанта Слейтера, автоматически удовлетворяющего требованию антисимметрии электронной волновой функции, и разработал метод, который называют методом самосогласованного поля Хартри–Фока. В современной квантовой химии этот метод является основой всех практических методов расчета электронной структуры атомов и молекул. Он относится к группе вариационных методов, поскольку пространственные волновые функции определяются из условия минимума полной энергии системы на основе вариационного принципа (см. § 7.1).

Если основное состояние системы является синглетным (число электронов N четное), то половина электронов имеет спиновые функции α , а остальные — спиновые функции β . В этом случае в силу принципа Паули электроны попарно занимают орбитали φ_j . Такое представление волновой функции вводится в **ограниченном методе Хартри–Фока (ОХФ)**. В **неограниченном методе Хартри–Фока (НХФ)** каждый электрон занимает свою орбиталь.

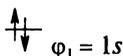


ОХФ



НХФ

Пример 2. Получим выражение для хартри-фоксовской энергии (т.е. энергии в методе Хартри–Фока) атома гелия в основном состоянии (синглет). В этом случае оба электрона располагаются на одной орбитали:



Волновую функцию синглетного состояния атома гелия запишем в виде детерминанта Слейтера:

$$\Phi(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1)\varphi_1(2)\alpha(2)]. \quad (8.3.15)$$

Произведение пространственных функций $\varphi_1(1)\varphi_1(2)$ можно вынести за скобку, тогда двухэлектронная волновая функция (8.3.15) представляется в виде произведения двух компонент-сомножителей — симметричной пространственной и антисимметричной спиновой:

$$\Phi(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (8.3.16)$$

Электронная энергия такого состояния может быть вычислена из выражения, аналогичного (8.3.3):

$$E_{\chi\Phi} = \langle \Phi(12) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12) | \Phi(12) \rangle. \quad (8.3.17)$$

При этом следует учесть, что компоненты гамильтониана (8.3.2) не зависят от спиновых переменных. Тогда выражение для энергии (8.3.17) также представляется в виде произведения двух сомножителей, один из которых зависит от пространственных координат, а другой — от спиновых:

$$E_{\chi\Phi} = \frac{1}{2} \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle. \quad (8.3.18)$$

Скалярное произведение двухэлектронных спиновых функций в выражении (8.3.18) можно записать в виде суммы четырех слагаемых:

$$\frac{1}{2} \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle = \frac{1}{2} (\langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle). \quad (8.3.19)$$

В выражении (8.3.19) для простоты записи мы опустили нумерацию электронов, т.е. $\langle \alpha\beta | \equiv \langle \alpha(1)\beta(2) |$. Напомним, что спиновые функции ортонормированы:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0. \quad (8.3.20)$$

С учетом (8.3.20) скалярное произведение спиновых функций (8.3.19) равно единице:

$$\frac{1}{2} (\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle - \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle - \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle) = \frac{1}{2} (1 + 1 - 0 - 0) = 1.$$

При этом задача вычисления хартри-фоковской энергии существенно упрощается (ср. с 8.3.9):

$$E_{\chi\Phi} = 2h_{11} + I_{11}, \quad (8.3.21)$$

где

$$h_{11} = \langle \varphi_1(1) | \hat{h}(1) | \varphi_1(1) \rangle = \langle \varphi_1(2) | \hat{h}(2) | \varphi_1(2) \rangle,$$

$$I_{11} = \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle.$$

Пример 3. Получим выражение для хартри-фоковской энергии атома гелия в возбужденном состоянии (триплет). В этом случае электроны находятся на разных орбиталях:

$$\uparrow \quad \varphi_2 = 2s$$

$$\uparrow \quad \varphi_1 = 1s$$

Такой конфигурации соответствует слейтеровский детерминант вида:

$$\Phi(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2) - \varphi_2(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\alpha(2)]. \quad (8.3.22)$$

Как и в предыдущем примере, выделим в детерминанте (8.3.22) спиновую компоненту. Для этого вынесем за скобку произведение спиновых множителей $\alpha(1)\alpha(2)$, тогда получим

$$\Phi(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]\alpha(1)\alpha(2). \quad (8.3.23)$$

Поскольку спиновые функции $\alpha(1)$ и $\alpha(2)$ нормированы (8.3.20), скалярное произведение спиновых множителей равно единице:

$$\langle \alpha(1)\alpha(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle = \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle = 1.$$

С учетом этого выражение для хартри-фоковской энергии атома гелия в триплетном состоянии имеет вид:

$$E_{X\Phi} = \frac{1}{2} \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle. \quad (8.3.24)$$

Выражение для энергии (8.3.24) представим в виде суммы трех слагаемых:

$$\begin{aligned} E_{X\Phi} = & \frac{1}{2} (\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \hat{h}(1) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle + \\ & + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \hat{h}(2) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle + \\ & + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle). \end{aligned}$$

или в компактной форме (ср. с формулами 8.3.9 и 8.3.21):

$$E_{X\Phi} = h_{11} + h_{22} + I_{12} - K_{12}, \quad (8.3.25)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1(1) | \hat{h}(1) | \varphi_1(1) \rangle &= \langle \varphi_1(2) | \hat{h}(2) | \varphi_1(2) \rangle = h_{11}, \\ \langle \varphi_2(1) | \hat{h}(1) | \varphi_2(1) \rangle &= \langle \varphi_2(2) | \hat{h}(2) | \varphi_2(2) \rangle = h_{22}, \\ \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{g}(12) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle &= I_{12}, \\ \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{g}(12) | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle &= K_{12}. \end{aligned}$$

Интеграл K_{12} называют **обменным интегралом**, он входит в выражение для хартри-фоковской энергии со знаком «минус». Физический смысл обменного интеграла обсудим в конце параграфа.

Хартри-фоковская энергия. Получим выражение для хартри-фоковской энергии в общем случае, когда N -электронная волновая функция описывается одним детерминантом вида:

$$\Psi(12\dots N) = \det[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_{N/2}(N-1)\alpha(N-1)\varphi_{N/2}(N)\beta(N)]. \quad (8.3.26)$$

Если число электронов N четно (как в большинстве молекулярных систем и комплексов), то на каждой орбитали будет находиться по два электрона с противоположными спинами (рис. 8.2). В такой системе $N/2$ орбиталей занято двумя электронами.

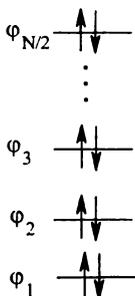


Рис. 8.2. Заполнение орбиталей в N -электронной системе

Составим общее выражение для хартри-фоковской электронной энергии (аналогично 8.3.3):

$$E_{\text{HF}} = \frac{\langle \Psi(12\dots N) | \hat{H} | \Psi(12\dots N) \rangle}{\langle \Psi(12\dots N) | \Psi(12\dots N) \rangle}, \quad (8.3.27)$$

где \hat{H} – электронный гамильтониан системы. Как следует из (8.1.10), он представляет собой сумму одноэлектронных и двухэлектронных операторов, $\hat{h}(i)$ и $\hat{g}(ij)$:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hat{g}(ij), \quad (8.3.28)$$

и поэтому при вычислении соответствующих ему матричных элементов появятся интегралы двух типов

$$\langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle \text{ и } \langle \Psi | \hat{g}(ij) | \Psi \rangle.$$

В интеграле $\langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle$ оператор $\hat{h}(i)$ действует только на те одноэлектронные волновые функции $\varphi_m(i)$, которые зависят от пространственных координат электрона i . Этот интеграл можно представить в виде суммы слагаемых двух типов:

- слагаемые, у которых слева и справа от оператора $\hat{h}(i)$ стоят одинаковые произведения одноэлектронных функций;
- слагаемые, у которых слева и справа от оператора $\hat{h}(i)$ стоят разные произведения одноэлектронных функций.

В случае, когда слева и справа от оператора $\hat{h}(i)$ стоят одинаковые произведения одноэлектронных функций, все слагаемые имеют отличные от нуля значения, например:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2)\dots\varphi_m(i)\varphi_m(i+1)\dots | \hat{h}(i) | \varphi_1(1)\varphi_1(2)\dots\varphi_m(i)\varphi_m(i+1)\dots \rangle = \\ & = \langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_1(2) | \varphi_1(2) \rangle \dots \langle \varphi_m(i) | \hat{h}(i) | \varphi_m(i) \rangle \langle \varphi_m(i+1) | \varphi_m(i+1) \rangle \dots = h_{mm}. \end{aligned}$$

Здесь все сомножители, кроме одного, в силу условия нормировки равны единице, поэтому весь интеграл сводится к простому выражению, которое может быть записано в скобках Дирака

$$h_{mm} = \langle \varphi_m(i) | \hat{h}(i) | \varphi_m(i) \rangle \quad (8.3.29)$$

или в интегральной форме

$$h_{mm} = \int \varphi_m^*(i) \hat{h}(i) \varphi_m(i) dv_i.$$

В выражении (8.3.29) проводится интегрирование по координатам электрона i , но результат такого интегрирования (т. е. h_{mm}) не зависит от формального номера электрона i , а определяется одноэлектронной волновой функцией φ_m на которой находится электрон (здесь индекс m – номер орбитали).

Слагаемые, у которых слева и справа от оператора $\hat{h}(i)$ стоят разные произведения одноэлектронных функций, равны нулю. Это связано с тем, что после выделения сомножителя, зависящего от координат электрона i , в оставшемся произведении одноэлектронных интегралов обязательно встретятся сомножители ортогональных пространственных и спиновых функций

$$\langle \varphi_m(i) | \varphi_n(i) \rangle = 0, \text{ где } m \neq n \text{ или } \langle \alpha(i) | \beta(i) \rangle = 0.$$

Они и обратят в нуль весь интеграл. Поскольку детерминант N электронной системы представляет собой алгебраическую сумму $M!$ произведений одноэлектронных волновых функций $\varphi_m(i)$, то и отличных от нуля интегралов будет $M!$ и все они будут равны h_{mm} . Еще раз подчеркнем, что значение интеграла не зависит от того, по координатам какого электрона проводится интегрирование. Поэтому следующие интегралы равны между собой:

$$h_{mm} = \langle \varphi_m(1) | \hat{h}(1) | \varphi_m(1) \rangle = \langle \varphi_m(2) | \hat{h}(2) | \varphi_m(2) \rangle = \dots = \langle \varphi_m(N) | \hat{h}(N) | \varphi_m(N) \rangle.$$

Следовательно, номер электрона, который был введен нами формально, может быть опущен и выражение для h_{mm} (8.3.29) может быть записано как

$$h_{mm} = \langle \varphi_m | \hat{h} | \varphi_m \rangle.$$

Таким образом, первое слагаемое в числителе выражения для хартри-фоксовской энергии (8.3.27) равно

$$\langle \Psi(12\dots N) | \hat{h}(i) | \Psi(12\dots N) \rangle = 2 \sum_{m=1}^{N/2} h_{mm}.$$

Здесь множитель «2» появился из-за того, что на каждой пространственной волновой функции – орбитали – находится два электрона (рис. 8.2).

Интегралы h_{mm} называются **матричными элементами одноэлектронного гамильтониана**.

Интеграл $\langle \Psi | g(ij) | \Psi \rangle$ также можно представить в виде суммы слагаемых двух типов:

- слагаемые, у которых слева и справа от оператора $\hat{g}(ij)$ стоят одинаковые произведения одноэлектронных функций;

- слагаемые, у которых слева и справа от оператора $\hat{g}(ij)$ стоят разные произведения одноэлектронных функций.

Рассмотрим случай, когда в интеграле $\langle \Psi | \hat{g}(ij) | \Psi \rangle$ оператор $\hat{g}(ij)$ умножается слева и справа на одинаковые произведения одноэлектронных функций, например:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2)\dots\varphi_m(i)\varphi_m(i+1)\dots\varphi_n(j)\dots | \hat{g}(ij) | \varphi_1(1)\varphi_1(2)\dots\varphi_m(i)\varphi_m(i+1)\dots\varphi_n(j)\dots \rangle = \\ & = \langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_1(2) | \varphi_1(2) \rangle \dots \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_m(i)\varphi_n(j) \rangle \dots = I_{mn}. \end{aligned}$$

Здесь все сомножители, кроме последнего, равны единице. Поэтому весь интеграл сводится к выражению (в скобках Дирака и в интегральной форме):

$$I_{mn} = \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_m(i)\varphi_n(j) \rangle, \quad (8.3.30)$$

$$I_{mn} = \int \varphi_m^*(i)\varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(i)\varphi_n(j) dv_i dv_j.$$

В связи с тем что гамильтониан не содержит спиновых переменных, в перечисленных выше случаях мы не рассматривали спиновые функции явно. Если левые и правые сомножители оператора $\hat{g}(ij)$ одинаковы, то в силу нормировки спиновых функций при вычислении скалярного произведения они дают множитель, равный единице (см. примеры 2 и 3). Если же оператор $\hat{g}(ij)$ умножить слева и справа на разные произведения одноэлектронных функций, то возможен ряд случаев, в которых спиновые множители следует рассмотреть явно.

- Функции слева и справа отличаются перестановкой и электронов k и ℓ (k и ℓ не равны i и j), тогда в силу ортогональности волновых функций соответствующий интеграл равен нулю, например:

$$\begin{aligned} & \langle \dots\varphi_m(k)\varphi_{m+1}(\ell)\dots\varphi_{n-1}(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \dots\varphi_m(\ell)\varphi_{m+1}(k)\dots\varphi_{n-1}(i)\varphi_n(j) \rangle = \\ & = \dots \langle \varphi_m(k) | \varphi_{m+1}(k) \rangle \langle \varphi_{m+1}(\ell) | \varphi_m(\ell) \rangle \langle \varphi_{n-1}(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_{n-1}(i)\varphi_n(j) \rangle = 0. \end{aligned}$$

- Функции слева и справа отличаются перестановкой электронов i и j , спиновые множители которых различны, а спиновые функции ортогональны, например,

$$\begin{aligned} & \langle \dots\varphi_{n-1}(i)\alpha(i)\varphi_n(j)\beta(j)\dots | \hat{g}(ij) | \dots\varphi_{n-1}(j)\alpha(j)\varphi_n(i)\beta(i)\dots \rangle = \\ & = \dots \langle \varphi_{n-1}(i)\varphi_n(j) | g(ij) | \varphi_n(i)\varphi_{n-1}(j) \rangle \langle \alpha(i) | \beta(i) \rangle \langle \beta(j) | \alpha(j) \rangle \dots = 0. \end{aligned}$$

- Функции слева и справа отличаются перестановкой пространственных функций электронов i и j с одинаковыми спинами, например:

$$\begin{aligned} & \langle \dots\varphi_m(i)\alpha(i)\varphi_n(j)\alpha(j)\dots | \hat{g}(ij) | \dots\varphi_m(j)\alpha(j)\varphi_n(i)\alpha(i)\dots \rangle = \\ & = \dots \langle \alpha(i) | \alpha(i) \rangle \langle \alpha(j) | \alpha(j) \rangle \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle = K_{mn}. \end{aligned}$$

В последнем случае все сомножители, кроме последнего, равны единице, тогда весь интеграл сводится к выражению:

$$K_{mn} = \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle \quad (8.3.31)$$

или интегральной форме:

$$K_{mn} = \int \varphi_m^*(i) \varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(i) \varphi_m(j) dv_1 dv_2.$$

Следовательно, если «меняются местами» электроны с противоположными спинами, матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия K_{mn} обращаются в нуль. Но если «меняются местами» электроны с одинаковыми спинами, то соответствующие матричные элементы имеют отличные от нуля значения.

Матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия I_{mn} и K_{mn} называют соответственно **кулоновскими** и **обменными интегралами**.

В выражении для энергии перед интегралом K_{mn} должен стоять знак «минус», потому что функция слева от $g(ij)$ отличается от функции справа переменной одного индекса, эти функции имеют противоположные знаки (по причине антисимметрии волновой функции), а их произведение отрицательно. При этом кулоновских интегралов I_{mn} будет в два раза больше, чем обменных K_{mn} . Это связано с тем, что в случае I_{mn} возможны четыре комбинации двухэлектронных спиновых функций — $\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle$, $\langle \beta(1)\alpha(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle$, $\langle \alpha(1)\alpha(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle$, $\langle \beta(1)\beta(2) | \beta(1)\beta(2) \rangle$, а в случае K_{mn} только две — $\langle \alpha(1)\alpha(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle$, $\langle \beta(1)\beta(2) | \beta(1)\beta(2) \rangle$.

Таким образом, второе слагаемое в числителе выражения для хартри-фоковской энергии (8.3.27) представляется в виде:

$$\langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hat{g}(ij) | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle = \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}).$$

В целом хартри-фоковская энергия для N -электронной детерминантной волновой функции (8.3.26) равна

$$E_{ХФ} = 2 \sum_{m=1}^{N/2} h_{mm} + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}). \quad (8.3.32)$$

Подчеркнем, что в выражении (8.3.32) суммирование проводится по занятым орбиталам. Легко показать, что выполняется следующие соотношения:

$$\begin{aligned} I_{mn} &= I_{nm} = I_{mn}^* = I_{nm}^*, \\ K_{mn} &= K_{nm} = K_{mn}^* = K_{nm}^*. \end{aligned}$$

Уравнение Хартри–Фока. Выражение для хартри-фоковской энергии можно также записать, используя **кулоновский** $\hat{I}_n(i)$ и **обменный** $\hat{K}_n(i)$ операторы. Их действие на одноэлектронную функцию $\varphi_m(i)$ определяется следующими выражениями:

$$\hat{I}_n(i) | \varphi_m(i) \rangle = \langle \varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_n(j) \rangle | \varphi_m(i) \rangle, \quad (8.3.33)$$

$$\hat{K}_n(i) | \varphi_m(i) \rangle = \langle \varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_m(j) \rangle | \varphi_n(i) \rangle \quad (8.3.34)$$

или в интегральной форме

$$\hat{I}_n(i) \varphi_m(i) = \left(\int \varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_{ji}} \varphi_n(j) dv_j \right) \varphi_m(i), \quad (8.3.35)$$

$$\hat{K}_n(i)\varphi_m(i) = \left(\int \varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_{ji}} \varphi_m(j) dv_j \right) \varphi_n(i). \quad (8.3.36)$$

С помощью операторов $\hat{I}_n(i)$ и $\hat{K}_n(i)$ можно представить кулоновский и обменный интегралы (8.3.30) и (8.3.31) соответственно как

$$I_{mn} = \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle = \langle \varphi_m(i) | \hat{I}_n(i) | \varphi_m(i) \rangle, \quad (8.3.37)$$

$$K_{mn} = \langle \varphi_m(i)\varphi_n(j) | \hat{g}(ij) | \varphi_n(i)\varphi_m(j) \rangle = \langle \varphi_m(i) | \hat{K}_n(i) | \varphi_m(i) \rangle, \quad (8.3.38)$$

а также можно переписать выражение для хартри-фоковской энергии (8.3.32) в виде:

$$E_{\chi\Phi} = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \langle \varphi_m | \hat{h} | \varphi_m \rangle + \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m=1}^{N/2} \langle \varphi_m | 2\hat{I}_n - \hat{K}_n | \varphi_m \rangle = \sum_{m=1}^{N/2} \langle \varphi_m | 2\hat{h} + \sum_{n=1}^{N/2} (2\hat{I}_n - \hat{K}_n) | \varphi_m \rangle. \quad (8.3.39)$$

В этом выражении мы опустили индекс электрона i , поскольку результат вычислений не зависит от координаты, по которой проводится интегрирование.

Анализируя формулу (8.3.39), можно обнаружить, что вычисляемые величины зависят от среднего значения, определяемого одноэлектронными операторами \hat{h} , \hat{I}_n и \hat{K}_n . В связи с этим удобно ввести одноэлектронный оператор **Фока** (или **фокиан** системы):

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{n=1}^{N/2} (2\hat{I}_n - \hat{K}_n). \quad (8.3.40)$$

Тогда выражение для хартри-фоковской энергии приобретает компактную форму:

$$E_{\chi\Phi} = \sum_{m=1}^{N/2} \langle \varphi_m | \hat{h} + \hat{f} | \varphi_m \rangle. \quad (8.3.41)$$

Обратите внимание, что выражение для хартри-фоковской энергии (8.3.41) содержит одноэлектронные функции. Операторы \hat{h} , \hat{I}_n , \hat{K}_n и \hat{f} также являются одноэлектронными: \hat{h} представляет кинетическую энергию электрона и энергию его притяжения к ядрам, а операторы \hat{I}_n и \hat{K}_n характеризуют эффекты межэлектронного взаимодействия. Таким образом, оператор Фока (фокиан) представляет собой оператор полной энергии электрона, который движется в поле ядер и усредненном поле остальных электронов. Одноэлектронные волновые функции (орбитали) φ_m находят, решая одноэлектронное уравнение **Хартри–Фока**:

$$\hat{f} | \varphi_m \rangle = \varepsilon_m | \varphi_m \rangle. \quad (8.3.42)$$

Обратите внимание на формальное сходство этого уравнения с уравнениями Хартри. Но в отличие от метода ССП Хартри, обсуждаемый здесь метод ССП Хартри–Фока учитывает принцип Паули. Это приводит к появлению принципиально новых вкладов: обменного интеграла K_{mn} в выражение для полной энергии и обменного оператора \hat{K}_n . Отметим также, что

уравнение (8.3.42) является задачей на собственные значения оператора Фока.

Каждой одноэлектронной функции (орбитали) φ_m , которая является решением уравнения Хартри–Фока (8.3.42), соответствует орбитальная энергия ε_m . Орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}$ с низшими значениями энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N/2}$ называют **занятыми орбиталями**. Оставшиеся орбитали $\varphi_{N/2+1}, \varphi_{N/2+2}, \dots$ с высшими значениями энергии $\varepsilon_{N/2+1}, \varepsilon_{N/2+2}, \dots$ называют **свободными (вакантными)**.

Из уравнений Хартри–Фока (8.3.42) легко получить выражение для орбитальной энергии

$$\varepsilon_m = h_{mm} + \sum_{n=1}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}). \quad (8.3.43)$$

Тогда выражение для хартри-фоковской электронной энергии (8.3.32) можно переписать в виде:

$$E_{\text{ХФ}} = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \varepsilon_m + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}). \quad (8.3.44)$$

Таким образом, полная электронная энергия не равна сумме орбитальных энергий. Следовательно, благодаря введению потенциала, описывающего усредненное поле, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронным только формальным образом.

Чтобы построить оператор Фока, нужно заранее знать одноэлектронные волновые функции (орбитали). Поэтому решить уравнения Хартри–Фока можно только итерационным способом, аналогичным решению уравнений Хартри: задать некоторые начальные функции $\{\varphi_m^{(0)}\}$, затем построить оператор Фока $\hat{f}^{(0)}$ и решить уравнение Хартри–Фока. Описанная процедура продолжается до тех пор, пока решения, получаемые на каждом итерационном шаге, волновые функции (и соответствующие энергии), не будут совпадать с заданной точностью.

Интерпретация кулоновского и обменного интегралов. Электронная энергия молекулы в адиабатическом приближении складывается из кинетической энергии электронов, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам и потенциальной энергии отталкивания электронов. Хартри-фоковская электронная энергия включает в себя сумму интегралов типа h_{mm} , каждый из которых представляет собой кинетическую энергию электрона, находящегося на орбитали φ_m , и потенциальную энергию его притяжения к ядрам, а также разность интегралов $(2I_{mn} - K_{mn})$, которую следует интерпретировать как среднюю энергию межэлектронного взаимодействия.

Кулоновский интеграл представляет собой среднюю энергию отталкивания двух электронов, находящихся на орбиталях φ_m и φ_n . Рассматриваемые электроны движутся независимо друг от друга и могут иметь как противоположные, так и одинаковые спины. Интеграл K_{mn} отличается от интеграла I_{mn} только тем, что электроны «поменялись» орбиталями. В связи с этим интеграл K_{mn} и называют обменным. Причем следует помнить, что «меняться местами» могут электроны с одинаковыми спинами.

В силу этого электроны с одинаковыми спинами с меньшей вероятностью имеют близкие значения пространственных координат, чем электроны

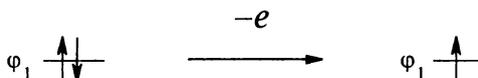
с противоположными спинами. Но если среднее расстояние между электронами с одинаковыми спинами больше, чем расстояние между электронами с противоположными спинами, то отталкивание между ними должно быть меньше. Разность между кулоновским отталкиванием электронов с одинаковыми спинами и реальным отталкиванием, которое учитывает пониженную вероятность пребывания электронов вблизи друг друга, представляет собой «обменную энергию».

В связи с этим говорят, что в методе Хартри—Фока учтена **обменная корреляция электронов**, т.е. корреляция (от латинского *correlatio* — взаимозависимость, соответствие) движения электронов с одинаковыми спинами, обусловленная принципом Паули. Корреляция, обусловленная взаимным кулоновским отталкиванием электронов с противоположными спинами, по-прежнему не учитывается. Разность между хартри-фовской и точной энергией электронной системы для относительно легких атомов называют энергией **кулоновской корреляции**:

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{ХФ}} - E_{\text{точн.}} \quad (8.3.45)$$

Энергия корреляции может представлять собой довольно значительную величину, например, для атома азота она составляет 0,186 а. е. ($\approx 448,3$ кДж/моль), а для молекулы азота N_2 — 0,538 а. е. ($\approx 1412,5$ кДж/моль). Отметим, что энергия химической связи молекулы азота составляет 941,7 кДж/моль, это заметно меньше энергии корреляции. Методы учета электронной корреляции будут описаны нами в последующих разделах.

Теорема Купманса. Рассмотрим простейшую двухэлектронную систему и проанализируем процесс ионизации атома (отрыва электрона) с точки зрения орбитального приближения:



В этом случае энергия ΔE , необходимая для отрыва электрона, может быть представлена как разность энергий ионизированного состояния одноэлектронной системы E^* и хартри-фовского состояния двухэлектронной системы $E_{\text{ХФ}}$:

$$\Delta E = E^* - E_{\text{ХФ}} \quad (8.3.46)$$

Энергия двухэлектронной системы была получена в примере 2 (8.3.21). Энергия ионизированного состояния имеет более простое выражение, поскольку в нем отсутствует кулоновско-обменный член $\sum (2I - K)$:

$$E^* = h_{11} \quad (8.3.47)$$

Тогда энергия ионизации равна

$$\Delta E = E^* - E_{\text{ХФ}} = -\varepsilon_1 \quad (8.3.48)$$

где величина ε_1 — орбитальная энергия (энергия электрона на орбитали ϕ_1):

$$\varepsilon_1 = h_{11} + I_{11} \quad (8.3.49)$$

Таким образом, энергия ионизации равна энергии орбитали, с которой удаляется электрон (взятой с противоположным знаком). Этот результат известен как **теорема Купманса**.

Докажем эту теорему в общем N -электронном случае. Для этого запишем выражение для хартри-фоковской N -электронной энергии (8.3.32), выделив в нем слагаемые, относящиеся к одноэлектронной волновой функции φ_p . При этом учтем, что для кулоновско-обменного члена можно записать следующее разложение:

$$\sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}) = \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq p}}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}) + 2 \sum_{m=1}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}) + I_{pp}. \quad (8.3.50)$$

В выражении (8.3.50) кулоновский член I_{pp} характеризует отталкивание двух электронов, находящихся на орбитали φ_p , а множитель 2 появляется вследствие того, что каждый из этих электронов взаимодействует с остальными. Тогда общее выражение для энергии N -электронной системы имеет вид:

$$E_{\text{ХФ}} = 2 \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq p}}^{N/2} h_{mm} + 2h_{pp} + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq p}}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}) + 2 \sum_{m=1}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}) + I_{pp}. \quad (8.3.51)$$

Если один электрон удаляется с орбитали φ_p , то энергия ионизированной $(N-1)$ электронной системы E^* будет равна:

$$E^* = 2 \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq p}}^{N/2} h_{mm} + h_{pp} + \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq p}}^{N/2} (2I_{mn} - K_{mn}) + \sum_{m=1}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}). \quad (8.3.52)$$

Аналогично (8.3.43) составим выражение для энергии электрона на орбитали φ_p :

$$\varepsilon_p = h_{pp} + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq p}}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}) + I_{pp} = \sum_{m=1}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}). \quad (8.3.53)$$

Тогда выражение для энергии ионизации N -электронной системы, как и в случае (8.3.48), приобретает вид:

$$\Delta E = -h_{pp} - \sum_{m=1}^{N/2} (2I_{mp} - K_{mp}) = -\varepsilon_p. \quad (8.3.54)$$

В процессе вычислений в рамках теоремы Купманса предполагают, что удаление электрона с орбитали φ_p не приводит к изменениям других орбиталей (**приближение замороженного остова**). Таким образом, если ионизация не приводит к значительной перестройке электронных оболочек, энергии орбиталей могут быть сопоставлены с соответствующими энергиями ионизации.

§ 8.4. АТОМНЫЕ ТЕРМЫ

В настоящем параграфе мы обсудим систематику энергетических состояний атома (термов) и установим их связь с атомными спектрами. При этом предполагается, что в общем случае речь идет о многоэлектронном атоме. Орбитальные и спиновые моменты всех электронов такого атома должны складываться как векторные величины, порождая **полный угловой момент**. Однако сложение квантованных величин производится иначе, чем сложение соответствующих величин в классической механике.

Обозначения угловых моментов. Угловые моменты отдельного электрона будем обозначать строчными буквами со стрелочками: векторы $\vec{\ell}$ и \vec{s} соответствуют орбитальным и спиновым угловым моментам соответственно, вектор \vec{j} — полный (орбитально-спиновый) угловой момент электрона, при этом $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. Метод вычисления таких сумм мы опишем далее.

Квантовые числа угловых моментов будем обозначать теми же буквами, но без стрелочек (числа ℓ, s, j). Квантовые числа проекций угловых моментов на ось z для отдельного электрона будем обозначать строчной буквой m с соответствующим нижним индексом: для орбитального — m_ℓ , спинового — m_s , а для полного момента — m_j . В дальнейшем мы будем использовать следующие формулы:

- орбитальный угловой момент электрона $= \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$;
- проекция орбитального углового момента на ось z $= \hbar m_\ell$;
- спиновый угловой момент электрона $= \hbar\sqrt{s(s+1)}$;
- проекция спинового углового момента на ось z $= \hbar m_s$;
- полный угловой момент электрона $= \hbar\sqrt{j(j+1)}$;
- проекция полного углового момента на ось z $= \hbar m_j$.

Аналогичные обозначения введем и для системы электронов. Орбитальный и спиновый угловые моменты электронов в атоме будем обозначать заглавными буквами \vec{L} и \vec{S} соответственно. Моменты \vec{L} и \vec{S} являются суммой соответствующих моментов отдельных электронов:

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 + \dots \quad \text{и} \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots$$

Полный угловой момент системы электронов будем обозначать символом \vec{J} , а соответствующие квантовые числа — символами без стрелочек (числа L, S, J). Квантовые числа проекций угловых моментов (\vec{L} и \vec{S}) на ось z будем обозначать заглавной буквой M с соответствующим нижним индексом — M_L и M_S , а квантовое число проекции полного углового момента \vec{J} на ось z — символом M_J . Тогда для системы электронов в атоме можно записать следующие формулы:

- орбитальный угловой момент атома $= \hbar\sqrt{L(L+1)}$;
- проекция орбитального углового момента на ось z $= \hbar M_L$;
- спиновый угловой момент атома $= \hbar\sqrt{S(S+1)}$;
- проекция спинового углового момента на ось z $= \hbar M_S$;
- полный угловой момент атома $= \hbar\sqrt{J(J+1)}$;
- проекция полного углового момента на ось z $= \hbar M_J$.

Как видим, все величины моментов, как отдельных электронов, так и системы электронов (для атома), вычисляются однотипно.

Каждое энергетическое состояние в атоме характеризуется определенным набором значений квантовых чисел углового момента. Традиционно электронные энергетические состояния атома (а также молекулы) обозначают словом **терм** (от английского *term* — член математического выраже-

ния). Этот термин появился в первых работах по спектроскопии, когда частоту каждой спектральной линии представляли в виде разности двух членов — термов T_2 и T_1 . В современной трактовке спектров спектральная линия соответствует переходу атома из одного стационарного энергетического состояния (терма) в другое, а частота такого перехода согласно формуле Планка, определяется выражением:

$$h\nu = T_2 - T_1. \quad (8.4.1)$$

Систематика атомных термов была разработана Фридрихом Хундом. На ее основе с учетом правил отбора для электронных переходов удалось объяснить спектры многоэлектронных атомов. По сравнению с теорией атома Бора и ее интерпретацией спектра атомарного водорода это было дальнейшим существенным развитием атомной спектроскопии.

Хунд вспоминал по этому поводу: «При учете векторной модели атома, принципа Паули и спина электрона возникла достаточно замкнутая теория атомных спектров. <...> Принцип Паули и спин остались прочными и существенными составными частями теории. Для понимания строения вещества, химической связи, свойств атомов и молекул, а позднее и атомного ядра они оказались решающими».

Векторная модель атома. Каждый терм описывается набором квантовых чисел угловых моментов атома — орбитального, спинового и полного. Их определяют в рамках векторной модели атома, которая основана на рассмотрении векторного сложения угловых моментов электрона в атоме. Известно, что в классической механике для двух частиц с моментами \vec{l}_1 и \vec{l}_2 полный момент равен $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$. Сложить два момента \vec{l}_1 и \vec{l}_2 в квантовой механике означает найти возможные разрешенные значения для квантового числа результирующего вектора \vec{L} . В этом случае сложение производят с учетом *пространственного квантования моментов*. Если в качестве оси квантования выбрать ось, вдоль которой направлен первый вектор \vec{l}_1 , тогда второй вектор \vec{l}_2 будет располагаться не под любыми углами, а в зависимости от того, какое значение имеет его проекция на выбранную ось. Поясним на примерах, как находят квантовые числа результирующего вектора.

Пример 1. Рассмотрим сложение орбитального и спинового моментов электрона, находящегося на p -орбитали (p -электрон). Для каждого электрона спиновое квантовое число принимает значение $s = 1/2$. Для p -электрона орбитальное квантовое число равно $\ell = 1$. Возможные квантовые числа полного углового момента j определяют, составляя неравенство:

$$|l - s| \leq j \leq l + s. \quad (8.4.2)$$

Подставляя значения квантовых чисел $s = 1/2$ и $\ell = 1$ в ряд (8.4.2), получаем:

$$1/2 \leq j \leq 3/2.$$

Чтобы записать все значения квантового числа полного углового момента j , следует к минимальному значению прибавить 1, затем к полученному значению вновь прибавить 1, и так продолжать до тех пор, пока не будет получено максимальное значение, т.е. $1/2 + 1 = 3/2$. Отсюда следует, что

в рассматриваемом примере квантовое число j принимает только два значения $1/2$ и $3/2$. Величина полного углового момента, следовательно, также принимает два значения:

$$\hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{и} \quad \hbar\sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)} = \hbar\frac{\sqrt{15}}{2}.$$

Магнитное квантовое число проекции полного углового момента^{*} вычисляют по формуле, аналогичной формуле для проекции орбитального квантового числа (см. § 6.3):

$$-j \leq m_j \leq +j. \quad (8.4.3)$$

Если $j = 1/2$, то $m_j = \pm 1/2$. Следовательно, возможны две проекции на ось z . Величины этих проекций находим, согласно

$$j_z = \hbar m_j, \quad (8.4.4)$$

т.е. $j_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$.

Для второго значения квантового числа полного момента $j = 3/2$ находим квантовые числа проекции момента аналогичным образом:

$$-\frac{3}{2} \leq m_j \leq +\frac{3}{2},$$

т.е. $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$. В этом случае возможны четыре проекции вектора полного углового момента \vec{j} на ось z : $\pm \frac{3}{2} \hbar, \pm \frac{1}{2} \hbar$.

В табл. 8.6 приведены формулы для сложения угловых моментов двух электронов и соответствующих проекций моментов на ось z . Обратите внимание на однотипность обозначений и формул.

Таблица 8.6

**Формулы для сложения угловых моментов
двух электронов**

$\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$	$\vec{s}_1 + \vec{s}_2$	$\vec{\ell} + \vec{s}$	$\vec{j}_1 + \vec{j}_2$
Квантовые числа момента			
$ \ell_1 - \ell_2 \leq L \leq \ell_1 + \ell_2 $	$ s_1 - s_2 \leq S \leq s_1 + s_2 $	$ \ell - s \leq J \leq \ell + s $	$ j_1 - j_2 \leq J \leq j_1 + j_2 $
Величина момента			
$\hbar\sqrt{L(L+1)}$	$\hbar\sqrt{S(S+1)}$	$\hbar\sqrt{J(J+1)}$	$\hbar\sqrt{J(J+1)}$
Квантовые числа проекции момента			
$-L \leq M_L \leq +L$	$-S \leq M_S \leq +S$	$-J \leq M_J \leq +J$	$-J \leq M_J \leq +J$
Величина проекции момента			
$L_z = \hbar M_L$	$S_z = \hbar M_S$	$J_z = \hbar M_J$	$J_z = \hbar M_J$

Пример 2. Рассмотрим сложение орбитальных моментов $\vec{\ell}_1$ (p -электрон) и $\vec{\ell}_2$ (d -электрон). Для p -электрона квантовое число $\ell_1 = 1$, а для d -электрона — $\ell_2 = 2$. Составим неравенство, аналогичное (8.4.2):

$$|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq |\ell_1 + \ell_2|. \quad (8.4.5)$$

Подставляя в (7.4.5) соответствующие квантовые числа $\ell_1 = 1$ и $\ell_2 = 2$, получаем:

$$1 \leq L \leq 3.$$

Следовательно, квантовое число L принимает три значения 1, 2 и 3. В соответствии с полученными значениями квантовых чисел полный орбитальный угловой момент может принимать три значения: $\hbar\sqrt{2}$, $\hbar\sqrt{6}$, $\hbar\sqrt{12}$.

Схемы сложения угловых моментов. В случае многоэлектронных атомов сложение угловых моментов проводят в соответствии с двумя схемами: схема ls -связи (или схема Рассела—Саундерса) и схема jj -связи.

Если сложение проводят в соответствии со **схемой ls -связи**, то вначале складывают орбитальные угловые моменты отдельных электронов. При этом получают полный орбитальный угловой момент \vec{L} :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i. \quad (8.4.6)$$

Затем складывают спиновые моменты отдельных электронов. В результате получают полный спиновый момент \vec{S} :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i. \quad (8.4.7)$$

И, наконец, складывают полные орбитальный и спиновый моменты и получают полный угловой момент атома \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (8.4.8)$$

Если сложение проводят в соответствии со **схемой jj -связи**, то складывают орбитальный и спиновый моменты каждого электрона. В результате для N -электронной системы получают полные моменты отдельных электронов $\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3, \dots, \vec{j}_N$

$$\begin{aligned} \vec{j}_1 &= \vec{\ell}_1 + \vec{s}_1, \\ \vec{j}_2 &= \vec{\ell}_2 + \vec{s}_2, \\ &\dots \\ \vec{j}_N &= \vec{\ell}_N + \vec{s}_N. \end{aligned} \quad (8.4.9)$$

Полный момент системы электронов получают, складывая полные угловые моменты отдельных электронов $\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3, \dots, \vec{j}_N$. Как правило, угловые моменты относительно легких атомов получают по схеме ls -связи, а тяжелых — по схеме jj -связи.

Обозначения термов. Атомные термы имеют буквенные обозначения, общая структура которых представляется в виде $^{2S+1}L_J$. Здесь L, S, J — как и прежде квантовые числа соответственно орбитального, спинового и пол-

ного угловых моментов атома. Буквенные обозначения присваиваются в зависимости от значений квантового числа L (ср. с обозначениями АО):

Значение L :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Обозначение термина:	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M

Верхний левый индекс в обозначении термина называют его мультиплетностью. Мультиплетность термина $(2S+1)$ определяет число возможных направлений в пространстве спинового углового момента атома.

Рассмотрим три важнейших случая спиновой мультиплетности (см. табл. 8.4).

- 1) **Синглетный терм:** $S=0$, $M_S=0$. Мультиплетность термина равна 1, $(2S+1)=1$. Это означает, что во внешнем магнитном поле пучок атомов не претерпевает расщепления за счет спинового момента. Такие состояния реализуются в системах с четным числом электронов, например простейшие системы двухэлектронные системы He, Li⁺ и т.д.
- 2) **Дублетный терм:** $S=1/2$, $M_S=\pm 1/2$. Мультиплетность термина равна 2, $(2S+1)=2$. При этом возможны две ориентации спинового момента атома. Такие состояния реализуются в случае, когда число электронов нечетно, например простейшие атомные системы H, He⁺, Li, B и т.д.
- 3) **Триплетный терм:** $S=1$, $M_S=0, \pm 1$. Мультиплетность термина равна 3, $(2S+1)=3$. При этом возможны три пространственные ориентации спинового момента атома. Этот терм реализуется в четных электронные системах.

Следует отметить, что мультиплетность термина атома равна $(2S+1)$ в случае, когда $L \geq S$ и равна $(2L+1)$ в случае, когда $L < S$. Поэтому в общем случае под мультиплетностью понимают набор уровней, которые принадлежат одному терму. В табл. 8.7 приведены обозначения состояний атомных термов для некоторых групп Периодической системы химических элементов.

Таблица 8.7

Атомные термы некоторых химических элементов

Группа	Основное состояние	Возбужденные термы
Инертные газы	1S_0	$^1P_1, ^1D_2, ^1F_3$
Щелочные металлы	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$
Щелочно-земельные металлы	1S_0	$^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^3S_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^3D_1, ^3D_3, ^3F_3$

При этом следует отметить, что электроны заполненных оболочек s^2, p^6, d^{10} могут давать только 1S термы.

Пример 3. Рассмотрим обозначение основного термина (нижнего по энергии состояния) атома натрия с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Для этого вычислим квантовые числа L, S, J . Легко показать, что для полностью заполненных подуровней (s^2 и p^6) $L=0, S=0$ и $J=0$. Для ва-

лентного $3s$ -электрона, $\ell = L = 0$, терм обозначается символом S . Спиновое квантовое число $s = S = 1/2$, и, следовательно, терм является дублетным. Его мультиплетность равна $2S + 1 = 2$. Аналогично (8.4.2) и (8.4.5) определим значения квантового числа J :

$$|L - S| \leq J \leq L + S. \quad (8.4.10)$$

Подставляя в (8.4.10) значения квантовых чисел L и S , получим

$$\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{1}{2}.$$

Таким образом, квантовое число J принимает только одно значение $J = \frac{1}{2}$. Следовательно, основной терм атома натрия – дублетный терм: ${}^2S_{1/2}$.

Обратите внимание, что в этом случае $L < S$.

Пример 4. Рассмотрим обозначение возбужденного состояния атома натрия с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$. Для p -электрона $\ell = L = 1$ и, следовательно, терм обозначается символом P . Для электрона $s = S = 1/2$, а значит, мультиплетность равна 2 – дублетный терм. Используя (8.4.10), определим значения квантового числа J :

$$\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{3}{2}.$$

Квантовое число J в этом случае принимает два значения $1/2$ и $3/2$, и, следовательно, для атома натрия возможны два возбужденных термина: ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$.

Пример 5. Рассмотрим обозначение термов атома углерода. Электронная конфигурация атома углерода имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^2$. Квантовые числа для двух неспаренных p -электронов принимают значения: $\ell_1 = \ell_2 = 1$, $s_1 = s_2 = 1/2$. Квантовое число L найдем из неравенства:

$$0 \leq L \leq 2,$$

т.е. $L = 0, 1, 2$. Тогда соответствующие обозначения термов – S, P, D . Спиновое квантовое число принимает значения:

$$0 \leq S \leq 1.$$

Отсюда следует, что возможны синглетные ($S = 0$) и триплетные ($S = 1$) термы: ${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D$.

Квантовое число J в зависимости от значений L и S может принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} L = 0, S = 0, J = 0, \\ L = 1, S = 0, J = 1, \\ L = 1, S = 1, J = 0, 1, 2, \\ L = 2, S = 0, J = 2, \\ L = 2, S = 1, J = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Далее следует проверить, выполняется ли принцип Паули для всех возможных комбинаций квантовых чисел двух p -электронов в атоме углерода. Как пример, рассмотрим квантовые числа для двух термов 1D и 3D :

$${}^3D: n_1 = n_2 = 2, \ell_1 = \ell_2 = 1, m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = 0, \pm 1, m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2;$$

$${}^1D: n_1 = n_2 = 2, \ell_1 = \ell_2 = 1, m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = 0, \pm 1, m_{s_1} \neq m_{s_2}, m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = -1/2.$$

Таким образом, в случае термина 3D принцип Паули не выполняется (все четыре квантовые числа для двух электронов одинаковы). Аналогичное рассмотрение остальных термов позволяет установить, что для атома углерода возможны следующие состояния:

$$^1S_0, ^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2.$$

Относительное расположение энергетических уровней определяют по **правилам Хунда**. Эти правила подтверждаются конкретными квантово-химическими расчетами энергетических состояний атомов Периодической системы элементов.

1. Терм основного состояния всегда имеет максимально возможную мультиплетность.
2. Из двух состояний с одинаковой мультиплетностью более устойчивым (нижним по энергии) является состояние с большим значением полного орбитального углового момента L .
3. **Правило нижнего индекса.** Для уровней, заполненных электронами менее чем наполовину (например, $3p^1$ или $3p^2$; $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$ или $3d^4$), нижним является уровень с наименьшим квантовым числом полного углового момента атома J . Для уровней, заполненных более чем наполовину (например, $3p^4$ или $3p^5$; $3d^6$, $3d^7$, $3d^8$ или $3d^9$), нижним является энергетический уровень с наибольшим значением J .

Вследствие первого правила Хунда для атома углерода основным является триплетный терм 3P , а возбужденными – синглетные термы 1D и 1S . Причем на основе второго правила терм 1D устойчивее термина 1S . Синглетные термы 1D_2 и 1S_0 невырождены, триплетный терм 3P трехкратно вырожден (3P_0 , 3P_1 , 3P_2). Поскольку уровень $2p^2$ атома углерода заполнен электронами менее чем наполовину, энергия уровней возрастает в ряду: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 .

На рис. 8.3 представлены термы атома углерода. Энергия уровня $2p^2$ получена без учета межэлектронного отталкивания (левая часть рис. 8.3). Если учесть кулоновское взаимодействие электронов, то уровни энергии расщепляются (средняя часть рис. 8.3). Величина расщепления уровней зависит от значений квантового числа L . Правая часть рис. 8.3 соответствует сложению орбитального и спинового угловых моментов, в результате которого уровень 3P расщепляется на три компоненты.

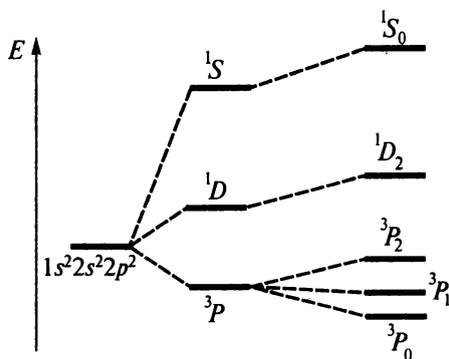


Рис. 8.3. Атомные термы углерода

Спин-орбитальное взаимодействие. Из предыдущего рассмотрения следует, что в полный магнитный момент электрона вносят вклад его магнитный орбитальный $\vec{\mu}_l$ и магнитный спиновый $\vec{\mu}_s$ моменты. Эти моменты электрона взаимодействуют между собой. Сила их взаимодействия определяется как величиной моментов, так и взаимной ориентацией соответствующих векторов относительно друг друга. Наблюдаемые эффекты, обусловленные такими взаимодействиями, называют спин-орбитальными (СОВ). Гамильтониан СОВ записывается в виде:

$$H_{\text{СОВ}} = \sum_i \xi_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (8.4.11)$$

где суммирование проводится по всем электронам системы. Величина ξ_i определяется выражением:

$$\xi_i = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r} \right), \quad (8.4.12)$$

в котором $U(r)$ – потенциал, действующий на электрон в системе. Отметим, что величина ξ_i связана с фундаментальной постоянной – скоростью света c . Эффекты, описание которых связано с такими поправками, называют *релятивистскими*. Конкретные расчеты показали, что энергия СОВ $E_{(\text{СОВ})}$, вычисленная с помощью гамильтониана (8.4.11), существенно зависит от заряда ядра атома химического элемента, причем $E_{(\text{СОВ})} \sim Z^4$. Следовательно, чем больше заряд атомного ядра, тем больше энергия СОВ.

Спин-орбитальные взаимодействия имеют ряд спектральных проявлений. В качестве иллюстрации СОВ обратимся к примеру 4. Для электронной конфигурации возбужденного атома натрия $3p^1$ возможны две взаимные ориентации орбитального и спинового моментов (рис. 8.4).

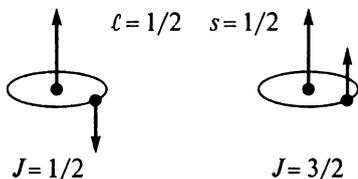


Рис. 8.4. Две ориентации спинового и орбитального моментов $3p^1$ конфигурации

Как показано в примере 4, сложение орбитального и спинового моментов порождают два значения полного углового момента: максимальное (векторы \vec{l} и \vec{s} параллельны) и минимальное (векторы \vec{l} и \vec{s} антипараллельны). Очевидно, что величина спин-орбитального взаимодействия в состояниях с различным значением J различна, поэтому для $3p^1$ конфигурации уровни ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ должны

иметь различную энергию (т.е. исходный уровень $3p^1$ расщепляется на два ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$). Такое расщепление неизбежно приводит к изменению спектральной картины. На рис. 8.5 изображены два электронных перехода с уровней $J = 3/2$ и $J = 1/2$ на основной уровень.

Если не учитывать СОВ, то частоты этих переходов должны быть одинаковы, однако экспериментальные данные говорят, что это не так. При эмиссии паров натрия, возбужденного электрическим разрядом (что имеет место в лампах уличного освещения), наблюдается характерная желтая линия в области 589 нм (ее интерпретируют как $3p^1 \rightarrow 3s^1$ переход на рис. 8.5). При детальном анализе оказывается, что эта линия состоит из двух близко расположенных линий 589,76 нм ($16\,956\text{ см}^{-1}$) и 589,16 нм ($16\,973\text{ см}^{-1}$).

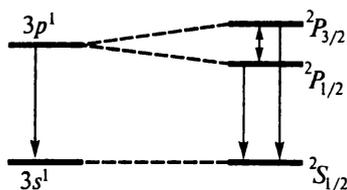


Рис. 8.5. Расщепление терма атома натрия за счет спин-орбитального взаимодействия

По расстоянию между линиями можно определить величину СОВ, для натрия она относительно невелика – 17 см^{-1} . Подобные эксперименты показали, что для атома лития расщепление СОВ составляет всего $0,3 \text{ см}^{-1}$, а для цезия представляет собой значительную величину – 554 см^{-1} .

Таким образом, величина СОВ действительно существенно зависит от заряда атомного ядра. В связи с эффектами СОВ схему ls -связи применяют для легких атомов. В этом случае энергия СОВ намного меньше энергии электронного отталкивания. А схему jj -связи применяют для тяжелых атомов. В этом случае энергия СОВ оказывается значительной в сравнении с межэлектронным взаимодействием. Обратите внимание на то, что простая теория (например, теория атома Бора) предсказывает появление одной линии, а современная квантовая механика в состоянии интерпретировать **тонкую структуру атомных спектров**, которая в данном случае означает появление двух линий в спектре.

Спектральные правила отбора для многоэлектронного атома. Правила отбора устанавливают, между какими энергетическими уровнями атомов (термами) разрешены электронные переходы. Эти правила выводят на основе закона сохранения полного углового момента системы. При этом учитывают, что спиновое квантовое число фотона, который испускает или поглощает атом, равно 1. С учетом этого *разрешены* переходы между энергетическими уровнями, для которых изменение квантовых чисел равно:

$$\begin{aligned} \Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \\ \Delta M_S = 0, \Delta M_L = 0, \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1, \end{aligned} \quad (8.4.13)$$

причем переход с уровня $J = 0$ на уровень $J = 0$ *запрещен*. Кроме того, если $\Delta J = 0$, то запрещен переход с уровня $M_J = 0$ на уровень $M_J = 0$.

Из условия $\Delta S = 0$ следует, что разрешены переходы между уровнями с одинаковой мультиплетностью.

Эффект Зеемана. Эксперименты показывают, что в сильном магнитном поле энергетический уровень расщепляется на несколько компонент. Такое расщепление называют эффектом Зеемана.

Каждый мультиплетный уровень имеет кратность вырождения $(2J+1)$. Это вырождение снимается в сильном магнитном поле. Это означает, что каждый мультиплетный уровень расщепляется в магнитном поле на $(2J+1)$ компонент.

Рассмотрим зеемановское расщепление уровней атома углерода: $^1S_0, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$. (рис. 8.6). Атомные термы $^1S_0, ^3P_0$ в магнитном поле не расщепляются, поскольку их мультиплетность равна 1. В случае терма 3P_1 (квантовое число $J=1$) вырождение по J равно трем, $(2J+1)=3$. Следовательно, уровень 3P_1 расщепляется на три компонентны (рис. 8.6). В случае термов $^1D_2, ^3P_2$ (квантовое число $J=2$) вырождение по J равно пяти, $(2J+1)=5$.

При этом каждый из уровней 1D_2 , 3P_2 расщепляется на пять компонент (рис. 8.6).

Изменение уровней энергии и соответствующих спектров под действием электрического поля известно под названием **эффекта Штарка**.

В связи с наблюдениями взаимодействий атомов с полями различной природы Бор писал: «Характерные изменения спектральных линий, наблюдаемые при воздействии магнитных или электрических полей на излучающие вещества, служат ценным источником сведений о строении атомов».

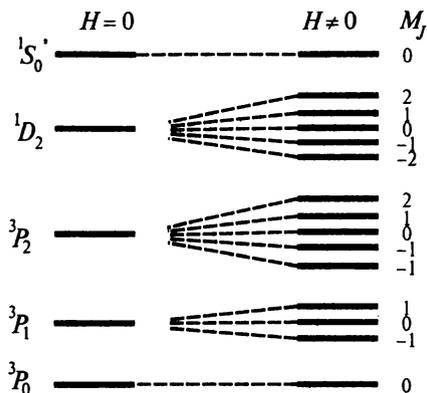


Рис. 8.6. Расщепление энергетических уровней в магнитном поле

Заметим, что в квантовой химии часто применяется термин **спин**. Однако используют его для обозначения различных понятий. Когда говорят, *спин электрона равен $\pm S$* , то имеют в виду магнитное спиновое квантовое число m_s . Когда говорят, *спин триплетного состояния равен 1, а спин синглетного состояния равен 0*, то имеют в виду квантовое число полного спинового углового момента S . Под спином также понимают спиновый угловой момент электрона. Из контекста всегда понятно, о какой величине идет речь. В предыдущих параграфах мы старались по возможности не употреблять этот термин, поскольку вводили соответствующие новые понятия и стремились к тому, чтобы читатели их различали. Однако в дальнейшем мы будем использовать термин **спин** так, как это принято в химической литературе.

§ 8.5. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

В § 8.3 мы рассмотрели вычислительный метод – метод ССП Хартри–Фока, который позволяет с хорошей точностью определять энергетические уровни многоэлектронных атомов. Однако существуют простые правила, на основе которых можно легко установить относительное расположение уровней по энергии. Они хорошо известны химикам – принцип наименьшей энергии, принцип Паули и правило Хунда. Их концентрированным отражением является Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева.

Электронная конфигурация атома. Принцип построения электронной конфигурации атома химического элемента заключается в последовательном добавлении протонов и электронов к атому водорода. Его обоснованием является одноэлектронное (или орбитальное) приближение (см. § 8.2). Поскольку каждому электрону в атоме соответствует определенная орбиталь, электроны в многоэлектронном атоме следует размещать по орбитальям, формально подобным орбитальям атома водорода.

Каждой атомной орбитали соответствует определенная энергия (орбитальная энергия или энергетический уровень). В связи с этим символы атомных орбиталей используют также и для обозначения соответствующих орбитальных энергий, т.е. символы $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, ... обозначают как АО, так и соответствующие им энергетические уровни.

Однако порядок следования уровней по энергии в многоэлектронном атоме отличается от порядка расположения энергетических уровней атома водорода (см. § 6.3). В этом параграфе мы обсудим, чем вызваны такие различия.

Межэлектронное взаимодействие. Как известно, гамильтониан многоэлектронной системы (8.1.2) включает межэлектронное отталкивание. Это значительно усложняет картину. Если энергия электрона в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n , то энергия уровня в многоэлектронном атоме определяется значениями двух квантовых чисел — главного n и орбитального ℓ . В связи с этим говорят, что межэлектронное отталкивание расщепляет энергетические уровни с одинаковым значением главного квантового числа n .

Так, для атома лития с учетом межэлектронного взаимодействия энергия состояния $1s^2 2p^1$ на $\approx 0,0151$ а. е. ($\approx 39,65$ кДж/моль) больше, чем энергия состояния $1s^2 2s^1$. Качественная схема расщепления атомных уровней $2s$ и $2p$ состояний представлена на рис. 8.7.

На рис. 8.8 приведены для сравнения уровни энергии атома водорода и многоэлектронного атома.



Рис. 8.7. Расщепление $2s$ и $2p$ состояний атома за счет межэлектронного взаимодействия

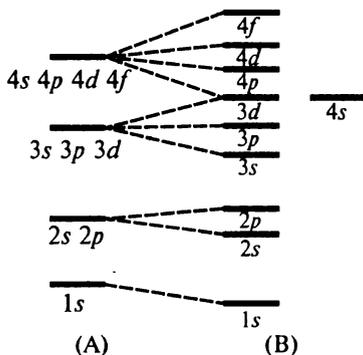


Рис. 8.8. Энергетические уровни атома водорода (А) и многоэлектронного атома (В)

Уровни с квантовыми числами n и ℓ , имеющие одинаковую энергию для атома водорода — ($2s\ 2p$), ($3s\ 3p\ 3d$), ($4s\ 4p\ 4d\ 4f$) и т.д., расщепляются в случае многоэлектронных атомов в зависимости от значения квантового числа ℓ . В результате энергии уровней образуют последовательность:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s \approx 3d, 4p, 5s \approx 4d, 5p, 6s \approx 4f \approx 5d, 6p, 7s \approx 5f \approx 6d. \quad (8.5.1)$$

Следует отметить, что при этом становятся практически равными энергии уровней $4s \approx 3d$, $5s \approx 4d$, $6s \approx 4f \approx 5d \dots$, т.е. расщепление по орбитальному квантовому числу ℓ компенсирует изменение энергии, которое определяется главным квантовым числом n . Уровни энергии электронов с определенным значением главного квантового числа n часто называют электронным **слоем**, а орбитали с определенным значением квантового числа ℓ — **оболочкой** (p -оболочка, d -оболочка и т.д.).

Эффект экранирования. Кроме эффектов межэлектронного взаимодействия важный вклад в изменение энергии уровней (рис. 8.7) вносит также эффект экранирования. Внутренние (невалентные) электроны атома экранируют ядро, в результате чего на внешние (важные в химическом отношении) валентные электроны действует эффективный заряд $Z_{\text{эфф}}$, значение которого меньше истинного заряда ядра Z . Так для атома лития внутренние $1s^2$ -электроны экранируют взаимодействие с ядром внешнего $2s$ -электрона (рис. 8.9). Вследствие экранирования $2s$ -электрон испытывает действие эффективного заряда ядра, причем в случае атома лития существенно меньшего, чем истинный заряд, $Z_{\text{эфф}} = +1,26$.

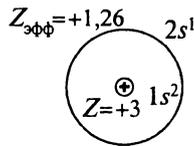


Рис. 8.9. Экранирование ядерного заряда внутренними электронами

Некоторые особенности структуры энергетических уровней атомов можно интерпретировать как результат проникновения внешних валентных электронов в область пространства вблизи ядра. Степень такого проникновения существенно зависит от типа орбиталей электронов (т.е. соответствующих орбитальных квантовых чисел ℓ). Так, например, взаимодействие электрона, находящегося на валентной $2p$ -орбитали, с $1s$ -электроном отличается от взаимодействия $1s$ - и $2s$ -электронов, поскольку центральная симметрия $1s$ -орбитали может нарушаться $2p$ -электронами. Более того, $2s$ -орбиталь проникает (распространяется) непосредственно к самому ядру, тогда как $2p$ -орбиталь имеет вблизи ядра узел. Таким образом, $2s$ -электрон может проникнуть сквозь созданный $1s^2$ -экран в атоме лития Li, тогда как для $2p$ -электрона это сложнее. Поэтому $2s$ -орбиталь атома Li имеет более низкую энергию, чем $2p$ -орбиталь. Аналогично для $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей. Следствием эффектов проникновения является тот факт, что энергия ионизации из $2p$ -состояния меньше, чем из $2s$ -состояния, т.е. $2p$ -электроны слабее связаны с ядром по сравнению с $2s$ -электронами.

Правила заполнения. Заполнение атомных орбиталей электронами происходит в строгом соответствии со следующими правилами. (Мы приведем формулировки, наиболее часто встречающиеся в химической литературе.)

- **Принцип наименьшей энергии.** В первую очередь заполняются электронами АО с наименьшей энергией. Следовательно, получаемая электронная конфигурация атома соответствует его основному состоянию.
- **Принцип Паули.** На одной АО могут находиться не более чем два электрона, которые должны иметь различные спины (различные значения спиновых квантовых чисел m_s). Напомним, что эта формулировка принципа Паули следует из требования антисимметрии электронной волновой функции (см. § 8.2).
- **Правило Хунда.** Вырожденные (одинаковые по энергиям) АО заполняются электронами так, чтобы их суммарный спин (квантовое число полного спинового углового момента) был максимальным. Легко заметить, что это другой вариант первого правила Хунда, сформулированного в § 8.4. Максимальная мультиплетность уровня, которая требуется этим правилом, и достигается при максимальном суммарном спине. Так, в атоме углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$) возможен ряд вариантов заполнения $2p$ -оболочки (рис. 8.10). Однако, согласно правила Хунда реализуется вариант В, соответствующий максимальному значению спина ($S = 1$), при этом мультиплетность уровня равна 3.

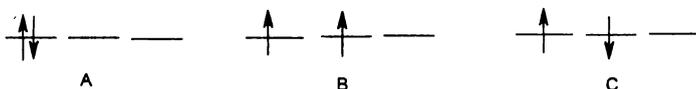


Рис. 8.10. Возможные способы заполнения $2p$ -оболочки атома углерода

- **Правило Клечковского.** При переходе от одного элемента к другому электроны размещаются последовательно на АО, расположенных в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + \ell$). При одинаковых значениях этой суммы первой заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа n . Порядок расположения АО по энергии определяется последовательностью энергетических уровней (8.5.1).

Периодическая система элементов. Очевидно, что строение электронных оболочек атомов играет определяющую роль в физико-химических свойствах элементов и далее — молекулярных систем на их основе. Открытый в 1869 году Д. И. Менделеевым Периодический закон связывал свойства атомов с атомной массой. Структура Периодической системы элементов описана практически во всех учебниках по неорганической химии. Важно отметить, что только квантовая теория дает наиболее глубокое понимание периодичности в изменении свойств атомов.

Действительно, заполнение атомных орбиталей элементов одной группы приводит к сходным электронным оболочкам. Так, у всех щелочных элементов от лития (${}^3\text{Li}: 1s^2 2s^1$) до франция (${}^{87}\text{Fr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^1$) на внешней электронной оболочке находится один s -электрон, что и определяет их химическую активность. Вместе с тем, в этой группе увеличивается радиус атома, что приводит к существенному экранированию ядерного заряда, и, как следствие, химическая активность от лития к францию возрастает.

Группа благородных газов, с другой стороны, характеризуется полным заполнением внешней электронной оболочки. Таким образом, атомы благородных газов от неона до радона имеют внешнюю оболочку s^2p^6 . Исключение составляет инертный газ гелий, у которого внешняя оболочка включает два s -электрона ($1s^2$).

Каждый период начинается с элемента, у которого появляется новый электронный слой, т.е. начинает заполняться уровень с определенным значением главного квантового числа. Заканчивается период элементом, у которого все уровни данного электронного слоя оказываются заполненными.

Наличие в Периодической системе элементов особых семейств также связано с определенными особенностями заполнения электронных оболочек. Так, $4s$ - и $3d$ -орбитали (8.5.1) имеют близкие значения энергии. Это приводит к тому, что в переходных элементах (от Sc до Zn) при заполненном внешнем $4s$ -уровне заполняется $3d$ -оболочка. Аналогичная ситуация в пятом периоде (Y – Cd): энергии $5s$ - и $4d$ -орбиталей имеют близкие значения и при заполненном внешнем $5s$ -уровне заполняется $4d$ -оболочка. Число переходных элементов равно десяти, так как на d -оболочке может находиться до десяти электронов.

Особое семейство элементов составляют также лантаноиды и актиноиды. Их появление связано с тем, что $7s$ -, $5f$ - и $6d$ -орбитали имеют близкие значения энергии, и при заполненном $7s$ -уровне заполняется сначала $5f$ -оболочка, а потом $6d$ -оболочка и т.д.

Известный химик-теоретик Чарлз Коулсон сказал о Периодической системе: «Каждая гениальная работа характеризуется двумя чертами: в ней говорится о большем, чем известно в настоящее время, она может плодотворно развиваться в направлениях, которые нельзя было предвидеть. По обоим этим признакам Периодическая система является работой гения».

БИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Гельман Ганс. В 1934 г. приехал в СССР из фашистской Германии. Возглавил отдел, специально созданный для развития квантовой химии в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. В 1935 г. опубликовал первую монографию по квантовой химии (Гельман Г. «Квантовая химия», ОНТИ, 1935). В квантовой механике широко известна теорема Гельмана–Фейнмана. Судьба Гельмана трагична. В 1937 г. он был арестован и погиб в сталинских лагерях.

Фока Владимир Александрович (1898–1974). Российский физик, родился в Петербурге, в течение 40 лет был профессором университета в Ленинграде (Санкт-Петербург). Всесторонне образованный ученый известен работами в области квантовой механики, теории гравитации, общей теории относительности. В 1930 г. предложил использовать в методе ССП антисимметричную волновую функцию, что привело к методу ССП Хартри–Фока. В его честь назван оператор – оператор Фока, фокиан системы.

Слейтер Джон С. (1901–1976). Американский физик, профессор. На протяжении 30 лет директор отдела физики в Массачусетском технологическом институте. Его молодость пришлось на период интенсивного раз-

вития квантовой механики, в котором он принимал активное участие. В 1926–1932 г. опубликовал основополагающие работы в области квантовой химии (детерминант Слейтера, орбитали слейтеровского типа).

Купманс Тайлинг Чарлз (1910–1985). Американский экономист, профессор, внедрил в экономику математическую процедуру линейного программирования, за что в 1975 г. получил Нобелевскую премию.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какой вид имеет полная волновая функция молекулярной системы в адиабатическом приближении? Запишите молекулярное, электронное и ядерное уравнения для системы, содержащей N электронов и M ядер.
2. Какой вид имеет энергетическая кривая двухатомной молекулы в адиабатическом приближении? Охарактеризуйте ее свойства в точках: $R=0$; $R=\infty$; $R=R_e$.
3. Приведите определение ППЭ.
4. Сформулируйте принцип тождественности частиц.
5. Какие из перечисленных функций являются нечетными: x^2 , x^3 , $\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{tg} x$, e^x , e^{-x} ?
6. Какие из перечисленных функций являются антисимметричными:
 - а) $f(x_1, x_2) = \sin x_1 \cdot \cos x_2 + \sin x_2 \cdot \cos x_1$;
 - б) $f(x_1, x_2) = \sin x_1 \cdot e^{-x_2} - \sin x_2 \cdot e^{-x_1}$;
 - в) $\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \cdot \psi_2(x_1)$;
 - г) $\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) + \psi_1(x_2) \cdot \psi_2(x_1)$?
7. Какой вид имеет многоэлектронная волновая функция в одноэлектронном приближении?
8. Сформулируйте принцип Паули. Опишите процедуру антисимметризации волновой функции.
9. Проведите антисимметризацию следующих функций:
 - а) $f(x_1, x_2) = \sin(x_1) \cdot e^{x_2}$;
 - б) $\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \cdot \psi_3(x_3)$.
10. Почему обычное произведение атомных орбиталей не дает точного описания состояния многоэлектронной системы? Почему для этой цели используют детерминант Слейтера?
11. Составьте детерминанты Слейтера для основного и возбужденных состояний атома гелия. Как различаются волновые функции синглетного и триплетного состояний?
12. Составьте детерминант Слейтера для основного состояния атома лития.
13. Составьте детерминант Слейтера для основного состояния атома бериллия.
14. Покажите, что в одноэлектронном приближении взаимодействие электронов в выражении для полной энергии представлено только вкладом кулоновского отталкивания. Однако если использовать детерминантную волновую функцию, появляется дополнительный обменный интеграл. Как влияет этот интеграл на основное состояние атома гелия?
15. Какова последовательность расчетов по методу ССП? Когда прекращается итерационная процедура?
16. Перечислите основные приближения а) метода Хартри; б) метода Хартри–Фока. Какой из них является более точным методом?
17. Почему в рамках метода ССП Хартри–Фока нельзя получить точные атомные волновые функции и энергии?

18. Сформулируйте правила заполнения АО электронами (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда).
19. Запишите электронные конфигурации атомов элементов с атомными номерами 24 и 29.
20. Сложите квантовые числа угловых моментов: а) ℓ и s ; б) s_1 и s_2 ; в) ℓ_1 и ℓ_2 ; г) j_1 и j_2 .
21. Опишите схемы сложения угловых моментов: а) ls -связи, б) jj -связи.
22. Что понимают под термином *терм*? Как обозначают атомные термы? Какую информацию несут символы атомных термов?
23. Как обозначают *мультиплетность* терма? Какой терм называют: а) синглетным; б) триплетным; в) дублетным?
24. Запишите формулу для магнитного орбитального и магнитного спинового моментов электрона. Как называется взаимодействие этих моментов? От каких факторов зависит его энергия? Как это взаимодействие проявляется в атомных спектрах щелочных металлов?
25. Известно, что в атомном спектре натрия характеристическая желтая линия оказывается составленной из двух близко расположенных линий 16 956 и 16 973 см^{-1} . Объясните их происхождение. Каким переходам они соответствуют?
26. Сформулируйте правила Хунда. Расположите в порядке возрастания энергетические уровни атома углерода: 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 , 1S_0 .
27. Определите значение полного углового момента для термов 1S , 2P , 3D . На какое число уровней каждый из них расщепляется в магнитном поле?
28. В чем заключается эффект Зеемана? Приведите примеры. Запишите выражение для энергии зеемановского расщепления.
29. В чем заключается: а) нормальный эффект Зеемана; б) аномальный эффект Зеемана? Объясните происхождение аномального эффекта. С каким свойством электрона связан g -фактор?
30. Сформулируйте правила отбора для электронных переходов между энергетическими уровнями в атоме водорода. Объясните их происхождение.

ЗАДАЧИ

1. Вычислите значение квантового числа и величину полного орбитального углового момента: а) двух p -электронов; б) трех p -электронов. Приведите буквенные обозначения соответствующих термов.
2. Вычислите значение квантового числа полного углового момента j , которым обладает электрон: а) на $3p$ -АО; б) на $3d$ -АО.
3. Вычислите значение квантового числа и величину полного углового момента J для двух электронов, если $j_1 = 1$ и $j_2 = 2$.
4. Какие значения принимает квантовое число проекции спинового момента атома, если мультиплетность терма равна: а) 1; б) 2; в) 3?
5. Постройте векторные диаграммы сложения угловых моментов: а) электрона с $\ell = 1$ и $s = 1/2$; б) атома с $L = 2$ и $S = 3/2$.
6. Постройте векторную диаграмму сложения магнитных моментов электрона – орбитального и спинового (μ_l , μ_s), если $g = 2$.
7. Определите термы основного состояния атомов кислорода, фосфора, скандия, никеля и хрома.

8. Используя правила Хунда, определите терм основного состояния атома, если незаполненная подоболочка содержит: а) пять p -электронов; б) три d -электрона.
9. Постройте схему возможных переходов в магнитном поле между следующими термами: а) ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$; б) ${}^1D \rightarrow {}^1P$; в) ${}^1F \rightarrow {}^1D$.
10. Вычислите величину расщепления (в Дж и см^{-1}) энергетического уровня атома ${}^2P_{3/2}$ в магнитном поле, напряженность которого равна 4 Т (тесла), если g -фактор атома равен $4/3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1975.
2. Блохинцев А. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
3. Фок В. А. Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
4. Цюлике К. Квантовая химия. Т. 1 — М.: Мир, 1976.
5. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. — М.: Мир, 1965.
6. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. — М.: Высш. шк., 1979.
7. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. — Киев: Вища шк., 1975.
8. Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Высш. шк., 1970.
9. Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 2. — М.: Высш. шк., 1974.
10. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. — М.: Высш. шк., 1977.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Выдающийся химик прошлого столетия Лайнус Полинг так характеризовал положение дел в теоретической химии: «До 1927 года не было удовлетворительной теории, объясняющей природу химической связи. Химики постулировали существование валентной связи между атомами и собрали большое количество эмпирических сведений, но их попытки проникнуть в строение и природу связи были тщетными».

После того как в 1926 году Э. Шредингер опубликовал свое знаменитое уравнение, его активно начали применять для решения молекулярных задач. В статье 1927 года по расчету молекулы водорода В. Гайтлер и Ф. Лондон изложили основы теории валентных связей. В том же 1927 году Ф. Хунд в дискуссии по спектрам двухатомных молекул сформулировал принципы теории молекулярных орбиталей. В 1928 году Р. Малликен обобщил идеи Хунда, а в 1929 году Дж. Леннард-Джонс опубликовал основополагающую работу, в которой сравнил оба подхода, а также, основываясь на теории МО, объяснил парамагнетизм кислорода. Эта работа — одно из выдающихся достижений квантовой химии.

Таким образом, квантово-химические способы описания электронной структуры молекул — методы валентных связей и молекулярных орбиталей возникли практически одновременно. Однако первоначально понятийный аппарат теоретической химии формировался в рамках метода валентных связей. Именно в рамках этого метода Л. Полинг разработал концепцию гибридизации и ввел шкалу электроотрицательностей.

Развитие квантовой химии тесно связано с вычислительной техникой, а она стала доступна широкому кругу исследователей в 50-е годы прошлого столетия. Тогда оказалось, что при разработке вычислительных программ метод молекулярных орбиталей имеет преимущества математического характера. На основе орбитального подхода началось интенсивное развитие методов расчета электронной структуры молекул. По этой причине в настоящее время именно теория молекулярных орбиталей является основой современной квантовой химии.

Основная задача квантовой химии состоит в решении уравнения Шредингера, которое приводит к определению многоэлектронной волновой функции, содержащей всю информацию о молекулярной системе. Основная трудность, как и в случае многоэлектронного атома, обусловлена невозможностью разделить переменные и получить точные решения. В связи с этим приходится вводить различные упрощения, позволяющие находить приближенные молекулярные волновые функции.

Содержание

§ 9.1. Молекулярный ион водорода

Уравнение Шредингера для молекулярного иона водорода. Приближение МО ЛКАО. Орбитальные энергии и орбитальные коэффициенты. Свя-

зывающие и разрыхляющие орбитали. Интеграл перекрытия, его зависимость от межъядерного расстояния. Интерпретация матричных элементов одноэлектронного гамильтониана.

§ 9.2. Метод МО ЛКАО для двухатомных молекул

Классификация МО по симметрии. Несвязывающие и основные орбитали. Энергетические диаграммы МО для гомоядерных и гетероядерных молекул.

§ 9.3. Метод МО для многоатомных молекул

Делокализованные и локализованные орбитали. Гибридные орбитали. Трехцентровые связи.

§ 9.4. Геометрическое строение многоатомных молекул

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки.

§ 9.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН ВОДОРОДА

В методе молекулярных орбиталей (МО) полная волновая функция молекулы строится из функций, характеризующих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и ядрами. В связи с этим **молекулярная орбиталь** — одноэлектронная волновая функция, она описывает поведение отдельного электрона в молекуле. Если атомная орбиталь является *одноцентрковой*, то молекулярная — *многоцентрковая*. Это означает, что она «охватывает» несколько ядерных центров в молекуле.

Основные положения теории МО. Аналогия между атомными и молекулярными орбиталями позволила перенести в теорию МО основные положения теории АО многоэлектронного атома.

- Состояние каждого электрона в молекуле описывается определенной волновой функцией, которая называется молекулярной орбиталью.
- Каждой молекулярной орбитали соответствует определенная энергия, которая называется орбитальной энергией.
- Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с правилами, аналогичными правилам заполнения атомных орбиталей (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда).

Интерпретация МО обусловлена вероятностной природой волновой функции. Если известна МО, можно определить вероятность нахождения электрона в определенном объеме пространства. Электронная плотность дает картину пространственного распределения электрона в молекуле. Графически МО изображают с помощью *граничной поверхности*, ограничивающей область пространства, внутри которого содержится примерно 90% электронной плотности (см. § 6.2).

Распределение электронов по МО в соответствии с правилами заполнения называют **электронной конфигурацией молекулы**. Расположение МО в порядке возрастания их энергий называют **энергетической диаграммой**. Молекулярные орбитали и соответствующие энергетические уровни обозначают одинаковыми символами.

Уравнение Шредингера для молекулярного иона водорода. Рассмотрение электронных моделей молекул начнем с простейшей молекулярной системы — иона водорода H_2^+ , содержащего один электрон в поле двух ядер.

В табл. 8.1 приведены соответствующие обозначения переменных и выражение для одноэлектронного гамильтониана. Здесь и далее будем использовать атомные единицы (табл. 8.2). Одноэлектронный гамильтониан запишем в виде:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}, \quad (9.1.1)$$

где r_1 — расстояние от электрона до первого ядра, а r_2 — расстояние до второго ядра.

Уравнение Шредингера для молекулярного иона водорода H_2^+

$$\hat{h}\varphi(r_1, r_2, R) = E_{за}\varphi(r_1, r_2, R) \quad (9.1.2)$$

имеет решение в эллиптических координатах (рис. 9.1).

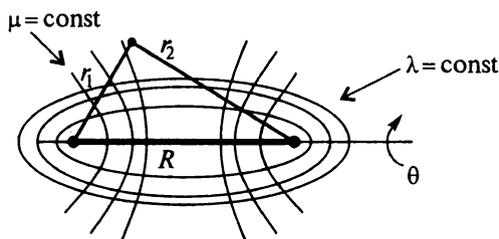


Рис. 9.1. Эллиптические координаты

В эллиптической системе вводят три параметра, описывающие координаты электрона относительно двух ядер (λ , μ и угол θ):

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad 1 \leq \lambda < \infty, \quad (9.1.3)$$

$$\mu = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad 1 \leq \mu < \infty, \quad (9.1.4)$$

$$\theta, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi. \quad (9.1.5)$$

Как и в случае задачи о водородоподобном атоме, уравнение (9.1.2) можно решить методом разделения переменных. Волновая функция электрона в эллиптических координатах записывается в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит от одной координаты:

$$\varphi = \Lambda(\lambda) M(\mu) \Phi(\theta). \quad (9.1.6)$$

Функции $\Lambda(\lambda)$ и $M(\mu)$ не имеют аналитического представления и выражаются в виде рядов с определенными числовыми коэффициентами $d_{\eta\xi}$:

$$\Lambda(\lambda)M(\mu) = \sum_{\eta, \xi} d_{\eta\xi} \lambda^\eta \mu^\xi. \quad (9.1.7)$$

Угловая компонента имеет простое выражение:

$$\Phi(\theta) = e^{im\theta}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.1.8)$$

Коэффициенты $d_{\eta\xi}$ могут быть найдены вариационным методом.

В связи с тем, что уравнение (9.1.2) для иона H_2^+ удастся решить точно, получающаяся при этом одноэлектронная волновая функция представляет собой точную молекулярную орбиталь.

Приближение МО ЛКАО. При рассмотрении молекулярного иона водорода H_2^+ впервые возникает важнейшее приближение квантовой химии — МО ЛКАО. Предположим, что межъядерное расстояние в ионе H_2^+ является бесконечно большим. Тогда одноэлектронное уравнение Шредингера (9.1.2) можно переписать в виде двух уравнений, каждое из которых соответствует нахождению электрона

$$\bullet \text{ или вблизи первого ядра } \hat{h}_1 |\chi_1\rangle = \varepsilon |\chi_1\rangle, \quad (9.1.9)$$

$$\bullet \text{ или вблизи второго ядра } \hat{h}_2 |\chi_2\rangle = \varepsilon |\chi_2\rangle. \quad (9.1.10)$$

При этом гамильтонианы \hat{h}_1 и \hat{h}_2 включают в себя кинетическую энергию электрона и его потенциальную энергию притяжения соответственно к первому и второму ядру:

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_1}, \quad (9.1.11)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_2}. \quad (9.1.12)$$

Очевидно, что в условиях, когда расстояние между ядрами бесконечно большое, они не взаимодействуют друг с другом, и волновые функции электрона $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$ в уравнениях (9.1.9) и (9.1.10) являются волновыми функциями атома водорода, т.е. его атомными орбиталями 1s-типа (табл. 8.3):

$$|1s\rangle = |\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1} \quad \text{и} \quad |1s\rangle = |\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_2}. \quad (9.1.13)$$

Атомным орбиталям $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$ соответствует одна и та же орбитальная энергия ε :

$$\varepsilon = h_{11} = \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle = \langle 1s | \hat{h}_1 | 1s \rangle, \quad (9.1.14)$$

$$\varepsilon = h_{22} = \langle \chi_2 | \hat{h}_2 | \chi_2 \rangle = \langle 1s | \hat{h}_2 | 1s \rangle.$$

Тогда возникает вопрос, как построить молекулярную орбиталь в случае, когда межъядерное расстояние соответствует длине связи в ионе водорода H_2^+ ? Ответ на этот вопрос дает принцип суперпозиции (см. § 4.4). Если некоторое событие (электрон находится в ионе H_2^+) состоит из нескольких более простых событий (электрон находится или вблизи первого ядра, или вблизи второго ядра), то его полная волновая функция может быть представлена в виде суперпозиции (линейной комбинации) волновых функций (атомных орбиталей), описывающих простые события, т.е. записывается в виде:

$$|\varphi(c_1, c_2)\rangle = c_1 |\chi_1\rangle + c_2 |\chi_2\rangle. \quad (9.1.15)$$

Представление молекулярной орбитали (МО) в виде линейной комбинации (ЛК) атомных орбиталей (АО) получило название **приближение МО ЛКАО**. Коэффициенты c_1 и c_2 определяют вклад соответствующих атомных орбиталей $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$ в общую молекулярную волновую функцию электрона $|\varphi(c_1, c_2)\rangle$. Их называют **орбитальными** (вариационными) коэффициентами, или **коэффициентами разложения МО**.

Орбитальные коэффициенты. Легко заметить, что волновая функция в приближении МО ЛКАО записывается аналогично пробной функции в вариационном методе Релея—Ритца. Следовательно, ее можно определить вариационным методом (см. § 7.1), т.е. путем нахождения минимума полной энергии как функции параметров c_1 и c_2 :

$$E(c_1, c_2) = \frac{\langle \varphi(c_1, c_2) | \hat{H} | \varphi(c_1, c_2) \rangle}{\langle \varphi(c_1, c_2) | \varphi(c_1, c_2) \rangle}. \quad (9.1.16)$$

Однако в молекулярном ионе водорода H_2^+ коэффициенты c_1 и c_2 можно найти из более простых соображений. В ионе H_2^+ оба ядра являются тождественными, а это означает, что плотности вероятности обнаружить электрон или у первого, или у второго ядра должны совпадать. Поскольку плотность вероятности определяется квадратом волновой функции (см. § 4.1), то равны квадраты орбитальных коэффициентов:

$$c_1^2 = c_2^2. \quad (9.1.17)$$

Из соотношения (9.1.17) следуют два решения:

$$c = c_1 = \pm c_2. \quad (9.1.18)$$

В этом случае коэффициент c имеет смысл нормировочного множителя и его легко определить, используя условие нормировки молекулярной орбитали:

$$\langle \varphi(c_1, c_2) | \varphi(c_1, c_2) \rangle = 1. \quad (9.1.19)$$

Для этого волновую функцию (9.1.15) подставим в (9.1.19), тогда с учетом (9.1.18) получим:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle c\chi_1 \pm c\chi_2 | c\chi_1 \pm c\chi_2 \rangle = c^2 \langle \chi_1 \pm \chi_2 | \chi_1 \pm \chi_2 \rangle = 1. \quad (9.1.20)$$

Как известно, атомные орбитали нормированы, $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$, а их скалярное произведение называется *интегралом перекрывания*, $S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$. Учитывая эти замечания, выражение (9.1.20) можно переписать в виде:

$$c^2 (2 \pm 2S) = 1. \quad (9.1.21)$$

Из выражения (9.1.21) следует, что

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}. \quad (9.1.22)$$

Таким образом, возможны две линейные комбинации, описывающие движение электрона в поле двух ядер водорода. Одна из них — суперпозиция со знаком «плюс», а другая — со знаком «минус»:

$$|\varphi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle), \quad (9.1.23)$$

$$|\varphi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(|\chi_1\rangle - |\chi_2\rangle). \quad (9.1.24)$$

Подчеркнем, что обе функции (9.1.23) и (9.1.24) удовлетворяют требованию нормировки (9.1.19).

Орбитальные энергии. Чтобы определить орбитальные энергии, соответствующие волновым функциям (9.1.23) и (9.1.24), каждую из них поочередно подставим в выражение (9.1.16). Поскольку функции нормированы, знаменатель в (9.1.16) равен единице. Тогда выражение для орбитальной энергии приобретает более простой вид:

$$\varepsilon_+ = \langle \varphi_+ | \hat{h} | \varphi_+ \rangle. \quad (9.1.25)$$

Подставляя (9.1.23) в (9.1.25), получим

$$\varepsilon_+ = \frac{1}{2(1+S)} \langle \chi_1 + \chi_2 | \hat{h} | \chi_1 + \chi_2 \rangle = \frac{\langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle + 2\langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle}{2(1+S)}. \quad (9.1.26)$$

Чтобы упростить выражение (9.1.26), введем обозначения для матричных элементов одноэлектронного гамильтониана, а далее обсудим их физический смысл.

$$\text{Кулоновский интеграл:} \quad \alpha = h_{11} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle$$

$$\alpha = h_{22} = \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle$$

$$\text{Резонансный интеграл:} \quad \beta = h_{12} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle$$

С учетом введенных обозначений выражение для орбитальной энергии (9.1.26) можно переписать в компактной форме:

$$\varepsilon_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}. \quad (9.1.27)$$

Аналогично подставляя функцию (9.1.24) в формулу (9.1.26), получим

$$\varepsilon_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (9.1.28)$$

Напомним, что подобные выражения для волновых функций и соответствующих им энергий найдены в § 7.1 (7.1.34 и 7.1.35) в рамках вариационного метода.

Интерпретация интегралов. Решение уравнения (9.1.2) в эллиптических координатах приводит к следующей зависимости интеграла перекрытия S от межъядерного расстояния R :

$$S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle 1s | 1s \rangle = e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right). \quad (9.1.29)$$

Из (9.1.29) следуют свойства интеграла перекрытия:

- при увеличении R величина S убывает экспоненциально;
- если $R \rightarrow 0$, то $S = 1$;
- если $R \rightarrow \infty$, то $S = 0$.

Зависимость матричных элементов гамильтониана α и β от межъядерного расстояния R в эллиптических координатах имеет вид:

$$\alpha = h_{11} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle = \langle 1s | \hat{h} | 1s \rangle = \langle 1s | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} | 1s \rangle = \quad (9.1.30)$$

$$\langle 1s | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} | 1s \rangle - \langle 1s | \frac{1}{r_2} | 1s \rangle = E_H - \frac{1}{R} [1 - e^{-2R}(1+R)],$$

$$\beta = h_{12} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle = e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) E_H - e^{-R} (1+R), \quad (9.1.31)$$

где E_H — энергия отдельного атома водорода.

Кулоновский интеграл α (9.1.30) включает в себя кинетическую энергию электрона и потенциальную энергию его притяжения к обоим ядрам. Это характеристика электрона, который находится на атомной орбитали $|\chi_1\rangle$ или $|\chi_2\rangle$. Величина α отрицательна. Если пренебречь вторым слагаемым в правой части выражения (9.1.30), то $\alpha \approx E_H$. Это означает, что кулоновский интеграл приближенно равен энергии электрона в атоме водорода. На основе теоремы Купманса (см. § 8.3) его можно оценить по значению энергии ионизации атомной орбитали.

Резонансный интеграл β (9.1.31) не имеет классического аналога, и его интерпретация менее очевидна. Его можно рассматривать как поправку к энергии, связанную с возможностью обмена электрона между орбиталями $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$. Величина β отрицательна, она связана с прочностью химической связи. Чем больше значение резонансного интеграла (по абсолютной величине), тем прочнее соответствующая связь.

Легко заметить, что резонансный интеграл пропорционален интегралу перекрывания: $\beta \approx S E_H$ (ср. выражения 9.1.29 и 9.1.31). Следовательно, чем больше значение интеграла перекрывания, тем прочнее химическая связь. Этот вывод известен как *принцип максимального перекрывания*.

Связывающая и разрыхляющая МО. После того как получены орбитальные энергии, их представляют на энергетической диаграмме (рис. 9.2).

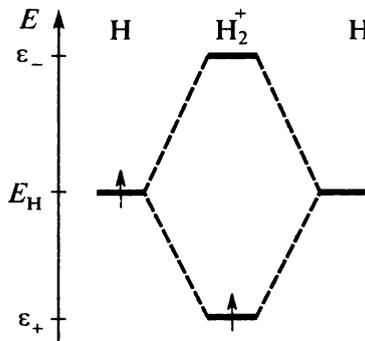


Рис. 9.2. Энергетическая диаграмма МО для иона H_2^+

Диаграмма состоит из трех частей. Слева и справа показаны энергетические уровни отдельных атомов водорода, а в центральной части — молекулярного иона водорода. В связи с тем, что $\alpha < 0$ и $\beta < 0$, уровень энергии связывающей орбитали ε_+ (9.1.27) расположен на диаграмме ниже, чем уровень энергии разрыхляющей ε_- (9.1.28). Единственный электрон в ионе H_2^+ заселяет нижний по энергии уровень ε_+ . Отметим, что этот уровень расположен ниже, чем уровень отдельных атомов водорода E_H . Таким образом, состояние $|\varphi_+\rangle$ является энергетически выгодным. В связи с этим молекулярную орбиталь $|\varphi_+\rangle$ (9.1.23) называют **связывающей**. Нахождение электрона на этой орбитали приводит к понижению полной энергии системы по сравнению с энергией составных частей.

Второе состояние, описываемое волновой функцией $|\varphi_-\rangle$, соответствует уровню, который располагается выше, чем уровень энергии отдельных атомов водорода E_H . Такое состояние энергетически невыгодно. Поэтому молекулярную орбиталь $|\varphi_-\rangle$ (9.1.24) называют **разрыхляющей** (или **антисвязывающей**).

Изобразим молекулярные орбитали $|\varphi_+\rangle$ и $|\varphi_-\rangle$ графически. Направим ось z вдоль межъядерной оси и вычислим значения волновой функции для различных значений z :

$$\varphi_+(z) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(e^{-|z|} + e^{-|z-R|}), \quad (9.1.32)$$

где R — межъядерное расстояние. Зависимость функции $\varphi_+(z)$ от значений z представлена на рис. 9.3.

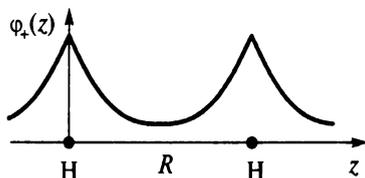


Рис. 9.3. Зависимость волновой функции $\varphi_+(z)$ от значений координаты z

Из рис. 9.3 следует, что в областях, близких к ядрам атомов водорода, волновая функция $|\varphi_+\rangle$ ведет себя как АО соответствующего атома. В пространстве между ядрами значения волновой функции $|\varphi_+\rangle$ отличны от нуля, и, следовательно, вероятность нахождения электрона $|\varphi_+^2\rangle$ здесь также отлична от нуля (рис. 9.4).

Аналогичное построение можно провести для разрыхляющей орбитали (рис. 9.5):

$$\varphi_-(z) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(e^{-|z|} - e^{-|z-R|}). \quad (9.1.33)$$

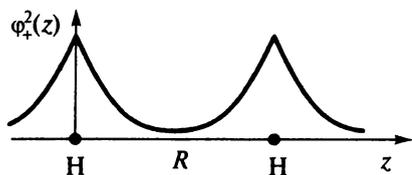


Рис. 9.4. Плотность вероятности нахождения электрона на связывающей МО, $\varphi_+^2(z)$

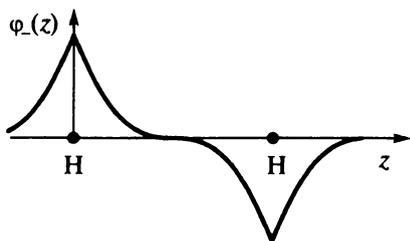


Рис. 9.5. Зависимость волновой функции $|\varphi_-|$ от значений координаты z

В случае разрыхления плотность вероятности нахождения электрона в пространстве между ядрами должна быть понижена, поскольку результирующая орбиталь $|\varphi_-(z)|$ представляет собой разность двух составляющих (рис. 9.6).

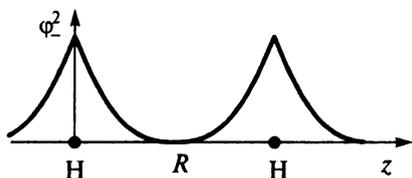


Рис. 9.6. Плотность вероятности нахождения электрона на разрыхляющей МО, $\varphi_-^2(z)$

Таким образом, расчет вариационным методом дает два состояния для одного электрона в молекулярном ионе H_2^+ :

- *Связывающее состояние* $|\varphi_+|$ соответствует более низкому по сравнению с отдельными атомами значению энергии. Связывание характеризуется повышенной вероятностью нахождения электрона в пространстве между ядрами.
- *Разрыхляющее состояние* $|\varphi_-|$ соответствует более высокому по сравнению с отдельными атомами значению энергии. Разрыхление характеризуется пониженной вероятностью нахождения электрона в пространстве между ядрами.

Энергетическая кривая. Приведем выражение для полной энергии молекулярного иона H_2^+ как функции межъядерного расстояния R . Поскольку в этом ионе один электрон, то его орбитальная энергия ϵ_+ и представляет собой *полную энергию основного состояния*. Выражение для этой энергии можно получить, если в формулу (9.1.27) подставить интегралы, вычисленные с атомными орбиталями (ср. с 9.1.13):

$$|\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi r_1} \quad \text{и} \quad |\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi r_2}, \quad (9.1.34)$$

где ξ — вариационный параметр, который выбирается так, чтобы энергия была минимальна. Атомные орбитали (9.1.34) подобны орбиталям водородоподобного атома $1s$ -типа (см. § 6.2). Полная энергия в этом случае зависит от двух переменных ξ и R :

$$E_{H_2^+} = -\frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^2 - \xi - \frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R} + \xi\right)e^{-2\xi R} + \xi(\xi - 2)(1 + \xi R)e^{-\xi R}}{1 + e^{-\xi R} \left(1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{3}\right)} + \frac{1}{R}. \quad (9.1.35)$$

Заметим, что в выражение (9.1.35) включено слагаемое, отвечающее межъядерному отталкиванию $\frac{1}{R}$ (в а. е.).

На рис. 9.7 изображена зависимость энергии молекулярного иона H_2^+ от межъядерного расстояния R . Она имеет минимум на расстоянии R_e , которое называют **равновесным расстоянием**. А глубина этого минимума определяет энергию диссоциации D_e . График зависимости энергии от расстояния (рис. 9.7) представляет собой характерную **энергетическую кривую**, описывающую диссоциацию двухатомных молекул на атомы.

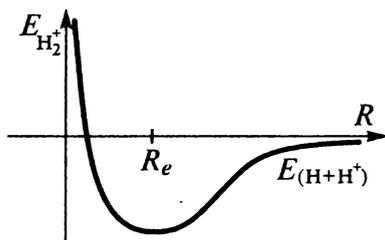


Рис. 9.7. Энергетическая кривая молекулярного иона H_2^+

Минимизация энергии (9.1.32) по переменным ξ и R позволяет точно установить межъядерное расстояние в ионе H_2^+ . При значении параметра $\xi = 1,2387$ получают равновесное расстояние $R_e = 2,0033$ а. е. и соответствующую ему энергию диссоциации $D_e = -0,5865$ а. е.

Интерпретацию процесса образования H_2^+ можно получить, используя теорему вириала (см. § 2.2), согласно которой средние кинетическая \bar{T} , потенциальная \bar{U} и полная энергии \bar{E} связаны соотношениями:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}\bar{U} = -\bar{T}. \quad (9.1.36)$$

Из (9.1.36) следует, что изменение полной энергии имеет тот же знак, что и изменение потенциальной энергии. В ходе реакции понижается пол-

ная энергия и, следовательно, понижается потенциальная энергия. Одновременно изменяется и кинетическая энергия, но ее изменение противоположно по знаку и вдвое меньше по величине. Справедливость этих рассуждений подтверждают данные для реакции образования молекулярного иона H_2^+ , приведенные в табл. 9.1:

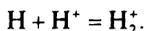


Таблица 9.1

**Изменение средних значений
потенциальной, кинетической и полной энергий
для реакции образования иона H_2^+ (в а. е.)**

	До реакции	После реакции	Изменение энергии
Потенциальная энергия, \bar{U}	-1,000	-1,206	-0,206
Кинетическая энергия, \bar{T}	0,500	0,603	0,103
Полная энергия, \bar{E}	-0,500	-0,603	-0,103

§ 9.2. МЕТОД МО ЛКАО ДЛЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Переход от молекулярного иона H_2^+ к молекуле H_2 существенно усложняет решение уравнения Шредингера. Однако приближение МО ЛКАО для иона H_2^+ открыло перспективу нахождения молекулярных орбиталей для других двухатомных молекул. В связи с тем, что выражение для МО ЛКАО (9.1.15) записывается в виде, аналогичном представлению пробной функции в вариационном методе линейных комбинаций Релея—Ритца (см. § 7.1), оказались возможными приближенные расчеты орбитальных коэффициентов и орбитальных энергий. На этом пути были разработаны первые *простые методы МО ЛКАО*.

Простой метод МО ЛКАО для двухатомных молекул хорошо известен химикам. Именно с него начинается изучение неорганической химии. Картина образования химической связи в методе МО существенно отличается от классических представлений.

Согласно методу МО ЛКАО, при сближении двух ядер на определенное расстояние соответствующие атомные орбитали *попарно* перекрываются, образуя молекулярные орбитали. Их заселяют электронами (на основе правил заполнения), формируя электронную конфигурацию молекулы. Она и определяет основные свойства и особенности химической связи в двухатомных молекулах.

При обсуждении круга вопросов, который объединяется названием «квантовая химия», М. Г. Веселов писал: «...мы будем в дальнейшем понимать под этим термином квантовую теорию электронных оболочек атомов и молекул».

Двухатомные молекулы A_2 с одинаковыми ядрами называют *гомоядерными* (или гомонуклеарными), а двухатомные молекулы АВ с разными ядрами – *гетероядерными* (или гетеронуклеарными).

В простом методе МО ЛКАО для двухатомных молекул используют следующие приближения:

1. Волновую функцию электрона в молекуле АВ записывают в приближении МО ЛКАО как линейную комбинацию атомных орбиталей *двух* атомов:

$$|\varphi_{AB}\rangle = c_A |\chi_A\rangle + c_B |\chi_B\rangle, \quad (9.2.1)$$

где c_A и c_B – орбитальные коэффициенты, а $|\chi_A\rangle$ и $|\chi_B\rangle$ – атомные орбитали атомов А и В.

Если каждый из атомов А и В имеет набор АО: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, то комбинируют орбитали, энергии которых сопоставимы по величине. При этом не учитывают взаимодействия между орбиталями, которые заметно отличаются по энергии. Следовательно, комбинируют сходные атомные орбитали: $1s$ и $1s$, $2s$ и $2s$, $2p_x$ и $2p_x$, $2p_y$ и $2p_y$, $2p_z$ и $2p_z$.

Атомные орбитали двух атомов комбинируют так, чтобы получить две молекулярные орбитали. Линейная комбинация со знаком «плюс» приводит к связывающей, а линейная комбинация со знаком «минус» – к разрыхляющей орбитали.

2. Взаимодействие электронов не учитывают. Это означает, что интегралы межэлектронного отталкивания типа (8.3.30) и (8.3.31) приравнивают нулю. Это грубое приближение существенно упрощает вычислительную схему и позволяет получать *качественную оценку* физико-химических свойств соединений.

3. Интегралом перекрывания пренебрегают, т.е. принимают $S_{AB} = \langle \chi_A | \chi_B \rangle = 0$.

Это *пренебрежение* требует особого пояснения. Интеграл перекрывания является количественной характеристикой перекрывания АО. Если межъядерное расстояние в молекуле равно бесконечности, АО не перекрываются, соответствующий интеграл равен нулю. Но при сближении ядер АО перекрываются и интеграл перекрывания отличен от нуля, $0 < S_{AB} < 1$. В простых методах МО при расчетах, например, орбитальной энергии (9.1.27) и (9.1.28) значение интеграла перекрывания принимают равным нулю. Это приближение упрощает расчеты, не меняя структуру решений.

4. Кулоновский α и резонансный β интегралы не вычисляют точно, а заменяют параметрами, значения которых оценивают на основе экспериментальных данных. Поскольку в простых методах пренебрегают межэлектронным отталкиванием, абсолютные значения энергий получают с большой погрешностью. В связи с этим результаты вычислений принято выражать через параметры α и β , т.е. не подставляя их численных значений, например (9.1.27) и (9.1.28).

Простые методы МО ЛКАО разрабатывались во времена, когда высокоточные расчеты двухатомных молекул, включая молекулу H_2 , были малодоступны. В настоящее время ситуация изменилась. Можно привести результаты достаточно точного расчета и на их основе прокомментировать простой метод МО ЛКАО.

Постановка вопроса может вызвать удивление. Если можно вычислить значение, например энергии диссоциации, то зачем знакомиться с простым, по существу качественным подходом к описанию химической связи?

Процитируем в связи с этим Ч. Коулсона: «Мы должны спросить себя: что намечаемые нами расчеты должны нам дать? Каким путем они помогут нам в нашем понимании химических проблем? Например, расчет показал, что энергия диссоциации F_2 мала. Действительно, компьютер или хороший экспериментатор может дать численное значение. Но компьютер не может предложить объяснение. Для этого мы нуждаемся в концепциях, словах и этикетках, таких как атомный размер, электроотрицательность, отталкивание неспаренных электронов — все это лежит вне пределов строго наблюдения, но все эти понятия — часть остова химической теории».

Классификация МО по симметрии. Классификация МО двухатомных молекул основана на качественных представлениях об их симметрии. Учет симметрии при решении молекулярных проблем проводят на основе так называемых теоретико-групповых представлений (см. подробно главу 12). Однако для двухатомных молекул представления о симметрии просты и наглядны, их можно легко ввести и использовать при обсуждении свойств орбиталей.

Выберем координатные оси для молекулы A_2 так, чтобы ось z совпадала с направлением молекулярной оси (рис. 9.8).

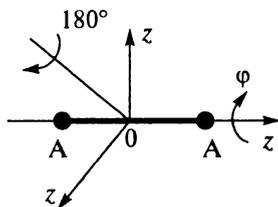


Рис. 9.8. Координатные оси для гомоядерной молекулы A_2

Операции симметрии переводят молекулу в эквивалентное положение, так что после выполнения операции симметрии молекула совпадает «сама с собой». Перечислим операции симметрии двухатомной молекулы A_2 (рис. 9.8):

- поворот на любой угол φ вокруг молекулярной оси z ,
- поворот на 180° вокруг оси, которая расположена на плоскости xu и проходит через центр симметрии молекулы — точка O (отметим также, что таких осей существует бесконечно много);
- отражение в плоскости xu ;
- инверсия в центре симметрии.

(Эти операции симметрии образуют *точечную группу симметрии* молекулы A_2 , которая обозначается $D_{\infty h}$.)

Молекулярные орбитали классифицируют как симметричные или антисимметричные относительно определенных операций симметрии данной точечной группы молекулы. Если данная операция симметрии совмещает МО саму с собой, то орбиталь называется **симметричной**. Если при выполнении данной операции симметрии орбиталь изменяет знак на противоположный, она называется **антисимметричной**.

Классификацию МО по симметрии проводят относительно поворота на 180° вокруг молекулярной оси z , отражения в плоскости xu и инверсии.

1. σ -Орбиталь симметрична относительно поворота на 180° вокруг молекулярной оси z , а π -орбиталь антисимметрична.
2. Связывающая орбиталь симметрична относительно отражения в плоскости xy , а разрыхляющая антисимметрична. Разрыхляющие МО обозначают верхним индексом (*) справа от символа орбитали, σ^* , π^* .
3. Если МО ЛКАО не изменяет знак при инверсии, она называется *четной* (g , от немецкого *gerade* – четная), а если изменяет знак – *нечетной* (u , от *ungerade* – нечетная). Четные МО обозначаются нижним индексом g справа от символа орбитали, а нечетные – индексом u : σ_g , π_u .

Принцип симметрии. Важно отметить, что не каждое перекрывание АО приводит к образованию МО. Чтобы перекрывание было эффективным, атомные орбитали должны обладать *одинаковыми свойствами симметрии* относительно молекулярной оси. Это утверждение является следствием теоремы Вигнера (см. §12.4), в теории химической связи его называют принципом симметрии.

Рассмотрим перекрывание $2s$ - и $2p_x$ -АО. Эти орбитали обладают разными свойствами симметрии: $2s$ -АО симметрична, а $2p_x$ -АО антисимметрична относительно молекулярной оси z (рис. 9.11). Интеграл перекрывания S_{ab} между этими орбиталями разбивается на два слагаемых равной величины и противоположного знака, в результате чего он обращается в нуль. Следовательно, рассматриваемое перекрывание неэффективно. В результате образуется *несвязывающая МО*. Нахождение электрона на такой орбитали не приводит к понижению полной энергии системы по сравнению с энергией составных частей.

Схемы образования МО. Молекулярные орбитали принято изображать схематически. Изображают структурную формулу молекулы (или ее молекулярный граф, см. § 5.3), а на атомах (или на вершинах графа) изображают АО, из которых образуется данная МО. Причем указывают на АО те знаки («+» или «-»), с которыми данная АО входит в МО. На схемах рисуют АО без перекрывания. На рис. 9.9 и 9.11 представлены схемы образования МО ЛКАО для гомоядерных двухатомных молекул A_2 , а также приведены их обозначения. Обратите внимание, что после символа МО указан символ АО, из которых эта МО образовалась. Известен также другой способ обозначения: перед символом МО ставят арабской цифрой ее номер, причем нумеруют орбитали одинаковой симметрии (см., например, рис. 9.10 и рис. 9.13).

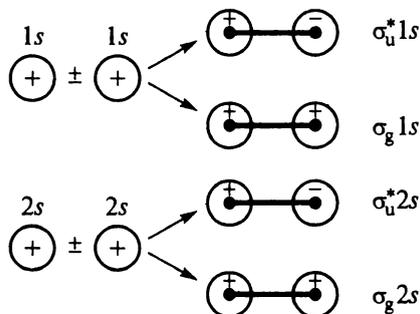


Рис. 9.9. Схемы образования σ -МО, сформированные линейными комбинациями s -АО

Очевидно, что МО определяется типом АО, из которых она построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния R . Так, символ $\sigma_g 1s$ означает, что соответствующая МО построена из $1s$ -АО и переходит в эти же орбитали при $R \rightarrow \infty$ (состояние разъединенных атомов). Состояние объединенного атома возникает, когда $R \rightarrow 0$, т.е. ядра «сливаются». Диаграмма, которая показывает, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная МО при изменении межъядерного расстояния, называется *корреляционной диаграммой* (или *диаграммой соответствия*).

Подчеркнем, что в простой теории молекулярные орбитали строят в виде линейной комбинации двух, а не большего числа атомных орбиталей. Такой подход на самом деле является приближенным. В случае двухатомных молекул это приближение часто приводит к качественно верным результатам, которые вполне удовлетворительно описывают основные физико-химические характеристики молекул.

После того как молекулярные орбитали построены, их располагают в порядке возрастания энергии, т.е. строят энергетическую диаграмму МО.

Энергетическая диаграмма для молекулы Li_2 . На рис. 9.10 представлена энергетическая диаграмма МО молекулы лития Li_2 . Проведем ее интерпретацию в рамках простого метода МО ЛКАО. Каждая МО построена как линейная комбинация двух АО, причем как внутренних $1s$ -АО, так и внешних (валентных) $2s$ -АО. Обратите внимание на обозначения МО и сравните их с обозначениями на рис. 9.9 и 9.11. МО одинаковой симметрии пронумерованы арабскими цифрами ($1\sigma_g$, $2\sigma_g$), а возле символа МО не указан символ АО, из которой она построена. Орбитали расположены на диаграмме в порядке возрастания энергии.

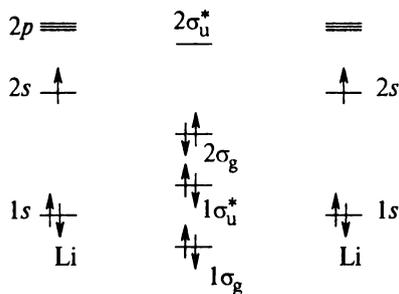


Рис. 9.10. Энергетическая диаграмма МО ЛКАО молекулы Li_2

Заполнение МО электронами происходит в соответствии с известными правилами (см. § 9.1). МО заполняются электронами в порядке возрастания их энергии. На каждой МО могут находиться два электрона, спины которых должны быть противоположны. Вырожденные МО заполняются электронами так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Общее число электронов в молекуле Li_2 равно шести, они распределяются по трем МО. Нижние по энергии МО ($1\sigma_g$ и $1\sigma_u^*$) образованы линейной комбинацией двух $1s$ -орбиталей внутренних электронов атомов лития. Они имеют низкую энергию и локализованы (от латинского *localis* – свойственный данному месту) преимущественно в области атомных ядер. Такие орбитали называют **остовными**. Отметим, что, в отличие от несвязы-

вающих МО, основные орбитали представляют собой линейную комбинацию АО внутренних электронов. Однако в каждом случае такая орбиталь локализована в области одного из атомных ядер.

Химическая связь формируется главным образом валентными $2s$ -орбиталями, линейная комбинация которых образует $2\sigma_g$ -орбиталь. В связи с этим в простых методах МО ЛКАО внутренние электроны часто не рассматривают (вместе с ядрами они образуют **остов** молекулы), а МО строят из валентных АО. Такой подход в квантовой химии называют **валентным приближением**.

Чтобы ответить на вопрос, почему в простом методе МО молекулярные орбитали строят как линейную комбинацию двух АО, приведем результаты расчета молекулы Li_2 , полученные методом Хартри–Фока. Детали вычислений описаны в главах 13 и 14. Здесь мы сравним описание электронной модели молекулы в простом (качественном) методе МО ЛКАО с результатами квантовохимического расчета. В простом методе на основе химической интуиции, например, утверждают *π -уровень по энергии располагается выше, чем σ -уровень*, а расчет дает численное значение энергий, что позволяет делать обоснованные выводы (известны системы, в которых σ -уровень расположен выше, чем π -уровень).

В методе линейных комбинаций пробная функция записывается как разложение по базисным функциям (7.1.15). Причем число этих базисных функций в принципе может быть любым. Если базисная функция выбрана неудачно, то связанный с ней вариационный коэффициент окажется малым и им можно пренебречь.

Аналогично каждую МО ЛКАО можно построить из любого числа АО (базисных функций):

$$|\varphi(c_1, c_2, \dots, c_N)\rangle = c_1 |\chi_1\rangle + c_2 |\chi_2\rangle + \dots + c_N |\chi_N\rangle. \quad (9.2.2)$$

В простом методе МО пренебрегают теми АО $|\chi_i\rangle$, коэффициенты при которых малы, $c \rightarrow 0$. Это означает, что их исключают из разложения (9.2.2). При этом предполагается, что орбитальные энергии изменяются незначительно.

Для каждого атома второго периода можно выбрать базис, который включает пять функций: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Тогда можно построить молекулярную орбиталь как линейную комбинацию десяти атомных орбиталей, а можно даже расширить базис и включить в него другие функции (подробнее об этом см. главы 13 и 14).

Квантово-химический расчет молекулы Li_2 дает три занятые МО. Как оказалось, каждая из них сформирована тремя АО от каждого из атомов лития, т.е. представляет собой линейную комбинацию шести базисных функций:

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 0,703(1s_{(a)} + 1s_{(b)}) + 0,015(2s_{(a)} + 2s_{(b)}) + 0,002(2p_{z(a)} - 2p_{z(b)}), \\ 1\sigma_u^* &= 0,703(1s_{(a)} - 1s_{(b)}) + 0,027(2s_{(a)} - 2s_{(b)}) + 0,006(2p_{z(a)} + 2p_{z(b)}), \\ 2\sigma_g &= -0,189(1s_{(a)} + 1s_{(b)}) + 0,566(2s_{(a)} + 2s_{(b)}) + 0,104(2p_{z(a)} - 2p_{z(b)}). \end{aligned} \quad (9.2.3)$$

Индексами (a) и (b) в символах $1s_{(a)}$, $1s_{(b)}$ и т.д. обозначены ядра атомов лития. Как известно, орбитальный коэффициент определяет вклад атомной орбитали в молекулярную. Из выражений (9.2.3) следует, что в каждом

случае есть АО, вклад которых мал, и, следовательно, соответствующими коэффициентами можно пренебречь. Тогда выражения (9.2.3) можно упрощенно переписать, опуская значения орбитальных коэффициентов:

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &\approx 1s_{(a)} + 1s_{(b)}, \\ 1\sigma_u^* &\approx 1s_{(a)} - 1s_{(b)}, \\ 2\sigma_g &\approx 2s_{(a)} + 2s_{(b)}, \end{aligned} \quad (9.2.4)$$

что соответствует описанной выше качественной картине химической связи.

Подчеркнем еще раз, что простая картина формирования химической связи как взаимодействия двух близких по энергии АО является приближением даже в относительно простых системах типа Li_2 . Из выражения (9.2.3) очевидно, что вклад $1s$ - и $2p_z$ -орбиталей в связывающую $2\sigma_g$ -МО является заметным и в точных расчетах его необходимо учитывать.

Обратите внимание, что в разложении для МО (9.2.3) отсутствуют $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали. Это связано с тем, что они обладают иными свойствами симметрии по сравнению с орбиталями, образующими σ -связь. Атомные орбитали $1s$, $2s$, $2p_z$ симметричны относительно молекулярной оси z (рис. 9.8), а $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали – антисимметричны. В силу принципа симметрии они не перекрываются с орбиталями $1s$, $2s$, $2p_z$.

Энергетическая диаграмма для молекулы A_2 . В общем случае при построении энергетической диаграммы МО для молекулы A_2 , состоящей из атомов элементов второго периода, необходимо учитывать взаимодействие $2p$ -орбиталей. Перекрывание двух орбиталей $2p_x$ - $2p_x$, ориентированных вдоль молекулярной оси, приводит к образованию связывающей и разрыхляющей МО: $\sigma_g 2p$, $\sigma_u^* 2p$ (рис. 9.11). Две пары взаимодействующих орбиталей $2p_x$ - $2p_x$ и $2p_y$ - $2p_y$ приводят к появлению π -МО (рис. 9.11).

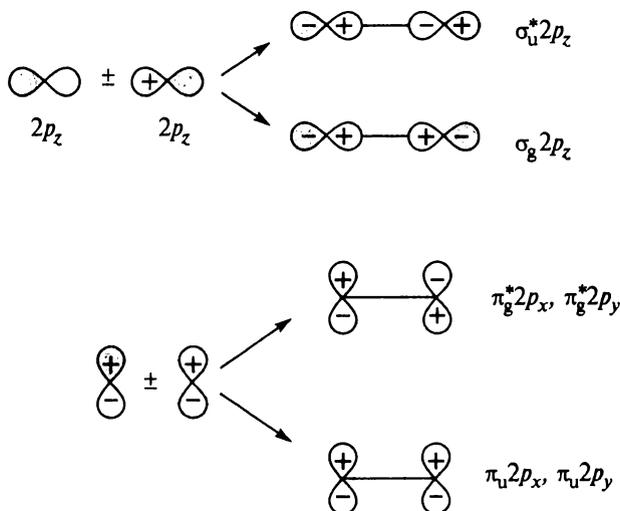


Рис. 9.11. Схемы образования σ - и π -МО, сформированные линейными комбинациями $2p$ -АО

Отметим, что $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали ориентированы в пространстве сходным образом (перпендикулярно линии связи), поэтому их взаимодействие приводит к одинаковым по энергии МО (рис. 9.12). При этом образуются дважды вырожденные связывающий и разрыхляющий π -уровни. Таким образом, в молекуле A_2 за счет перекрывания $2p$ -АО образуются σ -МО (связывающая и разрыхляющая) и две пары (связывающая и разрыхляющая) вырожденных π -МО (рис. 9.11).

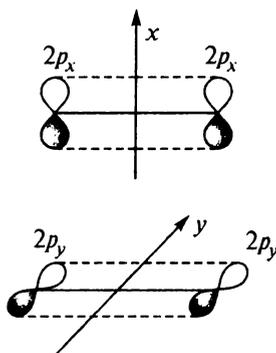


Рис. 9.12. Схема образования вырожденных π -орбиталей

Энергетическая диаграмма МО для двухатомной гомоядерной молекулы A_2 представлена на рис. 9.13. Она построена в соответствии с представлениями простого метода МО (перекрывание двух АО). Следует подчеркнуть, что точные теоретические расчеты энергии МО для гомоядерных молекул, построенных из атомов первого и второго периодов, как правило, дают аналогичную картину.

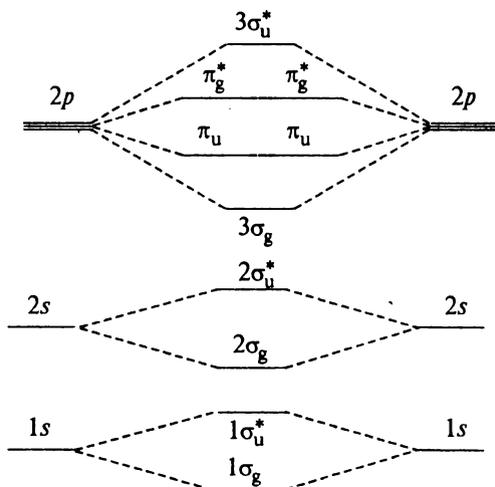


Рис. 9.13. Энергетическая диаграмма МО для двухатомной гомоядерной молекулы A_2

Однако есть исключения. Из выражений (9.2.3) следует, что каждую МО можно строить именно из двух АО соседних атомов. Однако это приближение не всегда справедливо. Например, для двухатомных молекул B_2 , C_2 и N_2 в выражениях для МО, аналогичных (9.2.3), коэффициенты при АО $2s$ - и $2p$ -типа сопоставимы по величине, поэтому МО строится как линейная комбинация не двух, а четырех АО. Это приводит к изменению порядка следования МО по энергии (рис. 9.14). В таких случаях на диаграммах связывающие σ_g - и π_u -уровни «меняются местами».

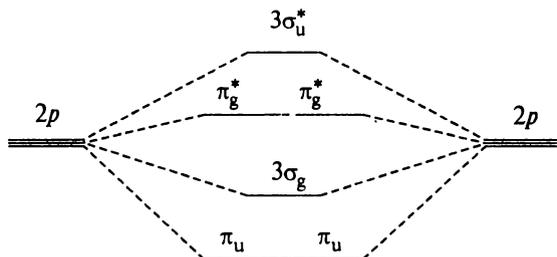


Рис. 9.14. Фрагмент энергетической диаграммы МО с учетом s - p взаимодействия

Электронные конфигурации молекул. В молекулярном ионе водорода H_2^+ имеется один единственный электрон, который занимает орбиталь $\sigma_g^+ 1s$. Электронная конфигурация иона H_2^+ записывается в виде $(\sigma_g^+ 1s)^1$ или σ_g^+ .

В молекуле водорода H_2 второй электрон располагается также на орбитали $\sigma_g^+ 1s$. В этом случае электронная конфигурация обозначается как $(\sigma_g^+ 1s)^2$ или σ_g^+ . Поскольку орбиталь $\sigma_g^+ 1s$ является связывающей, то химическая связь оказывается достаточно прочной.

В молекулярном ионе H_2^- имеется три электрона, третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь $\sigma_u^+ 1s$, а электронная конфигурация записывается в виде $(\sigma_g^+ 1s)^2 (\sigma_u^+ 1s)^1$. Следует ожидать, что отрицательный ион водорода H_2^- будет иметь более слабую химическую связь по сравнению с молекулой водорода.

Электронная конфигурация системы с четырьмя электронами $(\sigma_g^+ 1s)^2 (\sigma_u^+ 1s)^2$ должна была бы соответствовать молекуле He_2 (или молекулярному иону H_2^{2-}). В этом случае связывающая и разрыхляющая орбитали полностью заполнены электронами, соответствующая молекулярная система не образуется. Действительно, молекула гелия одноатомна. А вот система с тремя электронами. He_2^+ имеет право на существование, поскольку на связывающей орбитали электронов больше, чем на разрыхляющей: $(\sigma_g^+ 1s)^2 (\sigma_u^+ 1s)^1$.

Таким образом, прочность химической связи зависит от соотношения числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. В связи

с этим вычисляют **порядок** (или кратность) как полуразность чисел электронов на связывающих $N_e(\text{связ.})$ и на разрыхляющих $N_e(\text{разр.})$ орбиталях:

$$\text{Порядок связи} = \frac{N_e(\text{связ.}) - N_e(\text{разр.})}{2}. \quad (9.2.5)$$

Электронная конфигурация молекулы бериллия Be_2 (8 электронов) имеет вид: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$. В этом случае на связывающих МО – четыре электрона, и такое же число электронов на разрыхляющей МО. Следовательно, порядок связи в молекуле Be_2 равен $\frac{4-4}{2} = 0$, и молекула должна быть неустойчивой.

В молекуле бора B_2 десять электронов распределяются по орбиталям следующим образом: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$. Важно помнить, что в случае молекулы B_2 реализуется схема заполнения МО с учетом s - p взаимодействия (рис. 9.14). Порядок связи равен $\frac{6-4}{2} = 1$, и, следовательно, молекула устойчива и парамагнитна.

Энергетическая диаграмма молекулы O_2 . На рис. 9.15 представлена энергетическая диаграмма МО для молекулы кислорода O_2 .

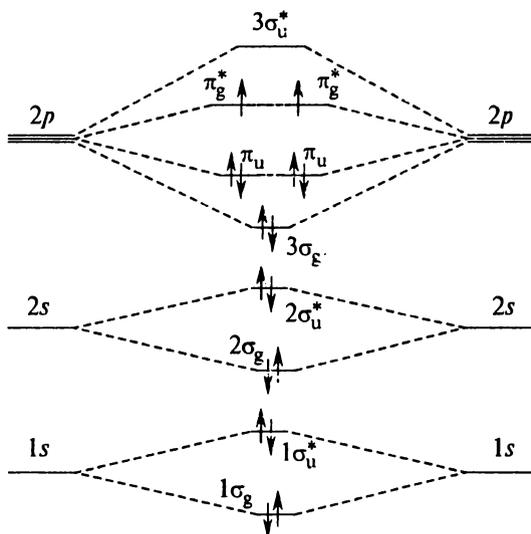


Рис. 9.15. Энергетическая диаграмма МО для молекулы кислорода O_2

В молекуле O_2 по энергетическим уровням распределяются шестнадцать электронов, причем два последних «по одному» заполняют дважды вырожденный π -уровень. Наличие неспаренных электронов обуславливает парамагнитные свойства кислорода.

В атоме кислорода два неспаренных электрона, поэтому в соответствии с классическими представлениями в молекуле O_2 он образует две связи. Каждая связь осуществляется электронной парой. Тогда непонятно, поче-

му молекулярный кислород парамагнитен. В простом методе МО парамагнитные свойства кислорода объясняются наличием вырожденного уровня. Это, пожалуй, первый значимый результат применения метода МО ЛКАО.

Порядок связи в молекуле O_2 равен $\frac{10-6}{2} = 2$. Следовательно, молекула должна быть устойчивой.

В табл. 9.2 приведены молекулярные характеристики химической связи для некоторых двухатомных систем.

Таблица 9.2

Молекулярные характеристики двухатомных молекул

Молекула или ион	Порядок связи	Энергия диссоциации, кДж/моль	Длина связи, нм
B_2	1	263	0,159
C_2^+	1,5	531	—
C_2	2	602	0,124
C_2^-	2,5	784	—
N_2^+	2,5	841	0,112
N_2	3	945	0,110
O_2^+	2,5	644	0,112
O_2	2	497	0,121
O_2^-	1,5	394	0,133
F_2^+	1,5	318	0,133
F_2	1	163	0,142
F_2^-	0,5	117	—
Ne_2^+	0,5	67	—
Ne_2	0	не образуется	—

Очевидно, что порядок связи коррелирует как с энергией химической связи (или с энергией диссоциации молекулы на атомы), так и с длиной связи. Так, последовательное добавление одного электрона в цепочке $C_2^+ \rightarrow C_2 \rightarrow C_2^-$ приводит к увеличению числа связывающих электронов, а следовательно, и порядка связи, и энергии связи. И наоборот, последовательное добавление одного электрона в цепочке $O_2^+ \rightarrow O_2 \rightarrow O_2^-$ увеличивает число разрыхляющих электронов и тем самым уменьшает и поря-

док связи, и энергию связи. Чем выше порядок связи, тем меньше длина связи.

Таким образом, простой метод МО дает удовлетворительное качественное объяснение химической связи в двухатомных молекулах.

Гетероядерные молекулы в методе МО. Представим МО молекулы АВ в виде ЛКАО двух атомов (9.2.1). Предположим, что орбитали $|\chi_A\rangle$ и $|\chi_B\rangle$ являются валентными орбиталями атомов А и В, перекрывание которых образует химическую связь. Составим систему уравнений для нахождения орбитальных коэффициентов c_A и c_B (7.1.35). Интеграл перекрывания принимаем равным нулю, $S_{AB} = \langle \chi_A | \chi_B \rangle = 0$ и вводим обозначения для матричных элементов гамильтониана: α – кулоновский, а β – резонансный интеграл (см. § 9.1), тогда получаем

$$\begin{cases} (\alpha_A - \varepsilon)c_A + \beta c_B = 0 \\ \beta c_A + (\alpha_B - \varepsilon)c_B = 0. \end{cases} \quad (9.2.6)$$

Кулоновские интегралы для электронов на атомных орбиталях $|\chi_A\rangle$ и $|\chi_B\rangle$ в случае гетероядерных молекул имеют различные значения, $\alpha_A \neq \alpha_B$, а поскольку связь в молекуле АВ одна, для резонансного интеграла можно использовать обозначение $\beta = \beta_{AB}$:

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \langle \chi_A | \hat{h} | \chi_A \rangle \\ \alpha_B &= \langle \chi_B | \hat{h} | \chi_B \rangle \\ \beta &= \langle \chi_A | \hat{h} | \chi_B \rangle. \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

Орбитальную энергию определим из условия равенства нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при c_A и c_B в системе уравнений (9.2.6):

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.2.8)$$

Откуда следует характеристическое уравнение:

$$\varepsilon^2 - (\alpha_A + \alpha_B)\varepsilon + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0. \quad (9.2.9)$$

Корни уравнения (9.2.9) представляют собой искомые уровни энергии МО:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}}. \quad (9.2.10)$$

Проанализируем полученное решение. Предположим, что разность кулоновских интегралов значительно больше резонансного интеграла:

$$|\alpha_A - \alpha_B| \gg \beta.$$

Тогда подкоренное выражение в (9.2.10) можно разложить в ряд по формуле:

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots, \quad |x| \leq 1. \quad (9.2.11)$$

Ограничиваясь в этом разложении линейным по x членом, орбитальные энергии (9.2.10) можно оценить приближенно:

$$\varepsilon_{\pm} \approx \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right). \quad (9.2.12)$$

Из (9.2.12) получаем орбитальную энергию для двух состояний — связывающего и разрыхляющего:

$$\varepsilon_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}, \quad (9.2.13)$$

$$\varepsilon_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}. \quad (9.2.14)$$

Предполагая, что энергетический уровень атома А расположен на диаграмме ниже соответствующего уровня атома В ($\alpha_A < \alpha_B$), из формул (9.2.13) и (9.2.14) следует, что уровень с энергией ε_+ расположен ниже уровня α_A , а уровень с энергией ε_- — выше уровня α_B . Первое слагаемое в точном выражении (9.2.10) представляет собой полусумму кулоновских интегралов атомов А и В, относительно которой связывающий уровень расположен на диаграмме ниже, а разрыхляющий — выше на величину второго слагаемого этого же выражения (рис. 9.16).

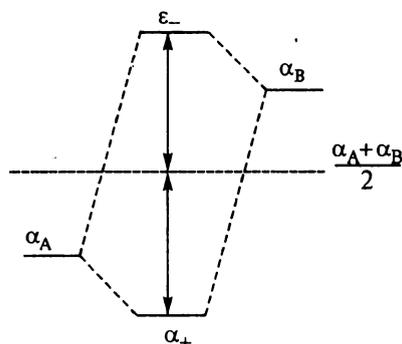


Рис. 9.16. Энергетические уровни МО гетероядерной двухатомной молекулы

Определим соотношение между орбитальными коэффициентами в разложении МО ЛКАО (9.2.4) в случае связывания (9.2.13). Для этого подставим (9.2.13) в систему уравнений (9.2.5), получим

$$c_A = \frac{\alpha_A - \alpha_B}{\beta} c_B. \quad (9.2.15)$$

При условии $|\alpha_A - \alpha_B| \gg \beta$ из (9.2.15) следует соотношение: $c_A \gg c_B$.

Тогда в предельном случае, с учетом нормировки ($c_A^2 + c_B^2 = 1$), получаем $c_A \sim 1$ и $c_B \sim 0$. Это означает, что электронная пара в молекуле АВ локализована на атоме А. Такой предельный случай соответствует образованию ионной связи.

В простом методе МО сохраняют традиционные представления о типах химических связей. В зависимости от соотношения между орбитальными коэффициентами:

- $c_A \approx c_B$ ковалентная неполярная связь;
- $c_A > c_B$ ковалентная полярная (с частично ионным характером) связь;
- $c_A \gg c_B$ ионная связь.

Энергетическая диаграмма для молекулы LiH. В гидриде лития LiH имеется четыре электрона. Следовательно, заняты электронами две молекулярные орбитали. Для них в табл. 9.3 приведены орбитальные энергии и коэффициенты, полученные в результате квантово-химического расчета.

Таблица 9.3

**Результаты квантово-химического расчета
молекулы LiH**

Энергии МО, а. е.	МО
$\epsilon_1 = -2,387$	$\varphi_1 = 0,994 \cdot 1s_{(Li)} + 0,024 \cdot 2s_{(Li)} - 0,006 \cdot 2p_{z(Li)} + 0,004 \cdot 1s_{(H)}$
$\epsilon_2 = -0,286$	$\varphi_2 = -0,158 \cdot 1s_{(Li)} + 0,446 \cdot 2s_{(Li)} + 0,346 \cdot 2p_{z(Li)} + 0,555 \cdot 1s_{(H)}$

Нижняя по энергии МО связана преимущественно с внутренней $1s$ -АО атома лития, $\varphi_1 \approx 1s_{(Li)}$. Следовательно, орбиталь φ_1 не является валентной (связывающей), это остовная орбиталь. Вторая орбиталь имеет заметно более высокую энергию и представляет собой линейную комбинацию $1s$ -АО атома водорода и $2s$ -АО атома лития. Заметный вклад вносит также $2p_z$ -АО атома лития. В связи с этим МО приближенно можно представить как линейную комбинацию трех АО:

$$\varphi_2 \approx 2s_{(Li)} + 1s_{(H)} + 2p_{z(Li)}. \quad (9.2.16)$$

На рис. 9.17 изображена схема перекрывания $2s$ - и $2p_z$ -АО атома лития с $1s$ -АО атома водорода, построенная в соответствии с (9.2.16).



Рис. 9.17. Схема перекрывания АО в молекуле LiH

Такое перекрывание представить себе уже сложнее. Действительно, по сравнению с классическими представлениями метод МО не дает простую образную картину химической связи. Однако «не наглядность» теории не является ее недостатком.

Если все же считать главными критериями теории образность и наглядность, то первое место должна получить следующая модель химической связи.



Если пренебречь эффектом перекрывания $1s_{(H)}$ - и $2p_{z(Li)}$ -АО, т.е. представить связывающую МО в виде

$$\varphi_2 \approx 2s_{(Li)} + 1s_{(H)}, \quad (9.2.17)$$

то образование связывающего уровня в молекуле LiH является результатом «расщепления» двух уровней $1s_{(H)}$ и $2s_{(Li)}$. Тогда можно построить энергетическую диаграмму МО (рис. 9.18).

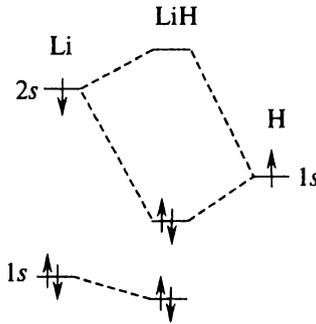


Рис. 9.18. Энергетическая диаграмма МО для молекулы LiH

Энергетическая диаграмма для молекулы HF. Рассмотрим структуру МО молекулы фторида водорода HF (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Результаты квантовохимического расчета молекулы HF

Энергии МО, а. е.	МО
$\epsilon_1 = -26,238$	$\varphi_1 = 0,997 \cdot 1s_{(F)} + 0,013 \cdot 2s_{(F)} + 0,002 \cdot 2p_{z(F)} - 0,004 \cdot 1s_{(H)}$
$\epsilon_2 = -1,484$	$\varphi_2 = -0,237 \cdot 1s_{(F)} + 0,941 \cdot 2s_{(F)} + 0,089 \cdot 2p_{z(F)} + 0,149 \cdot 1s_{(H)}$
$\epsilon_3 = -0,593$	$\varphi_3 = 0,075 \cdot 1s_{(F)} - 0,426 \cdot 2s_{(F)} + 0,705 \cdot 2p_{z(F)} + 0,521 \cdot 1s_{(H)}$
$\epsilon_4 = -0,473$	$\varphi_4 = 2p_{x(F)}$
$\epsilon_5 = -0,473$	$\varphi_5 = 2p_{y(F)}$

Нижняя по энергии орбиталь, как и в ранее рассмотренных примерах, является остовной орбиталью, $\varphi_1 \approx 1s_{(F)}$, она не принимает участия в образовании химической связи. Следующая за ней орбиталь также существенно связана только с атомом фтора, $\varphi_2 \approx 2s_{(F)}$. Значительное уча-

сти $1s_{(H)}$ -орбитали атома водорода совместно с $2p_{z(F)}$ -орбиталью атома фтора обнаруживается в орбитали φ_3 :

$$\varphi_3 \approx 2p_{z(F)} + 1s_{(H)}. \quad (9.2.18)$$

Таким образом, в простом методе МО химическую связь в молекуле HF можно представить как результат взаимодействия $2p_z$ -орбитали фтора и $1s$ -орбитали атома водорода. Две оставшиеся орбитали $\varphi_4 = 2p_{x(F)}$, $\varphi_5 = 2p_{y(F)}$ являются **несвязывающими орбиталями**. Они локализованы в области ядра атома фтора. Несвязывающей является также орбиталь $\varphi_2 \approx 2s_{(F)}$.

Электронная пара, которая занимает несвязывающую орбиталь, называется **неподеленной парой** электронов. Следовательно, атом фтора в молекуле HF имеет три неподеленные пары электронов.

Энергетическая диаграмма МО для молекулы HF представлена на рис. 9.19.

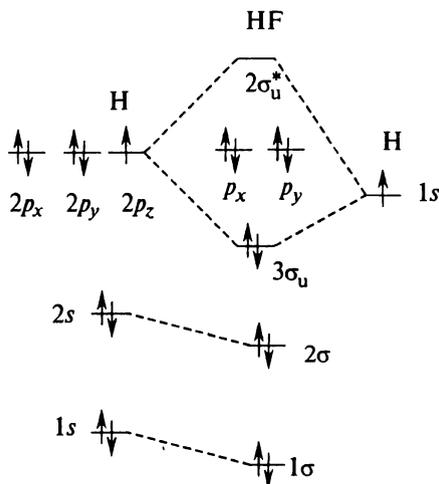


Рис. 9.19. Энергетическая диаграмма МО для молекулы HF

Таким образом, в зависимости от значений орбитальных коэффициентов различают орбитали четырех типов:

- связывающая орбиталь, скомбинированная из АО валентных электронов;
- разрыхляющая орбиталь, скомбинированная из АО валентных электронов;
- несвязывающая орбиталь, скомбинированная из АО валентных электронов одного из атомов;
- остовная орбиталь, скомбинированная из АО внутренних электронов.

§ 9.3. МЕТОД МО ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Применение простого метода МО к многоатомным молекулам не дает такой однозначной картины как в случае двухатомных молекул. Причина этого заключается в том, что молекулярные орбитали являются многоцент-

ровыми, т. е. каждая орбиталь содержит АО нескольких центров – атомов. МО ЛКАО в общем случае имеют *делокализованный* характер, так как они рассредоточены по всей молекуле. Однако химическая связь в классическом понимании – это *локальное свойство*, относящееся к двум связанным (соседним) атомам. С помощью специальных методик (*процедура локализации*) *делокализованные* МО некоторых молекул можно преобразовать к виду, в котором они окажутся локализованными на определенных связях (или фрагментах) молекулы. Соответствующие МО называются *локализованными* (ЛМО).

Процедура локализации основана на **критериях локализации**. Например, в качестве критерия максимальной локализации можно использовать требование минимального отталкивания всех электронных пар в молекуле. Действительно, локализованные МО занимают меньший объем в пространстве по сравнению с делокализованными, и, следовательно, взаимодействие двух электронов, занимающих одну и ту же ЛМО, максимально.

Построение локализованных МО для молекулы BeH_2 . Рассмотрим простейшую процедуру построения локализованных МО ЛКАО в молекуле BeH_2 . На рис. 9.20 изображен граф этой молекулы, вершины графа соответствуют атомам, ребра – связям, атомы водорода обозначены индексами *a* и *b*.

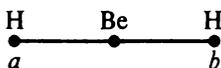


Рис. 9.20. Граф молекулы BeH_2

В табл. 9.5 представлены результаты квантово-химического расчета молекулы BeH_2 . Детали расчета будут обсуждены в главах 13 и 14. Как и в § 9.2 мы приводим результаты расчета для того, чтобы обосновать используемые в простом методе МО понятия.

Из табл. 9.5 следует, что нижняя по энергии орбиталь φ_1 молекулы BeH_2 является остовной, она связана в значительной мере с $1s$ -АО атома бериллия и не принимает участия в формировании химической связи, $\varphi_1 \approx 1s_{\text{Be}}$. Вторая и третья орбитали (φ_2 и φ_3) связаны с тремя атомами – двумя атомами водорода и атомом бериллия, а следовательно, являются делокализованными трехцентровыми орбиталями.

Таблица 9.5

Результаты квантово-химического расчета молекулы BeH_2

Энергии МО а. е.	МО
$\varepsilon_1 = -4,5879$	$\varphi_1 = -0,002(1s_{(\text{H}_a)} + 1s_{(\text{H}_b)}) + 0,995(1s_{\text{Be}}) + 0,002(2s_{\text{Be}})$
$\varepsilon_2 = -0,4676$	$\varphi_2 = 0,400(1s_{(\text{H}_a)} + 1s_{(\text{H}_b)}) - 0,210(1s_{\text{Be}}) + 0,538(2s_{\text{Be}})$
$\varepsilon_3 = -0,4342$	$\varphi_3 = 0,403(1s_{(\text{H}_a)} - 1s_{(\text{H}_b)}) + 0,503(2p_{z(\text{Be})})$

Обратите внимание, что энергии молекулярных орбиталей φ_2 и φ_3 практически одинаковы. Их можно назвать *квазивырожденными* (от латинского *quasi* – как будто). Это позволяет скомбинировать орбитали. В результате вместо делокализованных φ_2 и φ_3 получим две новые, локализованные (на связях) орбитали. Так, новую орбиталь σ_1 можно построить как сумму орбиталей φ_2 и φ_3 :

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3), \quad (9.3.1)$$

а орбиталь σ_2 как их разность

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3). \quad (9.3.2)$$

При таком построении σ_1 - и σ_2 -ЛМО оказываются ортогональными и нормированными (нормировку обеспечивает множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$). Конкретные выражения для орбиталей получим, когда подставим выражения для φ_2 и φ_3 (табл. 9.5) в формулы (9.3.1) и (9.3.2):

$$\sigma_1 = 0,568(1s_{(H_a)}) - 0,149(1s_{(Be)}) + 0,380(2s_{(Be)}) + 0,356(2p_{z(Be)}), \quad (9.3.3)$$

$$\sigma_2 = 0,568(1s_{(H_a)}) - 0,149(1s_{(Be)}) + 0,380(2s_{(Be)}) - 0,356(2p_{z(Be)}). \quad (9.3.4)$$

Орбиталь σ_1 связана только с одним атомом водорода H_a , а орбиталь σ_2 – с атомом H_b . Первая ЛМО локализована на связи $H_a - Be$, а вторая – на связи $Be - H_b$.

Вкладом $1s_{Be}$ -АО атома бериллия в (9.3.3) и (9.3.4) можно пренебречь. Тогда атом бериллия участвует в ЛМО σ_1 и σ_2 посредством $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей, вклад которых оказывается примерно одинаковым (табл. 9.5). Схема перекрывания АО, приводящего к образованию ЛМО σ_1 и σ_2 , изображена на рис. 9.21.



Рис. 9.21. ЛМО молекулы BeH_2

Гибридные орбитали. В выражения для ЛМО (9.3.3) и (9.3.4) $2s$ - и $2p_z$ -орбитали атома бериллия входят примерно с одинаковым вкладом. Линейная комбинация атомных орбиталей одного и того же атома называется **гибридной орбиталью** (ГО). Обратите внимание на различие: МО – линейная комбинация АО разных атомов (атомов бериллия и водорода), а ГО – линейная комбинация АО одного атома (атома бериллия).

При ***sp*-типе гибридизации** гибридная орбиталь является комбинацией $2s$ - и $2p_z$ -атомных орбиталей одного и того же атома. При этом образуются две гибридные орбитали, которые направлены под углом 180° по отношению друг к другу. Такие гибридные орбитали называются **диагональными**, их обозначают di_1 и di_2 , а с учетом нормировочного множителя записывают в виде:

$$\begin{aligned}
 di_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(2s) + (2p_z)] \\
 di_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(2s) - (2p_z)].
 \end{aligned}
 \tag{9.3.5}$$

При sp^2 -типе гибридизации гибридная орбиталь образуется при комбинировании трех АО: $2s$, $2p_z$ и $2p_y$. Это приводит к трем гибридным орбиталям, которые направлены под углом 120° по отношению друг к другу. Их называются **тригональными**, обозначают tr_1 , tr_2 , и tr_3 и с учетом нормировочного множителя записывают в виде:

$$\begin{aligned}
 tr_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(2s) + \sqrt{2}(2p_z)] \\
 tr_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(2s) - \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_z) + \frac{\sqrt{6}}{2}(2p_y)\right] \\
 tr_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(2s) - \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_z) - \frac{\sqrt{6}}{2}(2p_y)\right].
 \end{aligned}
 \tag{9.3.6}$$

При sp^3 -типе гибридизации гибридная орбиталь – линейная комбинация четырех АО: $2s$, $2p_z$, $2p_y$ и $2p_x$. В этом случае четыре гибридные орбитали направлены под углом $109^\circ 28'$. **Тетраэдрические орбитали** обозначают te_1 , te_2 , te_3 и te_4 , с учетом нормировочного множителя они имеют вид:

$$\begin{aligned}
 te_1 &= \frac{1}{2}[(2s) + (2p_z) + (2p_y) + (2p_x)] \\
 te_2 &= \frac{1}{2}[(2s) + (2p_z) - (2p_y) - (2p_x)] \\
 te_3 &= \frac{1}{2}[(2s) - (2p_z) + (2p_y) - (2p_x)] \\
 te_4 &= \frac{1}{2}[(2s) - (2p_z) - (2p_y) + (2p_x)].
 \end{aligned}
 \tag{9.3.7}$$

На рис. 9.22 изображены схемы образования гибридных орбиталей.

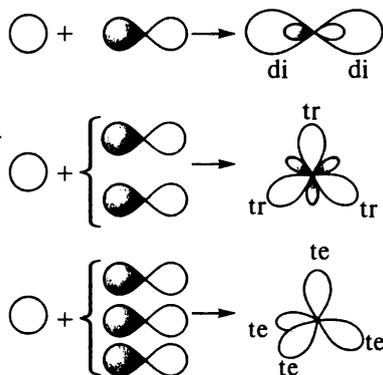


Рис. 9.22. Схемы образования гибридных орбиталей

Концепция гибридизации, разработана Л. Полингом. Она предполагает, что образование химической связи в рассматриваемом примере BeH_2 возможно при перекрывании гибридных орбиталей атома бериллия с орбиталями атомов водорода. При этом связь приобретает локализованный характер. Если связь осуществляется между двумя атомами (центрами) посредством одной электронной пары, она называется *двухцентровой двух-электронной* связью. В молекуле BeH_2 имеются две такие связи.

Простой метод МО для молекулы BA_2 . Предположим, что МО в молекуле BA_2 формируется как линейная комбинация трех АО (в отличие от рассмотренного примера BeH_2 , здесь каждый атом поставляет в МО одну орбиталь):

$$|\varphi\rangle = c_{A_1} |\chi_{A_1}\rangle + c_B |\chi_B\rangle + c_{A_2} |\chi_{A_2}\rangle. \quad (9.3.8)$$

На рис. 9.23 указаны обозначения атомов и их орбиталей. Атомные орбитали атомов А обозначены $|\chi_{A_1}\rangle$ и $|\chi_{A_2}\rangle$, а кулоновские и резонансный интегралы определены обычным способом (ср. с 9.2.7):

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \langle \chi_A | \hat{h} | \chi_A \rangle \\ \alpha_B &= \langle \chi_B | \hat{h} | \chi_B \rangle \\ \beta &= \langle \chi_A | \hat{h} | \chi_B \rangle. \end{aligned} \quad (9.3.9)$$

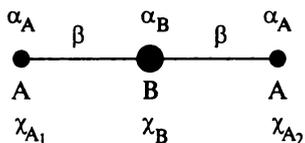


Рис. 9.23. Граф молекулы BA_2

Составим систему линейных уравнений для нахождения орбитальных коэффициентов (ср. с 9.2.8):

$$\begin{cases} (\alpha_A - \varepsilon)c_{A_1} + \beta c_B = 0 \\ \beta c_{A_1} + (\alpha_B - \varepsilon)c_B + \beta c_{A_2} = 0 \\ \beta c_B + (\alpha_A - \varepsilon)c_{A_2} = 0. \end{cases} \quad (9.3.10)$$

Орбитальные энергии определим из условия равенства нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_B - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_A - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.3.11)$$

Из условия (9.3.11) следует кубическое уравнение

$$(\alpha_A - \varepsilon) \{(\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_B - \varepsilon) - 2\beta^2\} = 0. \quad (9.3.12)$$

Уравнение (9.3.12) имеет три решения (три уровня энергии), которые нумеруют в порядке возрастания:

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} - \Delta, \quad (9.3.13)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha_A, \quad (9.3.14)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \Delta, \quad (9.3.15)$$

где

$$\Delta = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 8\beta^2}. \quad (9.3.16)$$

Графическое представление трехуровневой системы приведено на рис. 9.24.

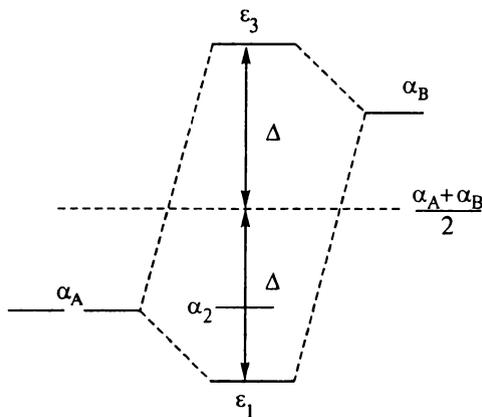


Рис. 9.24. Энергетическая диаграмма трехуровневой системы

Из рис. 9.24 следует принципиально новый результат. В трехуровневой системе появился уровень ε_2 , энергия которого совпадает с кулоновским интегралом. Он соответствует **групповой орбитали**. Такая орбиталь представляет собой линейную комбинацию атомных орбиталей двух атомов А, между которыми нет химической связи, и, следовательно, ее образование не сопровождается изменениями энергии. С учетом нормировочного множителя групповая орбиталь трехуровневой системы имеет вид:

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{A_1}\rangle - |\chi_{A_2}\rangle). \quad (9.3.17)$$

В простом методе МО групповые орбитали называют часто несвязывающими. Обратите внимание на отличие. Несвязывающая орбиталь в двухатомных молекулах локализована в области одного из ядер и ее занимает неподеленная пара электронов (можно сказать, что это орбитали неподеленных пар). А в случае трехуровневой системы несвязывающая орбиталь делокализована на двух атомах, между которыми нет связи (в общем случае она может быть делокализована на нескольких атомах). Поскольку в этом случае орбиталь центрального атома В не участвует в перекрывании, формально она является несвязывающей.

Уровни с энергией ϵ_1 и ϵ_3 представляют собой результат «расщепления» относительно средней линии: $\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}$ (рис. 9.24). Они соответствуют связывающей и разрыхляющей МО.

Энергетическая диаграмма МО для молекулы B_2H_6 . Трехуровневая система возникает при рассмотрении особой, мостиковой связи в молекуле диборана B_2H_6 (рис. 9.25).

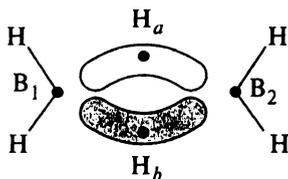


Рис. 9.25. МО в молекуле B_2H_6

В соответствии с концепцией гибридизации гибридные орбитали атомов могут участвовать в образовании химической связи. Построим МО ЛКАО фрагмента молекулы $B_{(1)} - H_{(a)} - B_{(2)}$ в виде:

$$|\varphi\rangle = c_{B_{(1)}} |tr_{B_{(1)}}\rangle + c_{H_{(a)}} |1s_{H_{(a)}}\rangle + c_{B_{(2)}} |tr_{B_{(2)}}\rangle, \quad (9.3.18)$$

где $|tr_{B_{(1)}}\rangle$ и $|tr_{B_{(2)}}\rangle$ – тригональные (ГО) атомов бора $B_{(1)}$ и $B_{(2)}$. Следует отметить, что в качестве базисных функций могут выступать не только атомные орбитали, но и гибридные орбитали, а также другие функции.

Особенность рассматриваемой задачи состоит в том, что первый атом бора $B_{(1)}$ дает для образования связи ГО $|tr_{B_{(1)}}\rangle$ с одним электроном, в то время как второй атом $B_{(2)}$ поставляет только вакантную ГО $|tr_{B_{(2)}}\rangle$ (рис. 9.26), т.е. атом $B_{(2)}$ не дает электрон для образования связи. Орбиталь $|1s_{H_{(a)}}\rangle$ атома водорода участвует в связи одним электроном.

Энергетическая диаграмма МО для фрагмента молекулы диборана $B_{(1)} - H_{(a)} - B_{(2)}$ представлена на рис. 9.26.

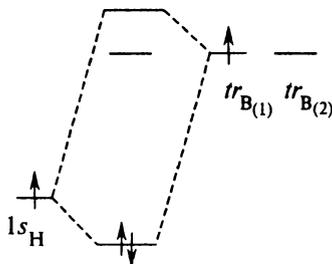


Рис. 9.26. Энергетическая диаграмма МО для фрагмента $B_{(1)} - H_{(a)} - B_{(2)}$

Как и в случае рассмотренной выше модельной задачи, система является трехуровневой, здесь образуются три орбитали – связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Из них только одна – связывающая орбиталь – заполнена электронами. Очевидно, что химическая связь в таком фрагменте образуется, поскольку связывание сопровождается понижением энергии. Однако это особая связь, ее называют трехцентровой (связываются сразу три центра) и двухэлектронной (связь осуществляется двумя электронами). Она имеет делокализованный характер, причем это редко встречающийся пример σ -делокализованной связи.

Аналогичным образом рассматривают образование связи в фрагменте $B_{(1)} - H_{(b)} - B_{(2)}$. В этом случае атом $B_{(2)}$ дает для образования связи ГО

$\left| tr_{B_{(2)}} \right\rangle$ с одним электроном, а атом $B_{(1)}$ поставляет вакантную ГО $\left| tr_{B_{(1)}} \right\rangle$.

Остальные связи в молекуле B_2H_6 (рис. 9.25), кроме рассмотренных фрагментов, являются двухцентровыми двухэлектронными.

Другим примером трехуровневой системы является молекула фторида ксенона XeF_2 . Здесь МО строят в виде линейной комбинации трех АО: $5p_z$ -орбитали атома ксенона, заполненной двумя электронами, и двух $2p_z$ -орбиталей атомов фтора, на каждой из которых находится по одному электрону. Следовательно, общее число электронов в системе равно четырем. Энергетическая диаграмма МО для молекулы XeF_2 имеет типичный для трехуровневой системы вид (рис. 9.24). Но в этом случае заполненными электронами окажутся две орбитали с энергиями ϵ_1 и ϵ_2 . Такую связь называют трехцентровой четырехэлектронной.

Таким образом, метод МО расширил традиционное понимание химической связи.

§ 9.4. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Как известно, задача *теоретической стереохимии* состоит в предсказании геометрической формы молекулярной системы. В настоящее время все сведения о *молекулярной структуре* (длинах связей, валентных и межплоскостных углах) можно получить с помощью квантово-химических расчетов, проводя вычисления с полным варьированием всех перечисленных *геометрических параметров* (см. главы 13 и 14). Для N -атомной молекулы число таких параметров равно числу независимых внутренних координат, т.е. $(3N - 6)$. Молекулярной структуре отвечает минимальное значение полной энергии молекулы как функции $(3N - 6)$ переменных. В качестве переменных выступают длины связей и углы (их обычно называют *естественными координатами*). Расчеты с большим числом переменных весьма сложны и трудоемки, однако в настоящее время они доступны и предсказание геометрических параметров проводят достаточно точно.

Несмотря на значительные успехи вычислительной квантовой химии, качественные подходы к предсказанию геометрической формы молекул широко распространены, поскольку они позволяют осознать геометрические принципы формирования структуры молекул. Среди таких подходов, пожалуй, самый распространенный – **метод отгалкивания электронных пар валентной оболочки**. Основные идеи метода сформулированы Н. Сидж-

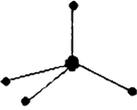
вигом и Х. Пауэллом, а затем развиты в работах Р. Гиллеспи и Р. Найхолма. В настоящее время его называют **методом Гиллеспи**.

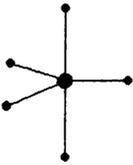
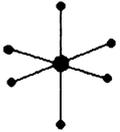
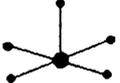
Вот как характеризовал метод Р. Гиллеспи: «...пространственная направленность ковалентных связей, образованных атомом, в основном зависит от расположения электронных пар на валентной оболочке атома, что, в свою очередь, определяется принципом Паули. Следует признать, что эти правила достаточно эмпиричны, однако они имеют квантово-механическое обоснование, заключающееся в принципе Паули, и составляют простую и надежную основу для понимания и предсказания геометрии молекул».

В табл. 9.6 приведены примеры молекул и ионов с различным геометрическим строением, а также указаны их точечные группы симметрии (см. главу 12).

Таблица 9.6

Геометрическая форма молекулярных систем

Молекула	Геометрическая форма	Условное изображение	Точечная группа симметрии
BeF ₂ , HgCl ₂ , CO ₂	Линейная		D _{∞h}
BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , COCl ₂	Плоская треугольная		D _{3h} C _{2v}
SnCl ₂ , SO ₂ , O ₃	V-образная или изогнутая		C _{2v}
CH ₄ , CCl ₄ , SiF ₄ , NH ₄ ⁺ , BF ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , POCl ₃	Тетраэдрическая		T _d C _{3v}
NH ₃ , PF ₃ , AsCl ₃ , H ₃ O ⁺	Треугольно- пирамидальная		C _{3v}

H_2O , H_2S , SF_2	V-образная или изогнутая		C_{2v}
PF_5	Треугольно- бипирамидальная		D_{3h}
SF_4	Бисфеноидная		-
ClF_3	T-образная		C_{2v}
XeF_2	Линейная		$\text{D}_{\infty h}$
SF_6 , PF_6^- , IF_6^-	Октаэдрическая		O_h
IF_5 , TeF_5^-	Квадратно- пирамидальная		C_{4v}
ICl_4^-	Плоско-квадратная		D_{4h}

Первоначально метод был разработан для молекул без кратных связей, однако небольшая модификация позволила использовать его для соединений с кратными связями. В основе метода Гиллеспи лежат представления о локализованных МО, занятых *связывающей электронной парой*.

Рассмотрим молекулярные системы с общей формулой VA_nE_m , где В – центральный атом, А – присоединенный атом, Е – символ неподеленной пары атома В, а нижние индексы n и m – количество соответственно присоединенных атомов и неподеленных пар. Сумму чисел $(n + m)$ называют *стерическим числом*. Предположим, что в молекулах типа VA_nE_m все связи одинарные, кратных связей нет.

Основные положения метода Гиллеспи

- Центральный атом В образует единую валентную оболочку, на которую поступают *все* его валентные электроны и только те электроны присоединенных атомов А, которые участвуют в образовании химической связи, т.е. только их *неспаренные электроны*.

Известно, что средние расстояния от s -, p - и d -электронов до ядра различаются. Однако в методе Гиллеспи все валентные электроны располагаются на одной и той же валентной оболочке, и, следовательно, для них предполагается одинаковое расстояние до ядра. Такое предположение о *единой валентной оболочке* для всех электронов в молекуле оказалось вполне приемлемым.

- В соответствии с принципом Паули электроны на валентной оболочке образуют электронные пары, которые располагаются в пространстве так, чтобы их взаимное отталкивание было минимальным, а следовательно, расстояние между ними было максимальным.

Если предположить, что валентная оболочка имеет форму сферы, то две электронные пары располагаются на концах диаметра, три – в вершинах правильного треугольника и т.д. Определенное взаимное расположение электронных пар на валентной оболочке в зависимости от стерического числа центрального атома В приводит к определенной *геометрической конфигурации электронных пар* (табл. 9.7).

Таблица 9.7

Геометрическая конфигурация электронных пар на валентной оболочке

СЧ	Геометрическая конфигурация электронных пар
2	Линейная
3	Плоская треугольная
4	Тетраэдрическая
5	Треугольно-бипирамидальная
6	Октаэдрическая

Важно отметить, что под *геометрической формой* понимают *взаимное расположение атомов* в молекуле, в то время как для каждого стерического

числа известна геометрическая конфигурация электронных пар на валентной оболочке (табл. 9.7). Если у центрального атома нет неподеленных пар, то геометрическая конфигурация электронных пар на валентной оболочке совпадает с геометрической формой молекулы (табл. 9.8). Если же у центрального атома есть неподеленные пары, геометрическая форма молекулы отличается от геометрической конфигурации электронных пар. Чтобы предсказать геометрию в таких случаях, нужно исключить из рассмотрения положения, занятые неподеленными парами электронов. Тогда геометрическая конфигурация *связывающих электронных пар* определит геометрию молекулы или иона (табл. 9.8).

Неподеленные пары электронов оказывают влияние на геометрические параметры молекулы (табл. 9.8). Согласно квантово-химическим расчетам неподеленная пара занимает в пространстве больший объем, чем связывающая пара электронов. При этом неподеленные пары электронов находятся ближе к центральному атому, чем связывающие, и поэтому сильнее их отталкивают.

- Взаимное отталкивание двух неподеленных пар на валентной оболочке больше, чем отталкивание неподеленной пары и связывающей пары электронов. Отталкивание неподеленной пары и связывающей пары электронов больше, чем взаимное отталкивание двух связывающих пар.

В случае, когда стериическое число равно 5, электронные пары, окружающие центральный атом, должны быть направлены к вершине правильной треугольной бипирамиды. В ней различают три *экваториальных положения* (вершины треугольного основания) и два *аксиальных положения* (две вершины бипирамиды).

- В случае треугольно-бипирамидальной конфигурации электронных пар неподеленные пары в первую очередь занимают экваториальные положения.

В табл. 9.8 показано, как определяется стериическое число центрального атома в молекулах без кратных связей. Обратите внимание, как изменяется геометрическая форма при наличии неподеленных пар.

Таблица 9.8

**Стериическое число для молекул без кратных связей
и их геометрическая форма**

Молекула	Число валентных электронов	Число электронных пар	Число неподеленных пар	Стериическое число, СЧ	Геометрическая форма молекулы
BeCl_2	$2 + 1 \cdot 2 = 4$	$4/2 = 2$	0	$2 + 0 = 2$	Линейная
BF_3	$3 + 1 \cdot 3 = 6$	$6/2 = 3$	0	$3 + 0 = 3$	Плоская треугольная
SnCl_2	$4 + 1 \cdot 2 = 6$	$6/2 = 3$	1	$2 + 1 = 3$	Изогнутая
CH_4	$4 + 1 \cdot 4 = 8$	$8/2 = 4$	0	$4 + 0 = 4$	Тетраэдрическая

Молекула	Число валентных электронов	Число электронных пар	Число неподеленных пар	Стерическое число, СЧ	Геометрическая форма молекулы
NH ₃	$5 + 1 \cdot 3 = 8$	$8/2 = 4$	1	$3 + 1 = 4$	Треугольно-пирамидальная
H ₂ O	$6 + 1 \cdot 2 = 8$	$8/2 = 4$	2	$2 + 2 = 4$	Изогнутая
PF ₅	$5 + 1 \cdot 5 = 10$	$10/2 = 5$	0	$5 + 0 = 5$	Треугольно-бипирамидальная
SF ₄	$6 + 1 \cdot 4 = 10$	$10/2 = 5$	1	$4 + 1 = 5$	Бисфеноидная
ClF ₃	$7 + 1 \cdot 3 = 10$	$10/2 = 5$	2	$3 + 2 = 5$	T-образная
XeF ₂	$8 + 1 \cdot 2 = 10$	$10/2 = 5$	3	$2 + 3 = 5$	Линейная
SF ₆	$6 + 1 \cdot 6 = 12$	$12/2 = 6$	0	$6 + 0 = 6$	Октаэдрическая
ICl ₅	$7 + 1 \cdot 5 = 12$	$12/2 = 6$	1	$5 + 1 = 6$	Квадратно-пирамидальная
ICl ₄	$7 + 1 \cdot 4 + 1 = 12$	$12/2 = 6$	2	$4 + 2 = 6$	Квадратная

Как следует из рассмотренных примеров, в случае молекул без кратных связей число электронных пар на валентной оболочке совпадает со стерическим числом центрального атома (табл. 9.8). Для молекул с кратными связями такого совпадения нет и геометрическая форма предсказывается только по стерическому числу. Общее число электронных пар на валентной оболочке в этом случае можно не рассчитывать (табл. 9.9).

Таблица 9.9

**Стерическое число для молекул без кратных связей
и их геометрическая форма**

Молекула	Число присоединенных атомов	Число неподеленных пар	Стерическое число	Геометрическая форма молекулы
CO ₂	2	0	$2 + 0 = 2$	Линейная
SO ₃	3	0	$3 + 0 = 3$	Плоская треугольная
SO ₂	2	1	$2 + 1 = 3$	Изогнутая
CO ₃ ²⁻	3	0	$3 + 0 = 3$	Плоская треугольная
SO ₄ ²⁻	4	0	$4 + 0 = 4$	Тетраэдрическая

БИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Гайтлер Вальтер Генрих (1904—1981). Физик и химик-теоретик. Работал в области квантовой механики и электродинамики, физики космических лучей, теории ядерных сил, мезонной физики. В 1927 г. совместно с Ф. Лондоном разработал квантово-механический метод расчета энергии связи в молекуле водорода (метод Гайтлера—Лондона), который положил начало квантовой химии.

Полинг (Паулинг) Лайнус К. (1901—1994). Американский физик и химик. Работы посвящены изучению строения молекул и природы химической связи. Первые исследования относятся к кристаллографии, за них он первым получил премию И. Ленгмюра. Наряду с американским физико-химиком Слейтером, разработал метод валентных связей (1931—1934), создал теорию резонанса (1931—1933). В 1932 г. дал количественное определение электроотрицательности и предложил шкалу электроотрицательностей. В 1933 г. предсказал существование соединений ксенона. Занимался вопросами биохимии. В 1954 г. — Нобелевская премия по химии, в 1962 г. — Нобелевская премия мира.

Малликен Роберт С. (1896—1986). Американский физикохимик, один из создателей метода МО, автор основополагающих работ по теории симметрии молекул и молекулярных спектров. В 1932 г. ввел в науку термин МО, в 1932—1935 распространил этот метод на многоатомные молекулы, использовал теорию симметрии для классификации МО. Изучал абсолютные интенсивности молекулярных спектров. При его участии создано несколько поколений машинных программ, с помощью которых были проведены неэмпирические расчеты молекул. Нобелевская премия по химии (1966).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Поясните смысл понятия *молекулярная орбиталь*. Каков физический смысл она имеет?
2. Как классифицируют МО двухатомных молекул по симметрии?
3. Перечислите типы МО, укажите их свойства.
4. Сформулируйте основные положения метода МО.
5. Какую интерпретацию в методе МО имеют орбитальные коэффициенты? Почему в простой теории для двухатомных молекул МО строится как линейная комбинация двух орбиталей различных атомов?
6. Какую интерпретацию имеет интеграл перекрывания?
7. Запишите выражения для МО молекулярного иона водорода H_2^+ и вычислите соответствующие орбитальные коэффициенты, если интеграл перекрывания равен: а) $S = 0$; б) $S = 0,25$.
8. В рамках вариационного метода получите основные уравнения метода МО: а) без учета интеграла перекрывания; б) с учетом интеграла перекрывания.
9. В рамках вариационного метода определите орбитальные энергии и орбитальные коэффициенты для молекулярного иона водорода H_2^+ : а) без учета интеграла перекрывания; б) с учетом интеграла перекрывания.

10. Постройте энергетическую диаграмму МО для иона N_2^+ : а) без учета интеграла перекрывания; б) с учетом интеграла перекрывания. Покажите, что если интеграл перекрывания отличен от нуля, дестабилизация разрыхляющей МО превышает стабилизацию связывающей.
11. Постройте энергетические диаграммы МО для гомоядерных молекул A_2 , где А – элементы второго периода. В какой из молекул: N_2 , O_2 , F_2 порядок связи наибольший? Какая из них парамагнитна?
12. Используя данные следующей таблицы, объясните изменения длин и энергий связей.

Частица	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
CO	0,113	1076
N_2	0,110	945
N_2^+	0,112	841
N_2^-	0,119	765
O_2^+	0,112	644
NO	0,115	631

Как изменяются длина и энергия связи: а) в частицах NO^+ и NO^- по сравнению с NO ? б) в частицах CO^+ и CO^- по сравнению с CO ?

13. Приведите примеры изоэлектронных молекул и ионов, построенных из атомов химических элементов, расположенных во втором периоде. Объясните, почему изоэлектронные молекулы имеют близкие значения энергий связи.
14. Перечислите типы гибридизации, приведите примеры. Какие гибридные орбитали называют тетрагональными, тригональными и диагональными?
15. Постройте делокализованные МО для молекулы BeH_2 . Как можно перейти к орбиталям, локализованным на связях $Be-H$?
16. Постройте МО для молекулы XeF_2 в валентном базисе ($5p_z$ для Xe и $2p_z$ для F). Укажите тип МО и построьте для них энергетическую диаграмму.
17. Как классифицируют связи? В рамках метода МО обсудите характер связей в молекулах: BeH_2 , XeF_2 , ClF_3 , B_2H_6 .
18. Сравните геометрическое строение следующих молекул: а) BeF_2 и $SnCl_2$; б) BF_3 и NH_3 ; в) CH_4 и SF_6 .
19. Предскажите геометрическую форму следующих молекул: PF_5 , SF_4 , ClF_3 , XeF_2 . Какие особенности имеют МО этих молекул?
20. Прочитайте высказывание Ч. Коулсона, приведенное в § 9.2. Объясните, почему энергия диссоциации в молекуле F_2 имеет наименьшее значение в ряду двухатомных молекул, построенных из элементов второго периода (табл. 9.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. — М.: Высш. шк., 1979.
2. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. — М.: Высш. шк., 1977.
3. Коттон Ф. А., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1. — М.: Мир, 1968.
4. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. — Киев: Вища шк., 1975.
5. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. — М.: Мир, 1980.
6. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Т. 1. — М.: Мир, 2002.
7. Гиллести Р. Геометрия молекул. — М.: Мир, 1975.
8. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965.
9. Эткинс П. Физическая химия. Т. 1. — М.: Мир, 1980.
10. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций. — М.: Мир, 1977.
11. Грей Г. Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967.
12. Семенов С. Г., Дмитриев И. С. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. — М.: Атомиздат, 1980.
13. Слета Л. А. Химия: Справочник. — Харьков: Фолио; Ростов н/Д: Феникс, 2000.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ХЮККЕЛЯ

Химики-органики изучают структуру молекул с разных точек зрения — как в связи с получением соединений с заданными свойствами, так и в связи с исследованиями их физических свойств. Занимаясь синтезом и анализом веществ, они все чаще используют квантово-химические представления. Конечно, детали расчетов структуры молекул не представляют большого интереса для экспериментаторов. Однако фундаментальные квантово-химические идеи и результаты, полученные для отдельных систем, очень полезны в повседневной работе. В настоящей главе эти идеи и результаты продемонстрированы в рамках самого простого метода квантовой химии — полуэмпирического метода молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ).

Метод был предложен Эрихом Хюккелем в 1931 году. С тех пор прошло немало лет и теперь уже ясно, что методу МОХ принадлежала важнейшая роль в период, предшествовавший появлению и широкому использованию химиками компьютеров. Значительный вклад в развитие метода внесли Дж. Леннард-Джонс, Ч. Коулсон, Х. Лонге-Хиггинс и многие другие исследователи. Они преобразовали метод МОХ в математически строгую π -электронную теорию сопряженных углеводородов.

В настоящее время существуют две крайние оценки теории Хюккеля. Согласно первой, в связи с интенсивным развитием вычислительной техники необходимость в методе МОХ постепенно отпадает. Согласно второй, метод МОХ в дальнейшем будет использоваться так же успешно для качественного описания свойств сопряженных систем.

Несмотря на такую неоднозначность оценок, теория Хюккеля имеет важное методологическое значение. Она позволяет в простых терминах («на пальцах») описать сложнейшую электронную структуру широкого класса органических соединений. Важнейшие понятия современной органической химии такие, как ароматичность, реакционная способность, σ - и π -комплексы, ориентирующее влияние заместителей, и многие другие концептуально связаны с теорией Хюккеля. На наш взгляд, современный химик-органик мыслит категориями хюккелевской теории. Безусловно, на смену методу Хюккеля приходят мощные расчетные методы современной квантовой химии. Но хюккелевская теория как система понятий не утратила в настоящее время своего значения.

Содержание

§ 10.1. Основные приближения и вычислительная схема метода МОХ

π -Электронное приближение. Кулоновский и резонансный интегралы. Пренебрежение интегралом перекрывания. Уравнения для нахождения

орбитальных коэффициентов. Хюккелевский детерминант. Энергетические диаграммы. Примеры хюккелевских расчетов.

§ 10.2. Молекулярные диаграммы для сопряженных систем

Формулы Коулсона для электронной плотности и порядка связи. Индекс свободной валентности. Молекулярные диаграммы. Корреляционная кривая зависимости длины от порядка связи. Примеры молекулярных диаграмм.

§ 10.3. Электронная структура сопряженных углеводородов

Альтернантные и неальтернантные углеводороды. Теоремы парности. Электронное строение аннуленов. Энергия делокализации. Правило ароматичности. Электронное строение полициклических углеводородов. Электронное строение радикалов. Правило Овчинникова. Спиновая плотность.

§ 10.4. Теория реакционной способности органических соединений

Структурные и энергетические индексы реакционной способности. Метод Коулсона и Лонге-Хиггинса. Коулсоновские поляризуемости: самополяризуемость атома, атом-атомная поляризуемость, поляризуемость связи. Метод локализаций Уэланда. Энергия локализации атома. Теория граничных электронов Фукуи. Примеры предсказания реакционной способности соединений.

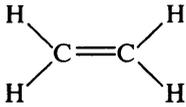
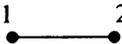
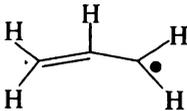
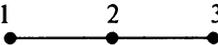
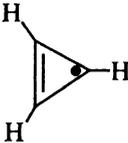
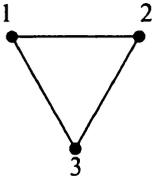
Вопросы и задачи

§ 10.1. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СХЕМА МЕТОДА МОХ

Хюккелевские расчеты электронной структуры молекул сопряженных соединений проводят в так называемом π -электронном приближении. Как известно, σ - и π -орбитали распределены в различных областях пространства и обладают разными свойствами симметрии (см. § 9.2). Так, σ -МО лежит в плоскости молекулы и симметрична относительно поворота на 180° вокруг межъядерной оси, а π -орбиталь распространена вне молекулярной плоскости и антисимметрична относительно такого поворота. В связи с различными свойствами симметрии соответствующих МО π -электроны можно рассматривать независимо от σ -электронов. Согласно такому предположению, σ -связи образуют более или менее жесткий *остов*, в котором и движутся π -электроны. На самом деле между σ - и π -электронами существует определенное взаимодействие, пренебрежение которым в некоторых случаях приводит к заметным ошибкам.

Поскольку в методе МОХ σ -связи не рассматриваются, вместо структурных формул изображают соответствующие им молекулярные графы. Примеры линейных графов приведены в табл. 5.1 (см. § 5.3). Вершины графа (1, 2, 3, ..., N) соответствуют атомам углерода, а ребра — углерод-углеродным связям. Так как связь С-Н является σ -связью, атомы водорода не изображают на графе и не принимают во внимание при расчетах. Точкой на структурных формулах указывают неспаренный электрон.

Структурные формулы, молекулярные графы и топологические матрицы

Структурная формула	Молекулярный граф	Топологическая матрица
 <p>Молекула этилена</p>		$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
 <p>Радикал аллил</p>		$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
 <p>Радикал циклопропенил</p>		$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

Информацию о связях между атомами углерода передает также **топологическая матрица** T . Она представляет собой симметричную матрицу N -го порядка, элементы которой равны 1, если атомы связаны друг с другом, и равны 0 в противном случае. Топологическая матрица T состоит только из 1 и 0 (табл. 10.1). Нумерация вершин графа (атомов) соответствует нумерации строк и столбцов топологической матрицы.

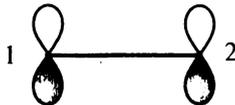
Информация, содержащаяся в топологической матрице, эквивалентна сведениям, которые несет в себе структурная формула молекулы. А дальнейшая математическая «переработка» этой информации позволяет получить распределение электронного заряда, порядки связей, свободные валентности. С помощью этих понятий в квантовой химии описывают электронное строение (или **электронную структуру**) молекул (см. §10.2).

Вычислительная схема МОХ. Хюккелевские молекулярные орбитали являются собственными функциями $|\varphi_k\rangle$ одноэлектронного гамильтониана \hat{h} (см. § 8.1). Их находят, решая вариационным методом одноэлектронное уравнение (задача на собственные значения):

$$\hat{h}|\varphi_k\rangle = \varepsilon_k|\varphi_k\rangle, \quad (10.1.1.)$$

где ε_k — орбитальная энергия.

Каждая МОХ записывается в виде линейной комбинации $2p_z$ -АО (ось z перпендикулярна плоскости, в которой лежит молекула). При этом каждый атом углерода поставляет одну $2p_z$ -АО для образования МО и один p -электрон в общую π -систему. В связи с этим нумерация атомов углерода и их орбиталей совпадает. Например, в качестве базисных функций для этилена выбирают орбитали $(2p_z)_1 = \chi_1$ и $(2p_z)_2 = \chi_2$:



Тогда МОХ для молекулы этилена записывается в виде

$$\varphi = c_1(2p_z)_1 + c_2(2p_z)_2, \quad (10.1.2)$$

а с учетом введенных обозначений для $2p_z$ -АО

$$|\varphi\rangle = c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle. \quad (10.1.3)$$

В общем случае $|\varphi_k\rangle$ записывается в виде линейной комбинации N атомных орбиталей $|\chi_\mu\rangle$:

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu k} |\chi_\mu\rangle, \quad (10.1.4.)$$

где суммирование проводится по всем атомам μ системы. Орбитальный коэффициент $c_{\mu k}$ определяет вклад атомной орбитали с номером μ в молекулярную орбиталь с номером k . При этом атомные орбитали $|\chi_\mu\rangle$ предполагаются ортонормированными:

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}, \quad (10.1.5)$$

где $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера.

Полная волновая функция π -электронов записывается в виде произведения одноэлектронных волновых функций $|\varphi_k\rangle$ (молекулярных орбиталей):

$$|\Phi\rangle = \prod_{k=1}^{N/2} \varphi_k = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{N/2}\rangle, \quad (10.1.6)$$

где N — общее число π -электронов в системе. Тогда $N/2$ — число занятых электронами орбиталей (свободные орбитали в произведении (10.1.6) не включают). При этом полная энергия π -электронов равна

$$E = \sum_{k=1}^N n_k \varepsilon_k, \quad (10.1.7)$$

где ε_k — орбитальная энергия, а n_k — число заполнения электронами орбитали с номером k , которое принимает следующие значения:

- 2 (полностью заполненная орбиталь);
- 1 (наполовину заполненная орбиталь);
- 0 (свободная орбиталь).

В выражении для полной π -электронной энергии (10.1.7) отсутствуют слагаемые, отвечающие за межэлектронное отталкивание (ср. с 8.3.44). Это существенный недостаток метода МОХ. Несмотря на это, он широко применяется в органической химии. Метод МОХ с осторожностью следует использовать для расчета энергетических характеристик молекул. В то же время электронное строение органических молекул (на качественном уровне) метод МОХ описывает вполне удовлетворительно. В этом особенность квантовой химии – любой вычислительный метод имеет свою сферу применения.

Автор метода Эрих Хюккель – физик, который активно работал в области квантовой химии. Автор одной из биографических статей писал, что «он сидел на двух стульях». Его коллеги физики-теоретики не воспринимали упрощенную схему расчета электронных свойств молекул, а химикам его метод казался сложным.

В методе МОХ уравнение (10.1.1) решают вариационным методом. Как показано в § 7.1, уравнения для нахождения орбитальных коэффициентов имеют вид:

$$\sum_{\nu=1}^N (h_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0, \quad \mu = 1, \dots, N, \quad (10.1.8)$$

где $h_{\mu\nu}$ – матричные элементы гамильтониана в базисе атомных орбиталей $|\chi_{\mu}\rangle$, $h_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\nu} \rangle$, а $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрывания, $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$. Здесь и далее будем использовать для нумерации АО символы μ и ν , как это принято в современной квантовой химии.

Как известно, система уравнений (10.1.8) имеет нетривиальные решения при условии, что детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных, равен нулю:

$$\det |h_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0. \quad (10.1.9)$$

Параметры метода МОХ. Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана $h_{\mu\nu}$ в методе МОХ не вычисляют, а заменяют параметрами, которые оценивают по экспериментальным данным или сопоставляя с другими, более строгими теоретическими методами. В связи с этим метод МОХ относят к группе **полуэмпирических методов** квантовой химии. Диагональные матричные элементы гамильтониана заменяют параметром α (кулоновский интеграл), недиагональные – β (резонансный интеграл):

- $h_{\mu\mu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\mu} \rangle = \alpha;$
- $h_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\nu} \rangle = \beta.$

Кулоновский интеграл α является атомной характеристикой, он приближенно равен энергии орбитали атома углерода, причем $\alpha < 0$. Согласно теореме Купманса (см. § 8.3), его можно оценить по значению энергии ионизации $2p_z$ -орбитали. В случае атома углерода $\alpha \approx -10$ эВ.

Резонансный интеграл β определяет выигрыш в энергии при образовании химической связи, $\beta < 0$. Для связанных между собой атомов параметр β отличен от нуля, а для несвязанных – равен нулю. Такое приближение называют **приближением ближайших соседей**:

- $\beta_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{если } \mu \text{ и } \nu \text{ — соседние атомы,} \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$

Если известны значения x , можно определить значения орбитальных энергий. Их часто выражают в единицах β . Если предположить, что $\alpha = 0$, то выражение (10.1.13) переписется в виде

$$\varepsilon_k = x_k \text{ (в единицах } -\beta\text{)}. \quad (10.1.14)$$

- Связывающие МО $x_k > 0$;
- Разрыхляющие МО $x_k < 0$;
- Несвязывающие МО $x_k = 0$.

Алгоритм составления хюккелевского детерминанта. Хюккелевский детерминант легко составить на основе молекулярного графа, не расписывая подробно выражения (10.1.8) и (10.1.9). Для этого нужно придерживаться следующих действий.

1. Прежде чем составить хюккелевский детерминант, изображают граф молекулы и нумеруют атомы углерода. Порядок детерминанта равен общему числу атомов углерода в молекуле.
2. Диагональные матричные элементы детерминанта равны x , недиагональные -1 , если между атомами имеется химическая связь, и 0 , если связи нет. Полученный таким образом хюккелевский детерминант приравнивают к нулю.
3. На основе хюккелевского детерминанта можно составить уравнения для нахождения орбитальных коэффициентов. Для этого матричные элементы каждой строчки детерминанта поочередно умножают на соответствующий орбитальный коэффициент, полученные произведения складывают, а сумму приравнивают к нулю. Число уравнений должно совпадать с порядком детерминанта.

Пример 1. Хюккелевский расчет молекулы этилена. Граф и топологическая матрица молекулы этилена представлены в табл. 10.1. С учетом (10.1.12) хюккелевский детерминант имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая детерминант, получаем квадратное уравнение:

$$x^2 - 1 = 0.$$

Откуда следуют два решения: $x_1 = -1$ и $x_2 = 1$. Они приводят соответственно к двум энергетическим уровням МО молекулы этилена (10.1.13 и 10.1.14):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + \beta \text{ или } \varepsilon_1 = +1 \text{ (в единицах } \beta\text{)}, \\ \varepsilon_2 &= \alpha - \beta \text{ или } \varepsilon_2 = -1 \text{ (в единицах } \beta\text{)}. \end{aligned}$$

Поскольку $\alpha < 0$ и $\beta < 0$, нижним по энергии является уровень ε_1 .

Составим уравнения для нахождения орбитальных коэффициентов (10.1.10):

$$\begin{cases} (\alpha - \varepsilon)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 = 0. \end{cases}$$

Подставим в эти уравнения выражение для энергии ε_1 :

$$\begin{cases} -\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 - \beta c_2 = 0. \end{cases}$$

Откуда следует, что $c_1 = c_2$.

Как известно, сумма квадратов орбитальных коэффициентов равна единице (при условии, что интеграл перекрывания равен нулю):

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

Тогда можно вычислить значения орбитальных коэффициентов

$$2c_1^2 = 1,$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

и записать выражение для МО молекулы этилена с энергией ϵ_1 :

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle).$$

Аналогично можно вычислить орбитальные коэффициенты для МО с энергией ϵ_2 :

$$\begin{cases} \beta c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 - \beta c_2 = 0 \end{cases}$$

Откуда следует, что $c_1 = -c_2$. С учетом условия нормировки находим:

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Выражение для МО молекулы этилена с энергией ϵ_2 имеет вид:

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle - |\chi_2\rangle).$$

Как известно, в методе МО орбиталь $|\varphi_1\rangle$ называется *связывающей*, а орбиталь $|\varphi_2\rangle$ — *разрыхляющей* (см. § 9.1). Поскольку π -электронная система молекулы этилена имеет два электрона, то связывающая орбиталь $|\varphi_1\rangle$ оказывается дважды занятой (рис. 10.1).

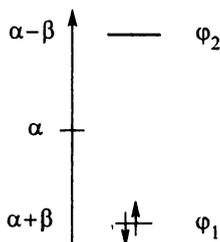


Рис. 10.1. Энергетическая диаграмма МОХ для молекулы этилена

С учетом (10.1.7) полная энергия π -электронной системы молекулы этилена равна

$$E_{\text{этилен}} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\beta.$$

Пример 2. Хюккелевский расчет радикала аллила. Хюккелевский детерминант для радикала аллила (см. табл. 10.1) имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая детерминант по строкам (или столбцам), получаем соответствующее характеристическое уравнение:

$$x(x^2 - 2) = 0.$$

Откуда следует три решения: $x = 0$, $x = \pm\sqrt{2}$. Им соответствуют уровни энергии:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \text{или} \quad \varepsilon_1 = +\sqrt{2} \quad (\text{в единицах } \beta)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha \quad \text{или} \quad \varepsilon_2 = 0 \quad (\text{в единицах } \beta)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad \text{или} \quad \varepsilon_3 = -\sqrt{2} \quad (\text{в единицах } \beta).$$

Последовательность полученных уровней по энергии ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$) определяет последовательность заполнения МО (рис. 10.2). Отметим, что уровень с энергией $\varepsilon_2 = \alpha$ является *несвязывающим*.

С учетом (10.1.7) можно вычислить полную π -электронную энергию радикала аллила, его катиона и аниона:

$$E_{\text{аллил}} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_{\text{катион}} = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_{\text{анион}} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta.$$

Второе слагаемое в полученных выражениях можно интерпретировать как *энергию связывания* – суммарный выигрыш в энергии за счет образования всех связей в системе. Эта энергия для радикала аллила, его катиона и аниона оказалась одинаковой. Это не корректный результат, поскольку энергия связывания должна зависеть от общего числа электронов (в рассматриваемом радикале три π -электрона, в его катионе – два, а в анионе – четыре). Как мы отмечали, в методе МОХ не учитывают межэлектронное взаимодействие, поэтому результаты расчета энергий связывания оказались неудовлетворительными.

Пример 3. Хюккелевский расчет радикала циклопропенила. Хюккелевский детерминант для радикала циклопропенила (см. табл. 10.1) записывается в виде:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Раскрывая детерминант, получаем характеристическое уравнение:

$$x^3 - 3x + 2 = 0.$$

Откуда следует три решения: $x = -2$, $x = +1$, $x = +1$ (два решения одинаковы). Им соответствуют уровни энергии:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \text{ или } \varepsilon_1 = +2 \text{ (в единицах } \beta)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta \text{ или } \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -1 \text{ (в единицах } \beta).$$

Следовательно, для радикала циклопропенила второй энергетический уровень оказывается дважды вырожденным (рис. 10.3)

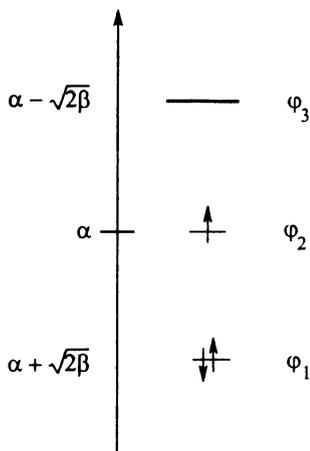


Рис. 10.2. Энергетическая диаграмма МОХ для радикала аллила

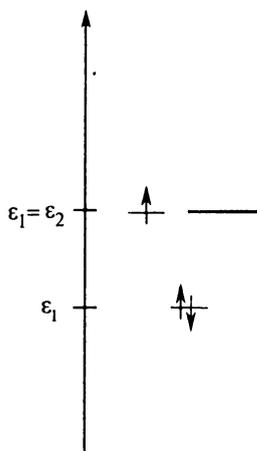


Рис. 10.3. Энергетическая диаграмма МОХ для радикала циклопропенила

Пример 4. Хюккелевский расчет молекулы бакминстерфуллера. Молекула бакминстерфуллера (сокращенно — фуллерен, C_{60}) представляет собой сферу, составленную из 60 углеродных атомов (рис. 10.4) — каждый пятичленный цикл окаймлен пятью шестичленными циклами. (Из-за сходства с футбольным мячом ее иногда называют футболоном.)

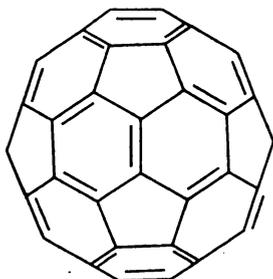


Рис. 10.4. Молекула бакминстерфуллера (C_{60})

Каждый атом углерода в молекуле фуллера находится в sp^2 гибридном состоянии и образует три σ -связи с соседними атомами. Кроме того,

каждый атом углерода поставляет в общую π -электронную систему один p -электрон. В молекулах обычных сопряженных углеводородов π -связь возникает за счет перекрывания $2p$ -орбиталей, которое происходит перпендикулярно линии, соединяющей атомы (рис. 10.5). Такое перекрывание эффективно в случае, если молекулярная система является плоской. В отличие от обычных сопряженных молекул, фуллерен не является плоским. Однако из-за не слишком большой кривизны поверхности сферы такое π -перекрывание все же осуществляется (рис. 10.5).

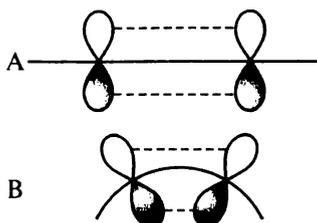


Рис. 10.5. Схема образования π -связи в молекулах плоских сопряженных систем (А) и в молекуле фуллерена (В)

Результаты компьютерного расчета энергетических уровней МОХ для молекулы C_{60} представлены на рис. 10.6. Вследствие высокой симметрии эта молекула имеет многократно вырожденные МО. Так, нижняя вакантная молекулярная орбиталь вырождена трехкратно, в то время как верхняя занятая молекулярная орбиталь – пятикратно.

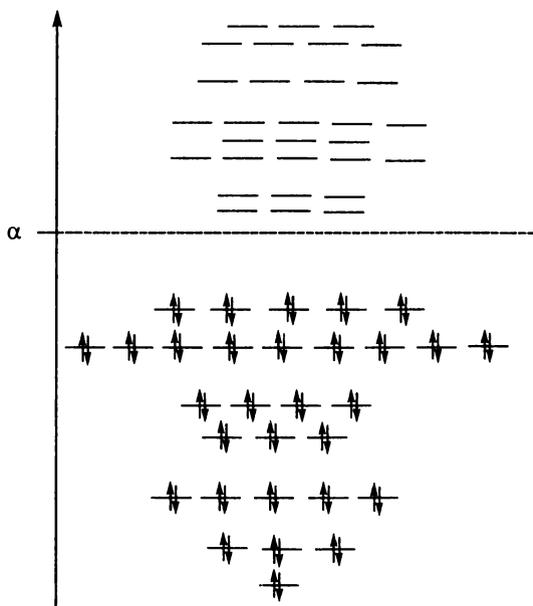


Рис. 10.6. Энергетическая диаграмма МОХ для молекулы бакминстерфуллерена (C_{60})

Обобщим результаты хюккелевских расчетов сопряженных систем.

1. Если число связывающих МО равно N_+ , число разрыхляющих – N_- , а число несвязывающих – N_0 , то их сумма равна общему числу атомов углерода N в сопряженной системе:

$$N_+ + N_- + N_0 = N.$$

2. Энергии МОХ для сопряженных систем расположены в интервале:

$$-D_{\max} \leq x_k \leq +D_{\max},$$

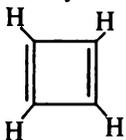
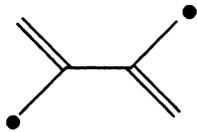
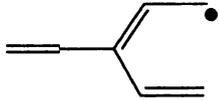
где D_{\max} – максимальное число ребер (связей), выходящих из вершин (атомов) соответствующего молекулярного графа:

- для линейных полиенов $D_{\max} = 2$;
 - для циклических полиенов $D_{\max} = 3$.
3. Существуют общие решения характеристических уравнений, из которых следуют выражения для орбитальной энергии:

- для линейных полиенов $\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{N+1}$;
- для циклических полиенов $\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{N}$,

где $k = 1, 2, \dots, N$, а N – общее число атомов углерода в сопряженной системе.

4. Существует только шесть молекул, для которых орбитальные параметры x_k (10.1.12) имеют целочисленные значения:

Молекула	x_k
Этилен	{+1, -1}
Радикал циклопропенил	{+2, -1, -1}
Циклобутadiен	{+2, 0, 0, -2}
	
Бензол	{+2, +1, +1, -1, -1, -2}
Бирадикал	{+2, +1, 0, 0, -1, -2}
	
Радикал	{+2, +1, +1, 0, -1, -1, -2}
	

Утверждения 2 и 4 можно строго доказать в рамках математической теории графов.

§ 10.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Метод МО приводит к необходимости пересмотра многих классических представлений о химической связи (см. § 9.3), в том числе и в органической химии. Классическая структурная формула – это всего лишь *знаковая модель* молекулы. В ряде случаев она может оказаться мало информативной. В рамках метода МО ЛКАО можно вычислить количественные характеристики электронной структуры молекул: электронную плотность на атоме, порядок связи, индекс свободной валентности. Их значения принято изображать на молекулярном графе. Такое наглядное представление результатов расчета называют *молекулярной диаграммой*. По сравнению с обычной структурной формулой молекулярная диаграмма передает значительно больше информации о свойствах молекулы, характере π -электронного связывания, реакционной способности и т.д.

По образному выражению А. Пюльмана, молекулярные диаграммы – это «электронный портрет молекулы» и в то же время «правдоподобное изображение ее реакционной способности».

Формулы для расчета электронной плотности на атоме и порядка связи в рамках метода Хюккеля предложены Чарлзом Коулсоном.

Электронная плотность. В соответствии с основными положениями квантовой механики распределение электронов в молекулах имеет вероятностный характер. Электронная плотность (плотность распределения вероятности для одного электрона), согласно определению (см. § 4.1), равна

$$\rho_e = e|\varphi_k|^2 \text{ или } \rho_e = |\varphi_k|^2 \text{ (в атомных единицах заряда), (10.2.1)}$$

где $|\varphi_k\rangle$ – одноэлектронная волновая функция, описывающая состояние электрона в молекуле.

В методе МО Хюккеля волновая функция $|\varphi_k\rangle$ записывается в виде разложения по N атомным орбиталиям $2p_z$ -типа:

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu k} |\chi_{\mu}\rangle. \quad (10.2.2)$$

Молекулярные орбитали сопряженных систем имеют делокализованный характер. В этом случае электронная плотность (10.2.1) распределена по всей молекуле. В связи с этим на каждом атоме сосредоточена только определенная доля (часть) заряда электрона ($-e$).

Если на молекулярной орбитали с номером k находится один электрон, то доля его заряда, приходящаяся на атом с номером μ , равна квадрату орбитального коэффициента $c_{\mu k}^2$. Величину $c_{\mu k}^2$ называют *π -электронной парциальной плотностью на атоме μ* .

Если на молекулярной орбитали с номером k находятся n_k электронов (в силу принципа Паули $n_k = 2, 1, 0$), то их вклад в электронную плотность на атоме с номером μ , равен $n_k c_{\mu k}^2$.

Если по всем молекулярным орбиталям ($k = 1, 2, \dots, N$) сопряженной системы распределены N электронов, то их суммарный вклад в π -электронную плотность на атоме μ равен

$$P_{\mu\mu} = \sum_{k=1}^N n_k c_{\mu k}^2, \quad (10.2.3)$$

где n_k – число заполнения МО электронами, т.е. число электронов на МО с номером k . Величину $P_{\mu\mu}$ называют также *коулсоновской плотностью* на атоме μ .

В методе МО Хюккеля предполагают, что в молекуле сопряженного углеводорода имеется N атомов, каждый из которых дает в π -систему по одному электрону. Следовательно, общее число π -электронов в системе равно N . А поскольку электронная плотность на атоме – это доля заряда π -электронов, которые находятся у данного атома, сумма электронных плотностей на всех атомах должна быть равна общему числу π -электронов системы:

$$\sum_{\mu=1}^N P_{\mu\mu} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^N n_k c_{\mu k}^2 = \sum_{k=1}^N n_k \sum_{\mu=1}^N c_{\mu k}^2 = \sum_{k=1}^N n_k = N \quad (10.2.4)$$

$$\sum_{\mu=1}^N P_{\mu\mu} = N.$$

Выражение (10.2.4) получено с учетом нормировки $|\varphi_k\rangle$:

$$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu k}^2 = 1. \quad (10.2.5)$$

Заряд на атоме. Если атом углерода с номером μ отдает в π -электронную систему один электрон, он приобретает положительный заряд, $Z_{\mu} = +1$. Однако в результате делокализации некоторая часть π -электронов сосредотачивается у атома. В силу этого электронная плотность на атоме μ равна $P_{\mu\mu}$. Тогда разность величин Z_{μ} и $P_{\mu\mu}$ определяет *остаточный заряд* атома:

$$q_{\mu} = Z_{\mu} - P_{\mu\mu}. \quad (10.2.6)$$

- Если $P_{\mu\mu} = 1$, то $q_{\mu} = 0$.
- Если $P_{\mu\mu} < 1$, то $q_{\mu} > 0$.
- Если $P_{\mu\mu} > 1$, то $q_{\mu} < 0$.

Например, электронные плотности на всех атомах углерода в молекуле бензола равны 1,000. Это означает, что π -электроны равномерно распределены по атомам и соответствующие заряды на атомах равны нулю. Однако в замещенных бензола такого однородного распределения заряда нет.

Значения электронной плотности принято указывать цифрами возле вершин молекулярного графа. Такое представление результатов расчета

называют молекулярной диаграммой. На рис. 10.7 приведены диаграммы для молекул бензола и анилина.

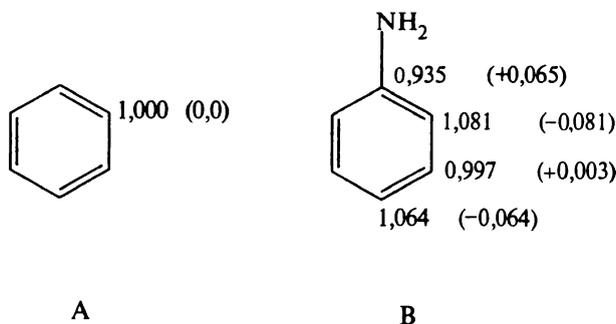


Рис. 10.7. π -Электронные плотности на атомах углерода в молекулах бензола (А) и анилина (В). В скобках указаны заряды на атомах

В молекуле анилина заряды на атомах углерода в орто- и пара-положениях отрицательны, а в мета-положении — положительны.

Порядок связи. Как известно, в классической химии оперируют целочисленными значениями кратности (порядка) связи. В приближении МО ЛКАО π -электроны делокализованы по всей молекуле, поэтому вклад в образование π -связи между любой парой атомов вносят электроны всех заполненных молекулярных орбиталей. В результате порядок связи в общем случае не является целочисленной величиной. Порядок связи в методе МОХ вычисляют по формуле:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{k=1}^N n_k c_{\mu k} c_{\nu k}. \quad (10.2.7)$$

По аналогии с трактовкой $c_{\mu k}^2$ произведение орбитальных коэффициентов в (10.2.7) $c_{\mu k} c_{\nu k}$ можно интерпретировать как плотность электронов, сосредоточенную между двумя атомами μ и ν .

Порядок локализованной σ -связи принимают равным 1. Тогда полный порядок кратной σ - π -связи равен $(P_{\mu\nu} + 1)$.

- $P_{\sigma} = 1$.
- $P_{\sigma+\pi} = P_{\mu\nu} + 1$.

Очевидно, что выражение для электронной плотности (10.2.3) можно получить, если в формуле (10.2.7) положить $\nu = \mu$.

Все возможные для данной системы величины $P_{\mu\nu}$ можно собрать в матрицу размерности $N \times N$. Такую матрицу P называют матрицей порядков связей (или матрицей плотности первого порядка).

Матрица порядков связей для молекулы бутадиена. Вычислим электронные плотности на атомах и порядки связей в молекуле бутадиена. На рис. 10.8 представлен граф молекулы с учетом ее реальной геометрии. Атомы углерода, как известно, находятся в состоянии sp^2 гибридизации, поэтому ребра графа расположены под углом 120° по отношению друг к другу.

А

В

С

Рис. 10.8. Два способа изображения структурной формулы молекулы бутадиена (А, В) и ее молекулярный граф (С)

Приведем результаты хюккелевского расчета молекулы бутадиена. В общем виде МО ЛКАО представляется в виде линейной комбинации четырех АО:

$$|\varphi_k\rangle = c_{1k}|\chi_1\rangle + c_{2k}|\chi_2\rangle + c_{3k}|\chi_3\rangle + c_{4k}|\chi_4\rangle.$$

Конкретные вычисления дают четыре МО ЛКАО:

$$|\varphi_1\rangle = a|\chi_1\rangle + b|\chi_2\rangle + b|\chi_3\rangle + a|\chi_4\rangle$$

$$|\varphi_2\rangle = b|\chi_1\rangle + a|\chi_2\rangle - a|\chi_3\rangle - b|\chi_4\rangle$$

$$|\varphi_3\rangle = b|\chi_1\rangle - a|\chi_2\rangle - a|\chi_3\rangle + b|\chi_4\rangle$$

$$|\varphi_4\rangle = a|\chi_1\rangle - b|\chi_2\rangle + b|\chi_3\rangle - a|\chi_4\rangle,$$

где a и b – орбитальные коэффициенты, их численные значения равны

$$a = 0,3717,$$

$$b = 0,6015.$$

Молекулярные орбитали $|\varphi_k\rangle$ пронумерованы в порядке возрастания их энергии. А поскольку в молекуле бутадиена четыре π -электрона, занятыми являются орбитали $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$ (рис. 10.9).

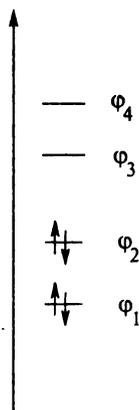


Рис. 10.9. Энергетическая диаграмма МОХ для молекулы бутадиена (основное состояние)

Электронные плотности на атомах в молекуле бутадиена равны:

$$P_{11} = 2a^2 + 2b^2 = 1,000,$$

$$P_{22} = 2b^2 + 2a^2 = 1,000.$$

В силу симметрии молекулы $P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44}$. Порядки связи между атомами принимают значения:

$$P_{12} = 2ab + 2ab = 0,894,$$

$$P_{23} = 2b^2 - 2a^2 = 0,447.$$

Результаты вычислений внесем в матрицу P .

$$P = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,894 & 0 & -0,447 \\ 0,894 & 1,000 & 0,447 & 0 \\ 0 & 0,447 & 1,000 & 0,894 \\ -0,447 & 0 & 0,894 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Диагональные элементы представляют собой электронные плотности на атомах, $P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = 1,000$, а недиагональные — порядки связей. В силу симметрии молекулы $P_{12} = P_{34} = 0,894$, $P_{23} = 0,447$. Матрица порядков связей симметрична, $P_{ij} = P_{ji}$.

В матрицу порядков связей включены также матричные элементы $P_{14} = P_{41}$. Их называют *дальними порядками* связей и используют как индекс реакционной способности для некоторых классов органических реакций (см. § 10.4).

В хюккелевских расчетах молекул сопряженных систем порядок связи между парами химически связанных атомов является относительно большой и положительной величиной. Следовательно, делокализация π -электронов двойных связей происходит по всей молекуле. Это означает, что в молекуле бутадиена двойная связь существует в определенной мере между всеми атомами углерода. Однако порядок центральной π -связи P_{23} в два раза меньше, чем порядок боковых связей P_{12} и P_{34} . Это частично оправдывает классическую структурную формулу бутадиена (структура А на рис. 10.8).

Делокализацию π -электронов в молекуле бутадиена часто изображают с помощью пунктирной линии (структура В на рис. 10.8). Однако такой способ изображения не передает соотношения между порядками центральной и боковой связи. Более информативной является молекулярная диаграмма. Значения порядков связей на диаграммах указывают цифрами между вершинами соответствующего молекулярного графа (рис. 10.10).

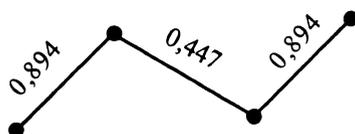


Рис. 10.10. π -Электронные порядки связей в молекуле бутадиена (основное состояние)

Сравним порядки связей в молекуле бутадиена в основном и возбужденном состояниях. На рис. 10.11 приведена энергетическая диаграмма

МОХ, а на рис. 10.12 представлены значения π -электронных порядков связей в возбужденном состоянии:

$$P_{12}^* = 2ab + ab - ab = 0,447,$$

$$P_{23}^* = 2b^2 - a^2 + a^2 = 0,724.$$

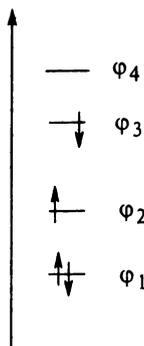


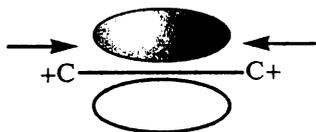
Рис. 10.11. Энергетическая диаграмма МОХ для молекулы бутадиена (возбужденное состояние)

В возбужденном состоянии π -порядок центральной связи значительно больше, чем порядок боковых связей (рис. 10.12). Такое соотношение порядков связей позволяет интерпретировать возбужденное состояние как *бирадикальное*. Ему можно поставить в соответствие структурную формулу (рис. 10.12), в которой центральная связь является двойной, а на концевых атомах локализованы π -электроны.



Рис. 10.12. π -Электронные порядки связей в молекуле бутадиена (возбужденное состояние)

Зависимость длины связи от ее порядка. Порядок связи P_{π} представляет собой величину, характеризующую насыщенность углерод-углеродной связи π -электронами. Очевидно, что большой π -порядок приводит к сокращению длины связи, поскольку в этом случае ядра должны как бы стягиваться к центру связи.



Это позволяет предполагать обратно пропорциональную зависимость порядка связи от ее длины: $P_{\mu\nu} \sim \frac{1}{r_{\mu\nu}}$.

Впервые такая корреляция была исследована Коулсоном. Непосредственные хоккелевские расчеты ряда сопряженных молекул подтверждают линейную зависимость длины связи от величины, обратной порядку π -связи $\frac{1}{P_{\mu\nu}}$ (рис. 10.13).

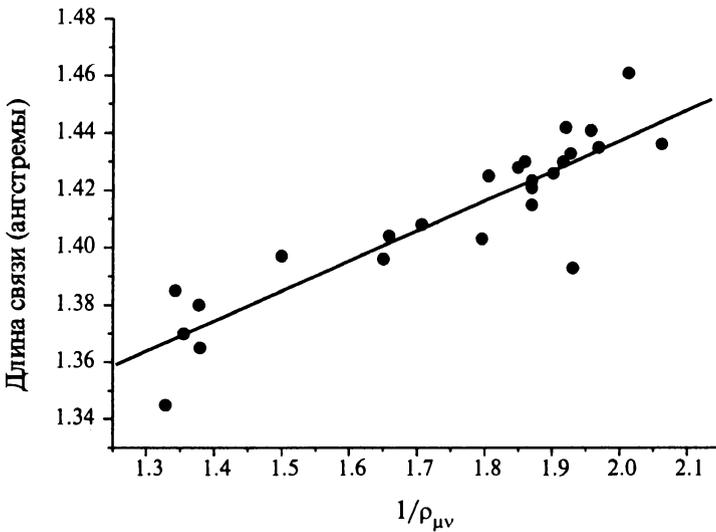


Рис. 10.13. Зависимость длины связи от величины, обратной порядку π -связи

π -Электронная энергия и порядок связи. В методе МОХ π -электронная энергия молекулы равна сумме орбитальных энергий, умноженных на соответствующие числа заполнения:

$$E = \sum_k n_k \varepsilon_k, \quad (10.2.8)$$

где n_k — число заполнения, а ε_k — орбитальная энергия.

Орбитальная энергия представляет собой диагональные матричные элементы одноэлектронного гамильтониана системы. Получим выражение для орбитальной энергии в базе атомных орбиталей:

$$\varepsilon_k = \langle \varphi_k | \hat{h} | \varphi_k \rangle = \sum_{\mu, \nu} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle c_{\mu k} c_{\nu k}. \quad (10.2.9)$$

Как известно, в методе МОХ интегралы типа $\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle$ заменяют параметрами (α — кулоновский, β — резонансный интегралы):

$$\varepsilon_k = \alpha \sum_{\mu} c_{\mu k}^2 + \beta \sum_{\mu, \nu} c_{\mu k} c_{\nu k}. \quad (10.2.10)$$

Подставим выражение (10.2.10) в формулу (10.2.8), получим:

$$E = \sum_k n_k \left(\alpha \sum_{\mu} c_{\mu k}^2 + \beta \sum_{\mu, \nu} c_{\mu k} c_{\nu k} \right) = \alpha \sum_{\mu} P_{\mu\mu} + \beta \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}. \quad (10.2.11)$$

Таким образом, существует связь между электронными плотностями и порядками связей, с одной стороны, и π -электронной энергией системы, с другой.

Р. Малликен вместо терминов «электронная плотность» и «порядок связи» ввел более метафоричный термин **электронная заселенность** атомов и связей (см. § 13.1). В дальнейшем квантово-химические расчеты заселенностей и построение молекулярных диаграмм стали обычным методом исследования в органической химии.

Индекс свободной валентности на атоме. В методе МО полный порядок связи С—С может иметь разные значения. Соответственно этому и реакционная способность атомов углерода может быть разной. Мерой реакционной способности в классической химии выступает свободная валентность (остаточное, парциальное сродство). В квантовой химии ей соответствует индекс свободной валентности, который определяют как разность между максимально возможным полным порядком связей и реальным полным порядком связей данного атома. Индекс свободной валентности на атоме μ вычисляют по формуле:

$$F_{\mu} = N_{\max} - \sum_{\nu} P_{\mu\nu}, \quad (10.2.12)$$

где N_{\max} — максимально возможная сумма порядков связей атома углерода в сопряженной системе, а $\sum_{\nu} P_{\mu\nu}$ — сумма порядков связей данного атома μ со всеми соседними атомами.

Согласно Моффиту, N_{\max} — это сумма порядков связей центрального атома бирадикала триметиленметана, который образует π -связь с тремя соседними атомами (рис. 10.14). Поскольку все три углерод-углеродные связи в бирадикале эквивалентны, структура (В) на рис. 10.14 более предпочтительна.

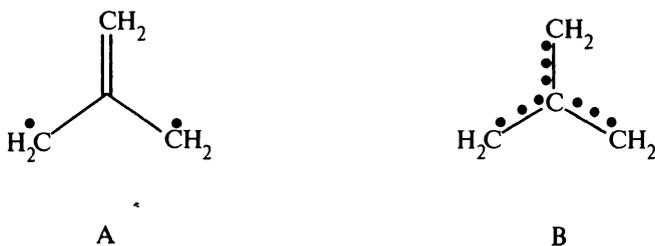


Рис. 10.14. Два способа изображения структурной формулы бирадикала

Расчет показывает, что порядок π -связи центрального атома в рассматриваемой системе с любым соседним атомом равен $\frac{1}{\sqrt{3}}$, откуда

$N_{\max} = 3 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,732$. В связи с этим при вычислениях удобно использовать формулу:

$$F_{\mu} = 1,732 - \sum_{\nu} P_{\mu\nu}. \quad (10.2.13)$$

Индекс свободной валентности F_{μ} характеризует степень участия данного атома в π -системе. Его используют для предсказания способности сопряженной системы принимать участие в радикальных реакциях.

Обычно индекс F_{μ} изображают на молекулярной диаграмме рядом со стрелкой, которую выводят из соответствующей вершины графа. На рис. 10.15 приведена полная молекулярная диаграмма молекулы метиленициклопропена (над вершинами графа указаны электронные плотности, над ребрами — порядки связей, возле стрелок — индексы свободной валентности).

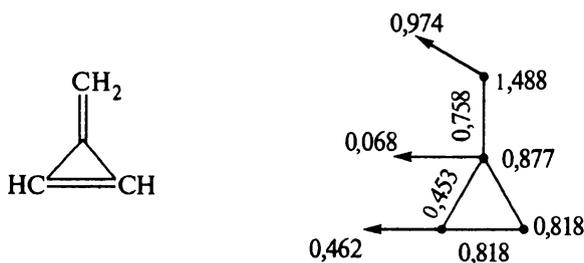


Рис. 10.15. Молекулярная диаграмма метиленициклопропена

Отметим, что распределение электронного заряда, а также порядки связей и индексы свободной валентности определяются топологической матрицей системы. Орбитальные коэффициенты определяют, решая задачу на собственные значения:

$$TC = C\varepsilon, \quad (10.2.14)$$

где T — топологическая матрица молекулярного графа, C — матрица, содержащая коэффициенты разложения МО ЛКАО

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2N} \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{N1} & c_{N2} & \dots & c_{NN} \end{pmatrix}, \quad (10.2.15)$$

а ε — диагональная матрица, элементы которой представляют собой орбитальные энергии (в единицах β)

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \varepsilon_N \end{pmatrix}. \quad (10.2.16)$$

Форма уравнения (10.2.14) совпадает с формой основных уравнений квантовой механики. В связи с этим, решая уравнение (10.2.14), приходят к квантово-механическим представлениям об энергетических уровнях и волновых функциях. Так возникает контакт квантовой механики молекул с понятиями, выработанными теоретической органической химией.

§ 10.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СОПРЯЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

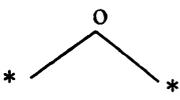
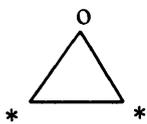
В электронном строении сопряженных углеводородов (см. § 10.1 и § 10.2) можно заметить определенные закономерности. Например, электронные плотности на всех атомах углерода в молекулах этилена, бутадие-на, бензола, нафталина равны 1,000, а в молекулах метиленициклопропена, фульвена, азулена отличаются от 1,000. Дело в том, что формально молекулярные структуры углеводородов можно разделить на две большие группы – альтернантные и неальтернантные углеводороды (табл. 10.2). Электронная структура альтернантных (от латинского *alternus* – попеременный) углеводородов обладает характерными общими свойствами, которые рассмотрим здесь подробно.

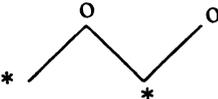
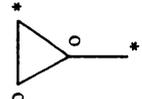
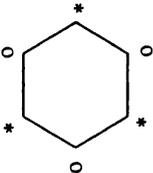
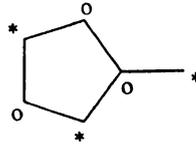
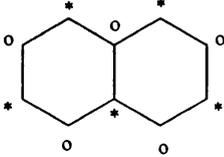
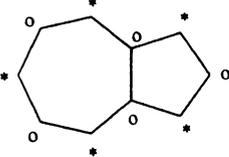
Альтернантные и неальтернантные углеводороды. Опишем процедуру разметки (или раскраски) атомов углерода: на одном атоме углерода поставим метку (*), на соседнем атоме метка будет отсутствовать (°) и т.д. Иногда говорят, что атомы можно раскрасить поочередно черной и белой краской. Конечно же, процедура разметки – формальная процедура, она проводится с целью разделить атомы углерода на два сорта.

Если в молекуле углеводорода каждая связь осуществляется между атомами разных сортов (между атомом с меткой и атомом без метки), углеводород называется **альтернантным (АУ)**. Если же имеется хотя бы одна связь между атомами одного сорта (оба атома с меткой или оба атома без метки), углеводород называется **неальтернантным**. Разметку принято проводить таким образом, чтобы число атомов с меткой было больше, чем число атомов без метки.

Таблица 10.2

Альтернантные и неальтернантные углеводороды

Альтернантные углеводороды	Неальтернантные углеводороды
<p style="text-align: center;">Аллил</p> 	<p style="text-align: center;">Циклопропил</p> 

Альтернантные углеводороды	Неальтернантные углеводороды
<p data-bbox="273 223 382 247">Бутадиен</p> 	<p data-bbox="633 223 884 247">Метиленициклопропен</p> 
<p data-bbox="283 421 371 446">Бензол</p> 	<p data-bbox="709 421 808 446">Фульвен</p> 
<p data-bbox="262 693 382 718">Нафталин</p> 	<p data-bbox="709 693 797 718">Азулен</p> 

Легко заметить, что сопряженная система является альтернантной в том случае, если она не содержит циклы (кольца) с нечетным числом атомов углерода.

Теоремы парности. АУ обладают определенными свойствами, которые строго доказаны в рамках π -электронного приближения. Они известны как **теоремы парности**. Проиллюстрируем эти теоремы на примере радикала бензила (рис. 10.16).



Рис. 10.16. Структурная формула радикала бензила и его граф

Радикал бензила является альтернантным углеводородом, поскольку содержит цикл с четным числом атомов углерода. В табл. 10.3 приведены результаты расчета его орбитальных энергий и коэффициентов разложения МО методом МОХ. Можно заметить, что в радикале бензила, как и во всех АУ, реализуется определенная симметрия в расположении уровней и структуре молекулярных орбиталей. Эта симметрия и является содержанием теорем парности. Мы перечислим теоремы без доказательства.

Таблица 10.3

Результаты расчета методом МОХ радикала бензила

Энергии МО	МО
$\epsilon_3 = \alpha + 2,101\beta$	$ \varphi_3\rangle = 0,238 \chi_1\rangle + 0,500 \chi_2\rangle + 0,406 \chi_3\rangle + 0,353 \chi_4\rangle + 0,337 \chi_5\rangle + 0,354 \chi_6\rangle + 0,406 \chi_7\rangle$
$\epsilon_2 = \alpha + 1,259\beta$	$ \varphi_2\rangle = 0,397 \chi_1\rangle + 0,500 \chi_2\rangle + 0,116 \chi_3\rangle - 0,354 \chi_4\rangle - 0,562 \chi_5\rangle - 0,354 \chi_6\rangle + 0,116 \chi_7\rangle$
$\epsilon_1 = \alpha + \beta$	$ \varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_3\rangle + \chi_4\rangle - \chi_6\rangle - \chi_7\rangle)$
$\epsilon_0 = \alpha$	$ \varphi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{7}}(2 \chi_1\rangle - \chi_3\rangle + \chi_5\rangle - \chi_7\rangle)$
$\epsilon_{-1} = \alpha - \beta$	$ \varphi_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_3\rangle - \chi_4\rangle + \chi_6\rangle - \chi_7\rangle)$
$\epsilon_{-2} = \alpha - 1,259\beta$	$ \varphi_{-2}\rangle = 0,397 \chi_1\rangle - 0,500 \chi_2\rangle + 0,116 \chi_3\rangle + 0,354 \chi_4\rangle - 0,562 \chi_5\rangle + 0,354 \chi_6\rangle + 0,116 \chi_7\rangle$
$\epsilon_{-3} = \alpha - 2,101\beta$	$ \varphi_{-3}\rangle = 0,238 \chi_1\rangle - 0,500 \chi_2\rangle + 0,406 \chi_3\rangle - 0,353 \chi_4\rangle + 0,337 \chi_5\rangle - 0,354 \chi_6\rangle + 0,406 \chi_7\rangle$

1. Орбитали АУ разбиваются по энергии на симметричные относительно уровня $\epsilon_0 = \alpha$ ($x=0$) пары: связывающая ($\epsilon_k = \alpha + x\beta$), разрыхляющая ($\epsilon_{-k} = \alpha - x\beta$). В системах, содержащих нечетное число атомов углерода, уровень с энергией $\epsilon_0 = \alpha$ соответствует несвязывающей орбитали, которая не имеет пары.

Действительно, энергии МО радикала бензила образуют три пары, расположенные симметрично относительно уровня $\epsilon_0 = \alpha$ (табл. 10.3):

$$\epsilon_1 \text{ и } \epsilon_{-1}, \epsilon_2 \text{ и } \epsilon_{-2}, \epsilon_3 \text{ и } \epsilon_{-3}.$$

Обратите внимание на принятую нумерацию уровней, образующих пары: $\epsilon_k, \epsilon_{-k}$.

2. Коэффициенты при АО в выражениях для связывающей и симметричной ей разрыхляющей МО совпадают, если АО принадлежат атомам с меткой, и различаются знаком, если АО принадлежат атомам без метки. Такими свойствами обладают три пары МО радикала бензила (табл. 10.3):

$$|\varphi_1\rangle \text{ и } |\varphi_{-1}\rangle, |\varphi_2\rangle \text{ и } |\varphi_{-2}\rangle, |\varphi_3\rangle \text{ и } |\varphi_{-3}\rangle.$$

3. В случае несвязывающей МО коэффициенты при АО атомов без метки равны нулю. При этом сумма коэффициентов при АО атомов с метками, примыкающих к данному атому без метки, равна нулю.

В случае радикала бензила перечисленные свойства характерны для МО $|\varphi_0\rangle$ (табл. 10.3). В этом случае $c_2 = c_4 = c_6$, а также

$$c_1 + c_3 + c_7 = 0,$$

$$c_3 + c_5 = 0,$$

$$c_5 + c_7 = 0.$$

4. Электронная плотность на каждом атоме углерода в АУ равно 1,000. Следовательно, АУ характеризуется однородным распределением заряда. В связи с этим π -составляющая дипольного момента АУ равна нулю. Этот вывод подтверждается экспериментом: у АУ полностью отсутствует или имеется пренебрежимо малый полный дипольный момент.

Электронное строение аннуленов. Как известно, понятие ароматичности вводится в органической химии в связи с циклическими полиенами (рис. 10.17). Их часто называют также аннуленами (от латинского *annulus* — кольцо). Общая структурная формула аннуленов — C_NH_N . Важнейшим представителем таких соединений является бензол.

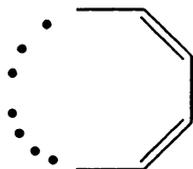


Рис. 10.17. Структура аннуленов

Хюккелевский детерминант для молекулы аннулена имеет простую структуру:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & & 1 \\ 1 & x & 1 & & 0 \\ 0 & 1 & x & & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0. \quad (10.3.1)$$

Детерминант (10.3.1) приводит к характеристическому уравнению относительно орбитального параметра x , решение которого удается получить в общем виде (см. также § 10.1):

$$x_k = -2 \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), \quad (10.3.2)$$

где индекс k принимает значения $1, \dots, N$.

На рис. 10.18 представлена диаграмма энергетических уровней МО для трех аннуленов с $N=4$ (циклобутadiен), $N=6$ (бензол) и $N=8$ (циклооктатетраен). Значения орбитальных энергий (в единицах β) вычислены по формуле (10.3.2).

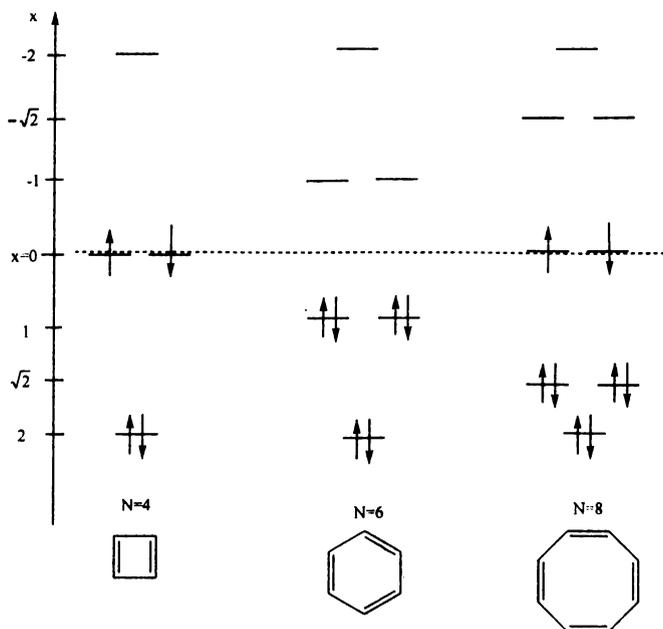


Рис. 10.18. Энергетическая диаграмма МОХ для молекул четных аннуленов

Значения орбитальных энергий и характер заполнения уровней зависят от числа атомов углерода N в системе (рис. 10.18). Так, при $N=4$ (циклобутadiен) и $N=8$ (циклооктатетраен) имеется дважды вырожденный несвязывающий уровень с $\epsilon = \alpha$ ($x=0$), в то время как при $N=6$ (бензол) такого уровня нет.

Энергия делокализации. Характеристикой устойчивости аннулена является энергия делокализации E_D . Она определяется как разность между π -электронной энергией молекулы и энергией системы с локализованными (фиксированными) связями:

$$E_D = E_\pi - E_{\text{лок}}. \quad (10.3.3)$$

Система с локализованными двойными связями в случае молекулы бензола представляет собой классическую структуру Кекуле (рис. 10.18). Для других молекул ее получают, выделяя в структуре определенное число этиленовых фрагментов. Сравнивая энергии структур с делокализованными и локализованными связями, можно делать вывод об их устойчивости.

Таким образом, величина E_D характеризует выигрыш в энергии за счет делокализации электронов в циклической системе. Следует также отметить, что в результате π -электронной делокализации происходит выравнивание связей в сопряженной системе.

Пример 1. Вычислим энергию делокализации в молекуле циклобутадиена. Энергии заполненных МО определим по формуле (10.3.2):

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha.$$

Тогда полная π -электронная энергия молекулы равна:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta.$$

Найдем энергию системы с локализованными двойными связями. В молекуле циклобутадиена можно выделить два этиленовых фрагмента (рис. 10.18), их энергия равна:

$$E_{\text{лок}} = 2E_{\text{этилен}} = 4\alpha + 4\beta.$$

(Хюккелевский расчет молекулы этилена см. в § 10.1.);

Поскольку $E_{\pi} = E_{\text{лок}} = 2E_{\text{этилен}}$, энергия делокализации в молекуле циклобутадиена равна нулю, $E_D = 0$. Это означает, что образование общей системы π -электронов в молекуле циклобутадиена энергетически невыгодно. Система является неустойчивой и, следовательно, обладает высокой реакционной способностью.

Пример 2. Вычислим энергию делокализации в молекуле бензола. Энергии заполненных МО также определим по формуле (10.3.2):

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta, \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta.$$

Полная π -электронная энергия молекулы бензола с учетом чисел заполнения МО равна:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta.$$

В молекуле бензола (структура Кекуле) можно выделить три этиленовых фрагмента, их энергия равна:

$$E_{\text{лок}} = 3E_{\text{этилен}} = 6\alpha + 6\beta.$$

Энергия делокализации представляет собой разность двух структур — структуры с делокализованными и локализованными связями:

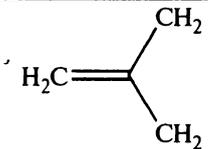
$$E_D = 6\alpha + 8\beta - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta.$$

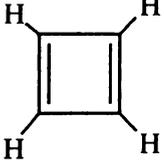
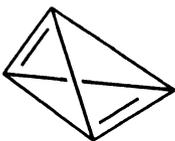
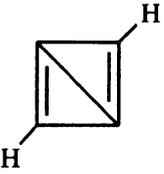
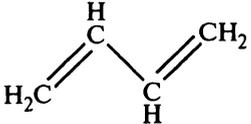
Следовательно, образование общей системы π -электронов в молекуле бензола энергетически выгодно, эта система устойчива.

В табл. 10.4 приведены для сравнения значения энергий делокализации некоторых четырехатомных сопряженных систем.

Таблица 10.4

Энергии делокализации некоторых четырехатомных сопряженных систем

Структура молекулы	Энергии занятых орбиталей	π -электронная энергия	Энергия делокализации
	$\alpha, \alpha + \sqrt{3}\beta$	$\approx 4\alpha + 3,464\beta$	$\approx 1,464\beta$

	$\alpha, \alpha + 2\beta$	$4\alpha + 4\beta$	0
 (тетраэдран)	$\alpha - \beta, \alpha + 3\beta$	$4\alpha + 4\beta$	0
	$\alpha, \alpha + \frac{1 + \sqrt{17}}{2} \beta$	$\approx 4\alpha + 5,123\beta$	$\approx 1,123 \beta$
	$\alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \beta$ $\alpha - \frac{1 - \sqrt{5}}{2} \beta$	$\approx 4\alpha + 4,472\beta$	$\approx 0,472\beta$

Правило ароматичности. Подобного рода оценки для циклических систем позволили Э. Хюккелю в 30 годах XX века сформулировать *правило ароматичности*. Согласно этому правилу, аннулен (или его ион) обладает ароматическими свойствами, если общее число его π -электронов соответствует формуле

$$4n + 2, \text{ где } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (10.3.4)$$

Для ароматических соединений характерны термическая устойчивость и склонность к реакциям замещения. Они обладают плоской структурой с правильной геометрией (одинаковые значения длин связей и валентных углов). Особенность их электронного строения состоит в том, что они имеют общую систему π -электронов, которая лежит вне плоскости молекул.

Соединения, у которых число π -электронов равно $4n$ (циклобутadiен, циклооктатетраен), называются *антиароматическими*. Остальные циклические системы принято считать *неароматическими*. В табл. 10.5 приведены примеры таких систем.

- Ароматические соединения $4n + 2$;
- Антиароматические соединения $4n$;
- Неароматические соединения $4n + 1$.

Таблица 10.5

Ароматические, антиароматические и неароматические соединения

	Число π -электронов	Ароматичность
	3	Неароматическое
	2	Ароматическое
	6	Ароматическое
	4	Антиароматическое
	2	Ароматическое
	6	Ароматическое
	5	Неароматическое
	6	Ароматическое

Следует отметить, что подобная классификация, несмотря на свою известность, является довольно ограниченной. Так, например, молекула п-ксилилена (рис. 10.19) имеет в цикле 6 ($4 \cdot 1 + 2 = 6$) π -электронов, одна-

ко распределение порядков связей говорит о том, что это система с относительно локализованными связями. Причем значения порядков связей практически совпадает с соответствующими величинами для молекулы бутадиена (см. рис. 10.10). Для молекул ароматических соединений характерно выравнивание порядков связей, а в молекуле п-ксилилена этого не происходит. Таким образом, ее электронная структура подобна скорее структуре линейного полиена, чем циклического. Известно, что п-ксилилен относительно неустойчивая, склонная к полимеризации система.

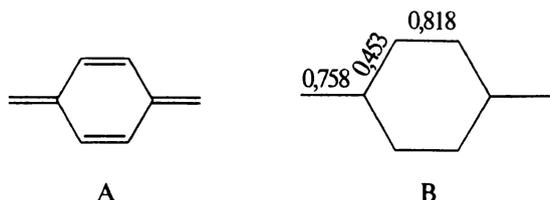


Рис. 10.19. Структурная формула молекулы п-ксилилена (А) и его граф (В). Над ребрами графа указаны порядки связей

Пример 3. Вычислим энергию делокализации в молекуле циклооктатетраена, которая является антиароматической системой ($8=4 \cdot 2$). Энергии ее заполненных МО принимают значения:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta, \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 &= \alpha + \sqrt{2}\beta, \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_5 &= \alpha.\end{aligned}$$

Полная π -электронная энергия с учетом чисел заполнения МО равна:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 8\alpha + 4(1 + \sqrt{2})\beta.$$

В молекуле циклооктатетраена можно выделить четыре этиленовых фрагмента, их энергия представляет собой энергию структуры с локализованными связями (рис. 10.18):

$$E_{\text{лок}} = 4E_{\text{этилен}} = 8\alpha + 8\beta.$$

Тогда энергия делокализации равна:

$$E_D = 8\alpha + 4(1 + \sqrt{2})\beta - (8\alpha + 8\beta) = 4(\sqrt{2} - 1)\beta \approx 1,657\beta.$$

Несмотря на то что формально циклооктатетраен является антиароматической системой (следовательно, не должен обладать устойчивостью), его энергия делокализации относительно большая величина (следовательно, он должен быть устойчивым). Это противоречие также свидетельствует о некоторой ограниченности правила Хюккеля, как, впрочем, и всей хюккелевской теории.

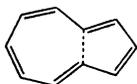
Электронное строение полициклических углеводородов. Строго говоря, правило Хюккеля не применимо к полициклическим углеводородам. Однако определенные закономерности существуют и в этом случае. Так, молекула азулена (рис. 10.20) является конденсированным бициклическим углеводородом, содержащим пятичленный и семичленный циклы (всего десять углеродных атомов).

A

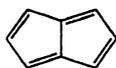
B

Рис. 10.20. Структурная формула молекулы азулена (A) и ее молекулярная диаграмма (B)

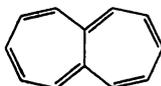
Порядки связей по периметру молекулы азулена велики и выровнены. Вместе с тем, порядок связи между атомами 4 и 5 значительно меньше, $P_{45} = 0,401$. Это обстоятельство позволяет рассматривать азулен как возмущенный диклодекапентаен, который, согласно правилу Хюккеля, является ароматическим ($4 \cdot 2 + 2 = 10$ π -электронов):



Ароматическим соединением является также **изоэлектронный аналог** азулена нафталин. В то же время молекулы пенталена и гепталена, содержащих 8 и 12 π -электронов соответственно (рис. 10.21), не являются ароматическими. Оба этих соединения относительно нестабильны и обладают значительной реакционной способностью.



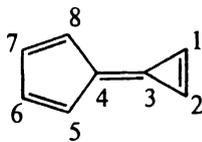
A



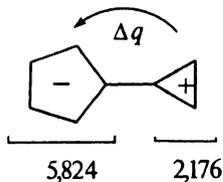
B

Рис. 10.21. Структурные формулы неароматических конденсированных углеводородов – пенталена (A) и гепталена (B)

Интересным примером ароматического соединения является калицен, содержащий $(5 + 3 = 8)$ π -электронов (рис. 10.22).



A



B

Рис. 10.22. Структурная формула молекулы калицена (A) и электронные плотности на циклах (B)

И трехчленный, и пятичленный циклы формально не удовлетворяют правилу $4n + 2$. Однако расчет электронной плотности методом МОХ показал, что в результате делокализации электронов происходит *перенос заряда* с трехчленного цикла на пятичленный. При этом электронная плотность на трехчленном цикле оказалась значительно меньше 3:

$$P_+ = P_{11} + P_{22} + P_{33} = 2,176,$$

в то время как на пятичленном цикле — больше пяти:

$$P_- = P_{44} + P_{55} + P_{66} + P_{77} + P_{88} = 5,824.$$

Отсюда величина переноса заряда легко может быть вычислена как разность

$$\Delta q = 3 - P_+ = 0,824$$

или

$$\Delta q = P_- - 5 = 0,824.$$

Следовательно, эффективная электронная плотность на трехчленном цикле равна $P_+ = 2,176 \approx 2$, а на пятичленном — $P_- = 5,824 \approx 6$. Таким образом, оба цикла системы приблизительно удовлетворяют правилу ароматичности.

Поскольку в молекуле калицена перенос заряда с трехчленного цикла на пятичленный осуществляется на большое расстояние, для вычисления π -электронного дипольного момента d можно воспользоваться формулой, аналогичной для дипольного момента двухатомной молекулы:

$$d = \Delta q \cdot \ell,$$

где Δq — величина переноса заряда, а ℓ — расстояние между центрами зарядов трехчленного и пятичленного циклов. При $\ell = 1,8 \text{ \AA}$ величина дипольного момента составляет 7,1 Д. Согласно экспериментальным данным, дипольный момент в молекуле калицена равен 6,3 Д.

Электронное строение радикалов. Радикалами называют системы, которые имеют один или несколько неспаренных электронов, а следовательно, в общем случае обладают ненулевым спином. Их также называют системами с *открытой электронной оболочкой*.

Монорадикалы — системы с одним неспаренным электроном, $S = 1/2$ (дублет). Они довольно часто встречаются в органической химии. Радикалы аллил и бензил являются монорадикалами.

Бирадикалы — системы с двумя неспаренными электронами. Они могут реализоваться как в синглетном ($S = 0$), так и в триплетном ($S = 1$) состояниях. Бирадикалы крайне неустойчивы, они редко проявляются в основном состоянии, чаще в возбужденном. Молекула циклобутана является синглетным бирадикалом. Примером бирадикала в триплетном состоянии является м-ксилилен (рис. 10.23).



Рис. 10.23. Структурная формула молекулы м-ксилилена и его граф

Трирадикалы — системы с тремя электронами, $S = 3/2$ (квартет). Это также, как правило, очень неустойчивые системы. Интересным примером является так называемый трирадикал Лео (рис. 10.24), устойчивость которого обеспечивается существенной делокализацией неспаренных электронов по цепи сопряжения.

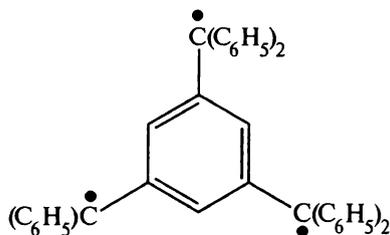


Рис. 10.24. Структурная формула трирадикала Лео

Согласно **правилу Овчинникова**, спин основного состояния альтернатного углеводорода равен полуразности числа атомов с меткой и числа атомов без метки

$$S = \frac{|n - n_0|}{2} \quad (10.3.5)$$

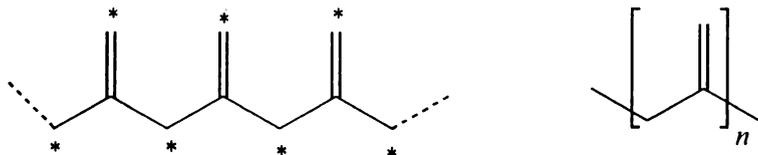
Спин основного состояния молекулы циклобутадиена равен: $S = \frac{2-2}{2} = 0$. А поскольку метод МОХ предсказывает для нее два неспаренных электрона (рис. 10.18), то такое состояние можно интерпретировать как синглетный бирадикал. В связи с этим на рис. 10.18 дважды вырожденный уровень молекулы циклобутадиена занят двумя электронами с противоположно направленными спинами.

Основное состояние молекулы м-ксилилена (рис. 10.23) с полным спином: $S = \frac{5-3}{2} = 1$ является триплетным. Следовательно, это бирадикальная система.

Спин основного состояния радикала бензила равен: $S = \frac{4-3}{2} = 1/2$.

Система с таким спином является дублетным монорадикалом.

Любопытно, что для некоторых полимерных молекул на основании (10.3.5) можно предположить неограниченный рост спина в зависимости от числа звеньев. Так, для полиаллильной цепочки с n звеньями



полный спин основного состояния равен $S = \frac{n}{2}$.

Спиновая плотность. Важнейшей характеристикой радикалов является *спиновая плотность* Q_μ – величина, характеризующая пространственное распределение неспаренного электрона. В случае, когда МО ЛКАО $|\varphi_k\rangle$ заселена одним электроном, спиновая плотность Q_μ на атоме μ равна квадрату орбитального коэффициента при АО с номером μ . Величины $c_{\mu k}^2$ определяют вероятность нахождения неспаренного электрона у данного атома.

В случае радикала бензила несвязывающая МО $|\varphi_s\rangle$ заселена одним электроном (табл.10.3). Квадраты орбитальных коэффициентов этой МО представляют собой спиновую плотность на соответствующих атомах (рис. 10.25). В скобках указаны экспериментальные величины.

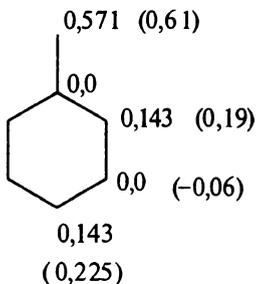


Рис. 10.25. Спиновые плотности на атомах радикала бензила

Из рис. 10.25 следует, что неспаренный электрон в радикале бензиле делокализован по четырем атомам углерода (с номерами 1, 3, 5, 7), причем наибольшая величина спиновой плотности приходится на метиленовый фрагмент.

В общем случае, когда имеется несколько наполовину занятых МО, спиновые плотности вычисляются по формуле

$$Q_\mu = \sum_k c_{\mu k}^2, \quad (10.3.6)$$

где суммирование проводят по орбиталям, заселенным одним электроном. Из выражения (10.3.6) следует, что спиновая плотность на атомах, вычисленная в методе МОХ, всегда положительная величина. Однако из экспериментальных данных и из расчета в рамках более строгих моделей известно, что спиновая плотность может быть отрицательной. Физически это означает, что в соответствующих положениях преобладают электроны с проекцией спина $-\frac{1}{2}$ (β -электроны).

§ 10.4. ТЕОРИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Индексы реакционной способности (ИРС) широко используются в квантовой химии при описании физико-химических свойств соединений, а также их биологической активности. ИРС можно разделить на две группы: **структурные** и **энергетические индексы** (табл. 10.6).

**Индексы реакционной способности
и свойства молекул**

Группа	ИРС	Предсказываемые свойства
Структурные индексы	Электронная плотность, заряды на атомах Порядки связей Индексы свободной валентности	Направление электрофильной и нуклеофильной атаки Энергия связей Направление атаки радикальной реакции
Энергетические индексы	Энергия высшей занятой МО Энергия нижней свободной МО Энергия связей Энергия протонирования Энергия электронных переходов Полная энергия	Энергия ионизации Сродство к электрону Энергия разрыва связи Направление протонирования Электронные спектры Конформации молекул

Различают также **статические** и **динамические** методы расчета ИРС. Подход к анализу реакционной способности, основанный на изучении электронного распределения в молекуле реагента, называют **приближением изолированной молекулы** (или статическим приближением). Этот подход базируется на **постулате Хэммонда**: электронное строение переходного состояния быстропротекающих реакций близко к строению исходных реагентов. Таким образом, опираясь на информацию об электронной плотности на атомах, порядках связей и т. д. в изолированной молекуле, можно предсказать свойства переходного состояния.

Динамический подход требует оценки энергии переходного состояния реакции. В связи с этим его называют **приближением реагирующей молекулы**.

Рассмотрим методы предсказания реакционной способности, разработанные в рамках метода МО Хюккеля. Несмотря на то что многие величины были изучены впоследствии с использованием современных расчетных методов, результаты метода МОХ остаются важными в идейном отношении.

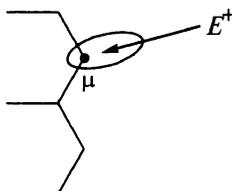
Метод Коулсона и Лонге-Хиггинса. Метод был предложен для предсказания направлений реакций электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения в сопряженных ароматических и гетероциклических соединениях. Перечислим основные положения метода.

Действию реагента легче всего подвергается тот атом углерода, который характеризуется:

- максимальным значением π -электронной плотности при электрофильной атаке;

- минимальным значением π -электронной плотности при нуклеофильной атаке;
- максимальным значением индекса свободной валентности в случае свободно-радикальных реакций;
- максимальным значением (по абсолютной величине) самополяризуемости как при электрофильных, так и при нуклеофильных атаках.

Приведем обоснование метода. Если электрофильная частица E^+ приближается к атому μ , то π -электроны молекулы смещаются в ее сторону, и атом μ приобретает частично положительный заряд.



Этот процесс можно смоделировать изменением кулоновского интеграла атома. Если изменение $\Delta\alpha_\mu$ невелико (что справедливо для начала реакции), то соответствующее изменение энергии МО может быть разложено в ряд теории возмущений (§ 7.2):

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(2)} + \dots, \quad (10.4.1)$$

где $\varepsilon_i^{(1)}$ и $\varepsilon_i^{(2)}$ – поправки к энергии МО первого, второго и т.д. порядков. Конкретные выражения для этих поправок можно найти из общих формул теории возмущений:

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{V} | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (10.4.2)$$

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{V} | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}, \quad (10.4.3)$$

где $|\varphi_i^{(0)}\rangle$ и $|\varphi_j^{(0)}\rangle$ – орбитали невозмущенной системы, а \hat{V} – оператор возмущения, который в рассматриваемом случае соответствует $\Delta\alpha_\mu$. В матричной формулировке оператор \hat{V} изображается в виде диагональной матрицы лишь с одним ненулевым элементом $V_{\mu\mu} = \Delta\alpha_\mu$:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & & 0 \\ \dots & & \dots \\ \dots & \Delta\alpha_\mu & \dots \\ \dots & & \dots \\ 0 & & 0 \end{pmatrix}. \quad (10.4.4)$$

Тогда поправка первого порядка к энергии МО записывается в виде:

$$\varepsilon_i^{(1)} = (c_{1i} \quad \dots \quad c_{\mu i} \quad \dots \quad \dots) \begin{pmatrix} 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \Delta\alpha_\mu & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{\mu i} \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = c_{\mu i}^2 \Delta\alpha_\mu. \quad (10.4.5)$$

Для нахождения поправки второго порядка найдем числитель в (10.4.3):

$$(c_{1j} \quad \dots \quad c_{\mu j} \quad \dots \quad \dots) \begin{pmatrix} 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \Delta\alpha_\mu & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ \dots \\ c_{\mu j} \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = c_{\mu j} c_{\mu j} \Delta\alpha_\mu. \quad (10.4.6)$$

С учетом (10.4.6) выражение для второй поправки $\varepsilon_i^{(2)}$ принимает вид:

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{(c_{\mu j} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} (\Delta\alpha_\mu)^2. \quad (10.4.7)$$

Таким образом, изменение энергии МО при изменении кулоновского интеграла представляется в виде ряда:

$$\Delta\varepsilon_i = c_{\mu i}^2 \Delta\alpha_\mu + \sum_{j \neq i} \frac{(c_{\mu j} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} (\Delta\alpha_\mu)^2 + \dots \quad (10.4.8)$$

Возьмем производную от (10.4.8), тогда коэффициенты при $\Delta\alpha_\mu$ и $(\Delta\alpha_\mu)^2$ в (10.4.8) равны соответственно:

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \alpha_\mu} = c_{\mu i}^2, \quad (10.4.9)$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_i}{\partial \alpha_\mu^2} = 2 \sum_{j \neq i} \frac{(c_{\mu j} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}}.$$

Просуммировав (10.4.8) по всем занятым орбиталям, а также учитывая числа заполнения МО электронами n_i , получаем выражение для изменения полной π -электронной энергии в ходе реакции:

$$\Delta E = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 (\Delta\alpha_\mu) + \sum_{i, j \neq i} n_i \frac{(c_{\mu j} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} (\Delta\alpha_\mu)^2 + \dots \quad (10.4.10)$$

Первое слагаемое в (10.4.10) включает в себя выражение для электронной плотности на атоме μ

$$P_{\mu\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2, \quad (10.4.11)$$

а второе — для самополяризуемости атома μ

$$\pi_{\mu\mu} = 2 \sum_{i,j \neq i} n_i \frac{(c_{\mu i} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}. \quad (10.4.12)$$

С учетом (10.4.11) и (10.4.12) выражение (10.4.10) можно переписать в компактной форме:

$$\Delta E = P_{\mu\mu} \Delta\alpha_{\mu} + \frac{1}{2} \pi_{\mu\mu} (\Delta\alpha_{\mu})^2 + \dots \quad (10.4.13)$$

Электронная плотность $P_{\mu\mu}$ и самополяризуемость $\pi_{\mu\mu}$ являются характеристиками электронного распределения в молекулах. Электронная плотность представляет собой производную от полной энергии по кулоновскому интегралу

$$P_{\mu\mu} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\mu}}. \quad (10.4.14)$$

Самополяризуемость атома $\pi_{\mu\mu}$ характеризует изменение электронной плотности атома μ при изменении кулоновского интеграла α_{μ}

$$\pi_{\mu\mu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_{\mu}^2} = \frac{\partial P_{\mu\mu}}{\partial \alpha_{\mu}}. \quad (10.4.15)$$

По аналогии с (10.4.12) определяют **атом-атомную поляризуемость** $\pi_{\mu\nu}$ (или коулсоновскую поляризуемость):

$$\pi_{\mu\nu} = \pi_{\nu\mu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_{\mu} \partial \alpha_{\nu}} = \frac{\partial P_{\mu\mu}}{\partial \alpha_{\nu}} = 2 \sum_{i,j \neq i} n_i \frac{c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\nu i} c_{\nu j}}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}. \quad (10.4.16)$$

Поляризуемость $\pi_{\mu\nu}$ характеризует изменение электронной плотности у атома μ при изменении кулоновского интеграла α_{ν} . Отметим, что поляризуемость $\pi_{\mu\nu}$ зависит от разности энергий МО, поэтому величины $\pi_{\mu\nu}$ записывают обычно в единицах $1/\beta$.

Величины атом-атомной поляризуемости применяются при интерпретации электронных характеристик сопряженных соединений. В качестве примера приведем величины атом-атомной поляризуемости для молекулы бутадиена (нумерацию атомов см. рис. 10.8):

$$\pi_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0,626 & -0,403 & 0,045 & -0,268 \\ -0,403 & 0,403 & -0,045 & 0,045 \\ 0,045 & -0,045 & 0,403 & -0,403 \\ -0,268 & 0,045 & -0,403 & 0,626 \end{pmatrix}. \quad (10.4.17)$$

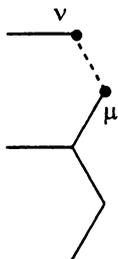
Диагональные элементы матрицы (10.4.17) соответствуют атомным самополяризуемостям, недиагональные — атом-атомным поляризуемостям. Анализ матрицы (10.4.17) показывает, что концевые атомы углерода наиболее чувствительны к изменению кулоновского интеграла α ($\pi_{11} > \pi_{22}$).

Основной вклад в изменение полной энергии (10.4.13) вносит первый член разложения $P_{\mu\mu} \Delta\alpha_{\mu}$. В реакциях с электрофилами $\Delta\alpha_{\mu} < 0$, а с нуклео-

филами $\Delta\alpha_\mu > 0$, поэтому в первом случае произведение $P_{\mu\mu}\Delta\alpha_\mu$ имеет отрицательный знак, а во втором — положительный, $P_{\mu\mu}\Delta\alpha_\mu > 0$. Таким образом, если реакция имеет несколько альтернативных путей, реализуется тот, при котором в случае электрофильного замещения электронная плотность атакующего атома $P_{\mu\mu}$ максимальна, а в случае нуклеофильного замещения — минимальна.

Однако для альтернантного углеводорода электронная плотность на каждом атоме равна единице, $P_{\mu\mu} = 1,000$, поэтому произведения $P_{\mu\mu}\Delta\alpha_\mu$ для всех атомов равны друг другу. Тогда различия в реакционных способностях атомов определяются слагаемыми, включающими их самополяризуемости $\pi_{\mu\mu}$. Поскольку самополяризуемости всегда отрицательны (с учетом размерности $1/\beta$), изменения ΔE будут больше по абсолютной величине для того атома, у которого самополяризуемость $\pi_{\mu\mu}$ максимальна (по абсолютной величине).

Аналогичный анализ можно провести и для ситуации, когда образуется (или разрушается) химическая связь между парой атомов π -системы:



В этом случае малым параметром выступает изменение резонансного интеграла связи $\Delta\beta_{\mu\nu}$. Матричное представление оператора возмущения \hat{V} имеет недиагональный вид:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & 0 & \beta_{\mu\nu} & \dots \\ \dots & \beta_{\mu\nu} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & & & 0 \end{pmatrix}. \quad (10.4.18)$$

Аналогично (10.4.5 – 10.4.13) можно выразить изменение полной π -электронной энергии в ходе такой реакции в виде ряда:

$$\Delta E = 2P_{\mu\nu}\Delta\beta + \pi_{\mu\nu;\mu\nu}(\Delta\beta)^2 + \dots, \quad (10.4.19)$$

где $P_{\mu\nu}$ — порядок связи между атомами μ и ν , а $\pi_{\mu\nu;\mu\nu}$ — поляризуемость типа связь-связь (коулсоновская собственная поляризуемость связи):

$$\pi_{\mu\nu;\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta^2} = \sum_{i,j \neq i} n_i \frac{(c_{\mu i} c_{\nu j} + c_{\nu i} c_{\mu j})^2}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}. \quad (10.4.20)$$

Пример 1. В качестве примера рассмотрим, как предсказывают в рамках метода Коулсона и Лонге-Хиггинса, по каким атомам в молекуле происхо-

дит электрофильная и нуклеофильная атаки. В табл. 10.7 приведены значения электронных плотностей P_{μ} и индексов свободной валентности F_{μ} на атомах в молекуле флуорантена:

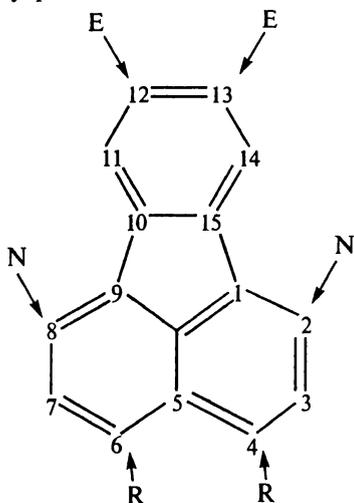


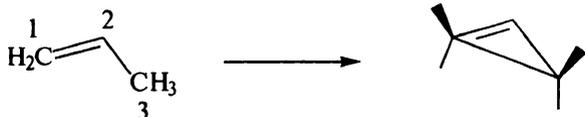
Таблица 10.7

Результаты расчета методом МОХ молекулы флуорантена

Атом μ	2	3	4	11	12
P_{μ}	0,945	1,005	0,958	0,997	1,008
F_{μ}	0,459	0,398	0,470	0,438	0,409

Из данных табл. 10.7 следует, что электрофильная реакция будет протекать по положениям 12 и 13 (максимальная электронная плотность), нуклеофильная — по положению 2 и 8 (минимальная электронная плотность), а радикальная реакция по положениям 4, 6 (максимальный индекс свободной валентности).

Пример 2. Как отмечалось в § 10.2, дальние порядки связей можно использовать для предсказания реакционной способности молекул. В качестве примера рассмотрим *электроциклическую реакцию* циклизации радикала аллила (или его иона):



Циклизация сопровождается образованием σ -связи. Такой процесс можно представить как поворот на 90° $2p_z$ -орбиталей концевых атомов углерода. Они могут повернуться в одном направлении (конротаторная циклизация) или в разных направлениях: одна орбиталь по часовой стрелке, а другая — против (дисротаторная циклизация). Из рис. 10.26 следует,

что при дисротаторной циклизации интеграл перекрывания имеет положительное значение. Поскольку это приводит к связыванию, то резонансный интеграл должен быть отрицательным, т. е. $\beta_{13} < 0$.

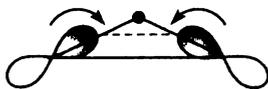


Рис. 10.26. Дисротаторное вращение концевых групп, $\beta_{13} < 0$

При конротаторной циклизации (10.27) осуществляется «разрыхляющий» тип перекрывания $2p_z$ -орбиталей концевых атомов углерода. Интеграл перекрывания при этом имеет отрицательные значения. Такой вариант процесса можно смоделировать введением положительного резонансного интеграла между атомами 1 и 3.

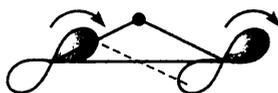


Рис. 10.27. Конротаторное вращение концевых групп аллила, $\beta_{13} > 0$

Как следует из рис. 10.26 и 10.27, для радикала аллила индексом реакционной способности является дальний порядок связи между концевыми атомами 1 и 3 — P_{13} . Приведем результаты хюккелевского расчета радикала аллила. В этом случае МОХ имеют вид:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{2}(|\chi_1\rangle + \sqrt{2}|\chi_2\rangle + |\chi_3\rangle),$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle - |\chi_3\rangle),$$

$$|\varphi_3\rangle = \frac{1}{2}(|\chi_1\rangle - \sqrt{2}|\chi_2\rangle + |\chi_3\rangle).$$

Энергетическая диаграмма МО для радикала аллила, его катиона и аниона представлена на рис. 10.28.

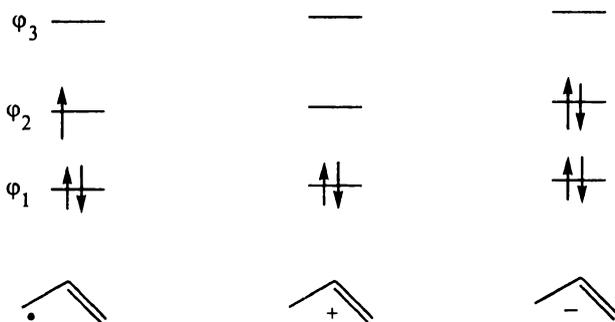


Рис. 10.28. Энергетические диаграммы МОХ для радикала аллила, его катиона и аниона

Подчеркнем особенность метода Хюккеля: молекулярные орбитали не изменяются при переходе от радикала к ионам. Изменяются лишь числа заполнения МО и, как следствие, полные π -электронные энергии. Это обстоятельство существенно облегчает расчет.

В табл. 10.8 показано, как вычисляют дальние порядки связей в радикале аллиле и его ионах с использованием коэффициентов разложения МО и их чисел заполнения.

Таблица 10.8

Дальние порядки связей P_{13}
в основном состоянии радикала аллила и его ионов

Молекула	Порядок связи P_{13}	Механизм циклизации
Радикал	$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 0$	Реакция запрещена
Катион	$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$	Дисротаторно, $\beta_{13} < 0$
Анион	$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = -\frac{1}{2}$	Конротаторно, $\beta_{13} > 0$

Таким образом, в первом порядке теории возмущений реакция циклизации аллила (для основного состояния) запрещена, катион аллила циклизуется по дисротаторному механизму, а анион — по конротаторному.

Подобный анализ можно провести и для возбужденных состояний (рис. 10.29):

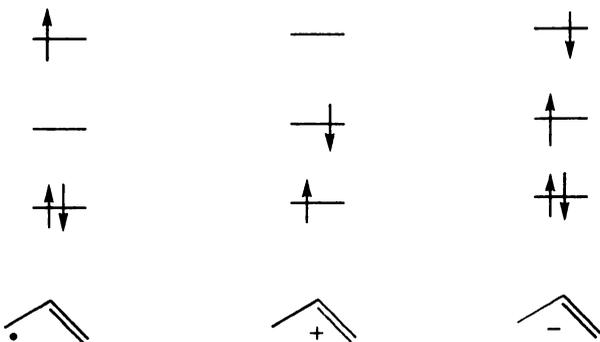


Рис. 10.29. Энергетические диаграммы МО для возбужденных состояний радикала аллила, его катиона и аниона

Дальние порядки связей в случае возбужденных состояний приведены в табл. 10.9. В этом случае картина возможных механизмов реакции цик-

лизации иная: радикал аллила и его анион циклизуются по дисротаторному механизму, а катион – по конротаторному.

Таблица 10.9

Дальние порядки связей P_{13}
в возбужденном состоянии радикала аллила и его ионов

Молекула	Порядок связи P_{13}	Механизм циклизации в возбужденном состоянии
Радикал	$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$	Дисротаторно, $\beta_{13} < 0$
Катион	$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = -\frac{1}{4}$	Конротаторно, $\beta_{13} > 0$
Анион	$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$	Дисротаторно, $\beta_{13} < 0$

Таким образом, механизм протекания реакции существенно зависит от состояния реагентов (основное или возбужденные).

Пример 3. Рассмотрим фотохимическую изомеризацию этилена. МОХ для этой молекулы имеют вид:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle),$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle - |\chi_2\rangle),$$

где $|\varphi_1\rangle$ – занятая МО, $|\varphi_2\rangle$ – вакантная (см. § 10.1).

Порядок связи между атомами углерода в основном состоянии молекулы этилена равен

$$P_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.$$

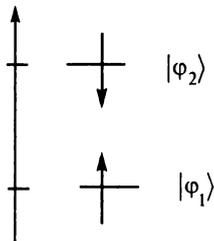


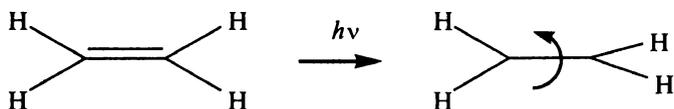
Рис. 10.30. Энергетическая диаграмма МОХ для возбужденного состояния молекулы этилена

Переход в возбужденное состояние осуществляется как *промотирование* (от латинского *promotion* – продвижение) электрона на вакантную орбиталь. Энергетическая диаграмма МОХ для возбужденного состояния молекулы этилена представлена на рис. 10.30.

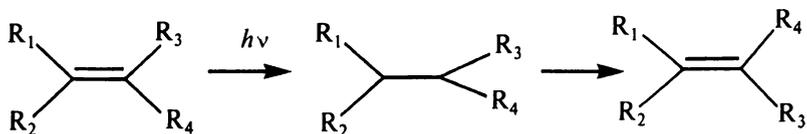
Тогда π -порядок связи в возбужденном состоянии молекулы этилена принимает нулевое значение:

$$P_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.$$

Следовательно, при переходе в возбужденное состояние углерод-углеродная связь оказывается простой (одинарной). Вокруг простых связей возможно свободное вращение CH_2 -групп:



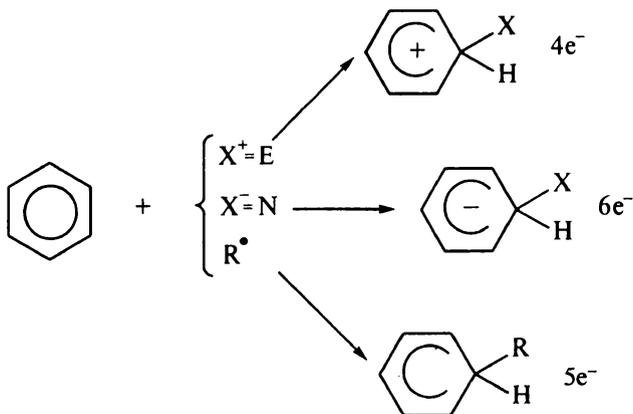
Такая модель может быть распространена и на более сложные соединения. Так, под действием световой волны можно предположить изомеризацию:



В связи с рассмотренными здесь примерами переноса электрона, вращения групп и т.д. не откажем себе в удовольствии процитировать известного французского химика Лионеля Салема: «Жизнь – это труд бесконечного множества молекул».

Метод Уэланда. В отличие от статического метода Коулсона и Лонге-Хиггинса метод Уэланда относится к группе динамических методов. В нем рассматривается переходное состояние, которое сильно отличается по своей структуре от молекулы реагента.

В качестве примера рассмотрим также реакции электрофильного, нуклеофильного и свободно-радикального замещения в ароматических соединениях. Каждая из реакций сопровождается образованием переходного состояния:

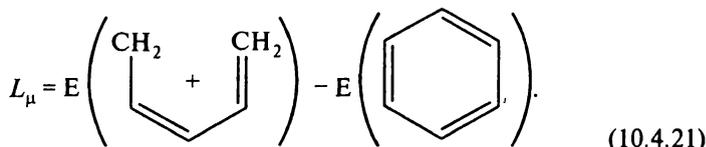


Образующийся в каждом из трех случаев σ -комплекс «выключает» один атом углерода из цепи сопряжения (этот атом находится в sp^3 гибридном состоянии). σ -Комплекс неустойчив и имеет энергию, близкую к энергии истинного переходного состояния.

Разность энергий σ -комплекса и молекулы реагента называют **энергией локализации атома** L_μ . Ее можно рассматривать как энергию активации реакции. В зависимости от типа атакующего реагента π -электронная структура комплекса оказывается различной.

Согласно Уэланду, преимущественное направление реакции определяется положением того атома углерода, для которого энергия локализации принимает наименьшее значение.

Пример 4. Вычислим в методе МОХ энергию локализации L_μ для реакции электрофильного замещения бензола. Она представляется как разность энергии катиона пентадиена и энергии молекулы бензола.



На рис. 10.31 представлена энергетическая диаграмма МОХ для радикала пентадиенила.

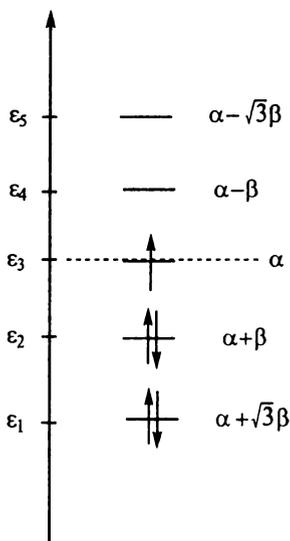


Рис. 10.31. Энергетическая диаграмма МОХ для радикала пентадиенила

Вычислим полную π -электронную энергию катиона пентадиенила

$$E_{\text{катион}} = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2(\alpha + \beta) = 4\alpha + 2(1 + \sqrt{3})\beta.$$

Тогда энергия делокализации равна

$$L_\mu = 4\alpha + 2(1 + \sqrt{3})\beta - (6\alpha + 8\beta) = -(\alpha + 2,536\beta)$$

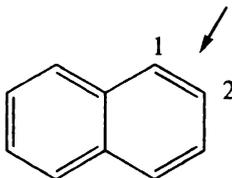
или, предполагая $\alpha = 0$, $L_\mu = 2,536$ (в единицах β).

Аналогичным образом можно показать, что энергия локализации для реакций нуклеофильного и свободно-радикального замещения принимает то же значение, $L_{\mu} = 2,536\beta$.

Этот результат является общим для всех четных альтернантных углеводородов:

$$L_{\mu}(E) = L_{\mu}(N) = L_{\mu}(R)$$

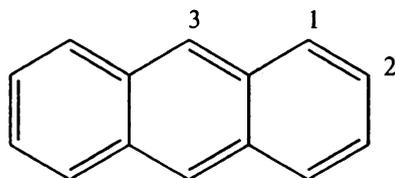
Пример 5. Молекула нафталина имеет два возможных реакционных центра. Согласно индексу Уэланда, реакция идет по положению 1:



$$L_1 = 2,299\beta,$$

$$L_2 = 2,480\beta.$$

Пример 6. Молекула антрацена имеет три возможных реакционных центра. Согласно индексу Уэланда, реакция идет по положению 3:

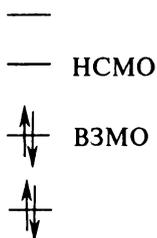


$$L_1 = 2,25\beta,$$

$$L_2 = 2,40\beta,$$

$$L_3 = 2,01\beta.$$

Теория граничных электронов Фукуи была предложена с целью определения центра электрофильной атаки на молекулу альтернантного углеводорода, а затем нашла широко применение в других задачах. Основная идея подхода заключается в том, что реакционная способность молекул определяется свойствами высшей занятой МО (ВЗМО) и нижней свободной МО (НСМО). Их называют **граничными орбиталями**.



В случае реакций электрофильного замещения связывание с электрофилом затронет прежде всего ВЗМО, так как электроны на этой орбитали наименее прочно удерживаются остовом и обладают наибольшей поляризуемостью. Электрофильное замещение в ароматическом ядре протекает преимущественно там, где электронная плотность на ВЗМО является наибольшей, а нуклеофильное — там, где электронная плотность на НСМО является наибольшей. В связи с этим в качестве индекса реакционной способности можно использовать электронную плотность на граничной орбитали. Электронные плотности на граничных орбиталях определяют по формулам:

$$P_{\mu}(\text{ВЗМО}) = c_{\mu, \text{ВЗМО}}^2, \quad (10.4.22)$$

$$P_{\mu}(\text{НСМО}) = c_{\mu, \text{НСМО}}^2, \quad (10.4.23)$$

По значениям $P_{\mu}(\text{ВЗМО})$ определяют активные центры внутри данной молекулы при электрофильной атаке.

Теория Хюккеля сыграла выдающуюся роль в формировании теоретических основ органической химии. Множество концептуально важных понятий современной химии восходят к простому методу Хюккеля. Однако простота хюккелевской вычислительной схемы — оборотная сторона ее недостатков. Среди основных недостатков метода — неучет межчастичных взаимодействий. Это приводит, в частности, к тому, что изомеры оказываются неразличимы. Например, молекулы цис- и транс-бутадиена



в методе Хюккеля описываются одной топологической матрицей и, как следствие, имеют один набор МО. В рамках метода Хюккеля практически невозможно получить количественное согласие экспериментальных и расчетных характеристик молекул. Изначально метод Хюккеля разработан для изучения плоских сопряженных углеводородов, и попытки его обобщения для расчета более широкого набора молекулярных структур, к сожалению, оказались не столь удачными.

Значение хюккелевской теории прекрасно охарактеризовали Вудворд и Хофман. Они писали, что последние годы «были отмечены плодотворным симбиозом органической химии и теории молекулярных орбиталей. По необходимости это был брачный союз плохой теории с хорошим экспериментом. В руках умных экспериментаторов эти идеи трансформировались в новые молекулы с необычными свойствами».

На сегодняшний день в связи с бурным развитием вычислительной техники и широким внедрением более совершенных вычислительных схем квантовой химии метод Хюккеля перестал играть заметную роль в исследовании структуры и свойств органических соединений. На передний план выдвинулись методики, явно учитывающие межэлектронное взаимодействие. Некоторые из них будут рассмотрены в главах 13 и 14.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

- Хюккель Эрих** (1896—1980). Немецкий физик и химик-теоретик, ученик П. Дебая. В 1923—1925 гг. совместно с Дебаем разработал теорию сильных электролитов (теория Дебая—Хюккеля). Основные работы в области квантово-химических методов изучения молекул, является автором широко известного метода молекулярных орбиталей Хюккеля. В 1930 г. сформулировал правило $4n + 2$ (правило Хюккеля), на основе которого объяснил устойчивость ароматического секстета.
- Коулсон Чарлз А.** (1910—1974). Английский математик и химик-теоретик, окончил Кембриджский университет. С 1947 г. — профессор Королевского химического колледжа в Лондоне, с 1952 г. — Оксфордского университета. Основные работы посвящены квантовой химии, внес существенный вклад в развитие метода МО. В 1939 г. ввел понятие о порядках связей, установил их зависимость от межатомных расстояний. В 1947 г. совместно с Х. Лонге-Хиггинсом развил молекулярно-орбитальную теорию сопряженных систем и свободных валентностей. Занимался расчетами молекул канцерогенных веществ, разработкой теории лекарств, исследованием водородных связей.
- Лонге-Хиггинс Хью К.** (р. 1923). Английский химик-теоретик, работал у Р. Малликена, затем преподавал в Манчестерском университете, Королевском колледже в Лондоне, в Кембриджском, Эдинбургском университетах. С 1974 г. — профессор в Суссекском университете в Брайтоне. Основные научные работы в области квантовой химии. В 1945 г. предсказал мостиковую структуру диборана, а также летучих боргидридов металлов. Совместно с Коулсоном развил молекулярно-орбитальную теорию сопряженных систем и свободных валентностей. Изучал спектры электронно-возбужденных молекул.
- Фукуи Кенити** (р. 1918). Японский химик. Основные исследования выполнены в области квантово-химической теории реакционной способности молекул, разработал теорию граничных электронов. Нобелевская премия по химии (1981, совм. Р. Хофманом).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

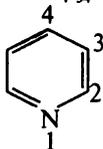
1. Перечислите основные приближения метода МО Хюккеля. Опишите вычислительную схему метода. Какой физический смысл имеют хюккелевские параметры?
2. Запишите формулы для вычисления электронной плотности, спиновой плотности, порядка связи и индекса свободной валентности в методе Хюккеля.
3. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля. Приведите примеры ароматических, неароматических и антиароматических углеродных циклов.
4. Приведите определение энергии делокализации. Опишите схему ее вычисления.
5. Постройте энергетические диаграммы МОХ для циклических структур C_nH_n , где $n = 3, 4, 5, 6$. Какие из них обладают ароматическими свойствами?

6. Какие углеводороды называют альтернантными? Приведите примеры альтернантных и неальтернантных углеводородов. Сформулируйте теоремы парности для альтернантных углеводородов.
7. Отличаются ли электронные плотности на атомах в молекулах: а) этилена и бутадиена; б) бензола и нафталина; в) нафталина и азулена; г) антрацена и фенантрена?
8. Какие молекулярные системы называют радикалами? Как классифицируют радикалы? Как можно вычислить полный спин альтернантного углеводорода?
9. Приведите примеры структурных и энергетических индексов реакционной способности, а также примеры их использования.
10. Охарактеризуйте методы, в рамках которых можно предсказывать реакционную способность соединений.

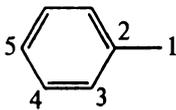
ЗАДАЧИ

1. Изобразите молекулярные графы, запишите топологические матрицы и детерминанты Хюккеля для следующих молекул и радикалов: а) этилена, аллила и бутадиена; б) циклопропена, циклобутадиена, пентадиена и бензола; в) нафталина и азулена; г) антрацена и фенантрена.
2. Вычислите энергии МОХ для молекулы этилена. Постройте энергетическую диаграмму МО основного и возбужденного состояний этилена. Вычислите соответствующие им полные электронные энергии.
3. Вычислите энергии МОХ для молекулы формальдегида. Полученные результаты сравните с соответствующими энергиями МОХ молекулы этилена. (При вычислениях используйте следующие хюккелевские параметры для атома кислорода: $\alpha_0 = \alpha + \beta$; $\beta_{CO} = \beta$, где α и β – параметры для атома углерода.)
4. Вычислите энергии МОХ для радикала аллила. Постройте энергетические диаграммы МО для радикала аллила, его катиона и аниона. Вычислите соответствующие энергии связывания. Обсудите полученные результаты.
5. Постройте энергетическую диаграмму МО и вычислите энергию делокализации для молекулы бутадиена, если для связывающих МО значения параметра x равны $-1,618$ и $-0,618$. Какой физический смысл имеет энергия делокализации?
6. Постройте энергетическую диаграмму МО и вычислите энергию делокализации для молекулы бензола, если для связывающих МО параметр x принимает значения: -2 , -1 и -1 .
7. Постройте энергетическую диаграмму МО и вычислите энергию делокализации для молекулы нафталина, если для связывающих МО параметр x принимает значения: $-2,303$; $-1,618$; $-1,3028$; $-1,000$; $-0,618$.
8. Постройте энергетическую диаграмму МОХ для радикала бензила, если для занятых МО получены следующие значения параметра x : $-2,101$; $-1,259$; $-1,000$; 0 .
9. Общее решение векового детерминанта в методе МОХ для циклического углеводорода с N атомами имеет вид: $x_k = -2\cos(2\pi k)/N$, где $k = 1, 2, \dots, N$. Используя этот результат, вычислите орбитальные энергии и энергии делокализации для: а) радикала циклопропена; б) молекулы циклобутадиена; в) радикала циклопентадиена.

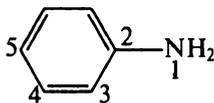
- Для молекулы этилена составьте хюккелевские уравнения для нахождения орбитальных коэффициентов. Вычислите орбитальные коэффициенты для связывающей и разрыхляющей МО. Запишите для них аналитические выражения, изобразите их графически.
- В рамках метода МОХ для молекулы этилена вычислите электронные плотности на атомах, порядок связи и индекс свободной валентности на атомах. Результаты расчета представьте на молекулярной диаграмме.
- В рамках метода МОХ для молекулы бутадиена вычислите электронные плотности на атомах, порядки связей и индексы свободной валентности. Результаты расчета представьте на молекулярной диаграмме.
- Вычислите индексы свободной валентности на атомах углерода в молекуле пиридина, если порядки связей (нумерация связей приведена на рис.) равны $\rho_{12} = 0,654$, $\rho_{23} = 0,669$ и $\rho_{34} = 0,665$.



- Вычислите индексы свободной валентности на атомах углерода в радикале бензиле, если порядки связей (нумерация связей приведена на рис.) равны $\rho_{12} = 0,635$, $\rho_{23} = 0,523$, $\rho_{34} = 0,705$, $\rho_{45} = 0,635$.



- Вычислите индексы свободной валентности на атомах углерода в молекуле анилина, если порядки связей (нумерация связей представлена на рис.) равны $\rho_{12} = 0,291$, $\rho_{23} = 0,637$, $\rho_{34} = 673$, $\rho_{45} = 0,663$.

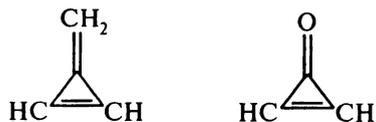


- Постройте молекулярную диаграмму для молекулы бензола, если известно, что порядок углерод-углеродной связи равен $0,667$.
- В некоторой молекулярной системе возможны электронные переходы между уровнями, для которых изменение квантового числа n равно ± 1 и ± 3 . Уровни энергии системы соответствуют значениям (в эВ): $E_1 = 0$, $E_2 = 6,24$, $E_3 = 18,72$, $E_4 = 21,85$. Укажите, между какими уровнями возможны переходы, и вычислите соответствующие им частоты (с^{-1}), волновые числа (см^{-1}) и длины волн (нм).
- Общее решение векового детерминанта в методе МОХ для линейного сопряженного углеводорода с N атомами имеет вид: $x_k = -2\cos(2\pi k)/N + 1$, где $k = 1, 2, \dots, N$. Используя этот результат, оцените энергию первого электронного перехода, первую энергию ионизации и сродство к электрону для молекул этилена, бутадиена, гексатриена и октатетраена.
- В рамках метода МОХ обсудите электронную структуру: а) триметиленметила; б) метиленициклопропена; в) дициклобутадиена; г) пентадиенила.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО РАСЧЕТА

Проведите квантово-химический расчет молекул методом MOX и выполните следующие задания:

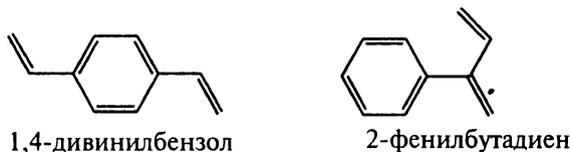
- Сравните электронную структуру молекул метиленициклопропена и циклопропенона (энергетические диаграммы МО, заряды на атомах, порядки связей):



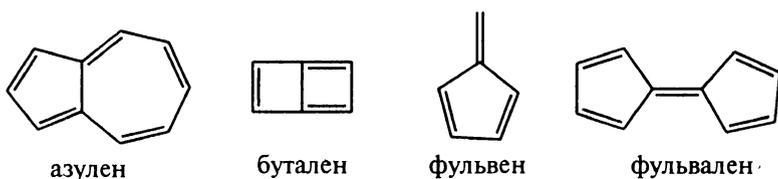
- Сравните электронную структуру молекул альтернантного и неальтернантного углеводорода (энергетические диаграммы МО, заряды на атомах, порядки связей):



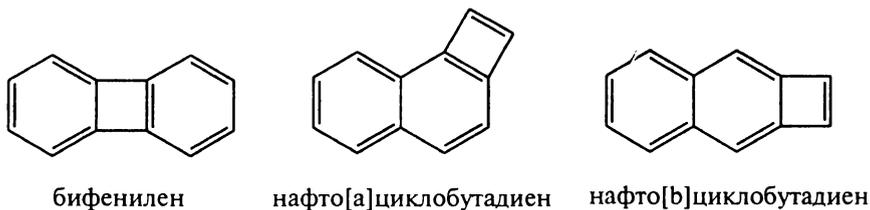
- Сравните энергетические диаграммы следующих молекул:



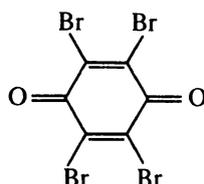
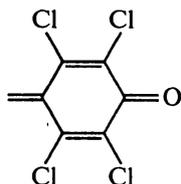
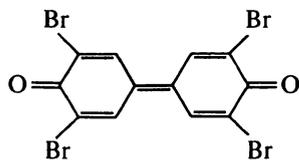
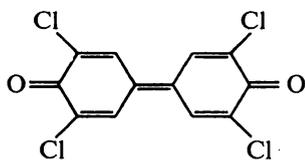
- Вычислите энергии делокализации следующих небензоидных структур:



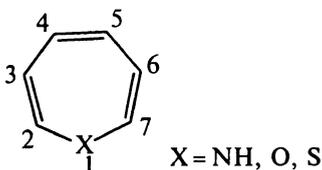
- Вычислите энергию делокализации и предскажите устойчивость в ряду следующих углеводородов:



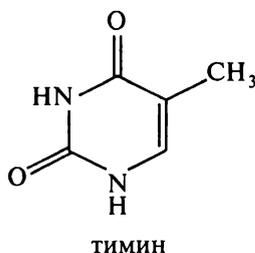
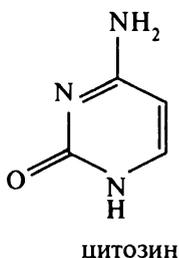
6. Сравните заряды на однотипных атомах кислорода и оцените акцепторные свойства следующих молекул:



7. Сравните порядки связей 2—7 в гетеронинах и обсудите их реакционную способность:



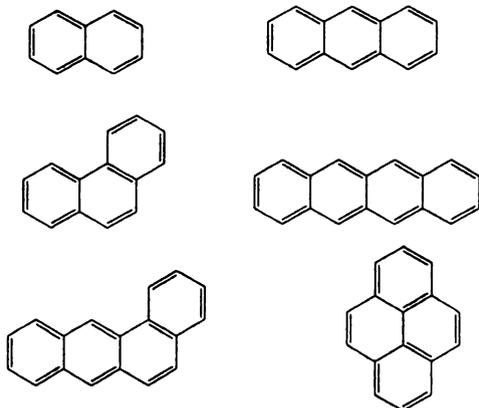
8. Сравните распределение зарядов на атомах и орбитальные энергии следующих нуклеотидных оснований:



9. Оцените энергию первого электронного перехода, первый потенциал ионизации и сродство к электрону в ряду молекул:

этилен, бутadiен, гексатриен, октатетраен.

10. Сравните положения полос поглощения следующих циклических сопряженных систем:



ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. — М.: Мир, 1977.
2. Хигаси К., Баба Х., Рембаум М. Квантовая органическая химия. — М.: Мир, 1967.
3. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. — М.: Мир, 1965.
4. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.
5. Ладик Я. Квантовая биохимия для химиков и биологов. — М.: Мир, 1975.
6. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. — М.: Мир, 1965.
7. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. — М.: Мир, 1984.
8. Быков Г. В. История органической химии. (Структурная химия. Физическая органическая химия. Расчетные методы.) — М., Химия, 1976.
9. Шевченко С. М. Молекула в пространстве. — Л.: Химия, 1986.
10. Кузнецов М. А., Мильман Б. Л., Шевченко С. М. Облик молекулы. — Л.: Химия, 1989.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Во многих случаях при нахождении молекулярной волновой функции удобно вместо линейных комбинаций атомных орбиталей (метод МО) явно рассматривать волновые функции электронных пар, образующих химическую связь. Соответствующий метод получил название метода валентных связей, или валентных схем (ВС). Этот метод представляет собой развитие работы В. Гайтлера и Ф. Лондона по расчету молекулы водорода. В основе метода лежит предположение о том, что атомы в молекуле в целом сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания обусловлены так называемым обменом электронов между атомами.

Содержание

§ 11.1. Резонансные структуры

Интерпретация химической связи в рамках метода ВС. Сравнение методов МО и ВС. Концепция резонанса. Резонансные (канонические) структуры. Энергия резонанса.

§ 11.2. Количественные характеристики молекул

Заряды на атомах, порядки связей, индексы свободной валентности и дипольные моменты.

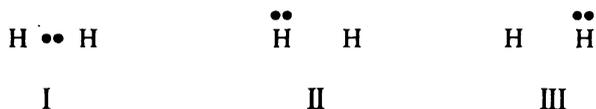
§ 11.3. Расчет энергии связи в молекуле водорода

§ 11.1. РЕЗОНАНСНЫЕ СТРУКТУРЫ

В методе валентных схем (ВС) образование химической связи описывается следующим образом. В ходе реакции атомы (вместе с валентными электронами) сближаются на определенное расстояние и начинают взаимодействовать. В результате электроны образуют пары (спариваются). Электронная пара обобществляется и связывает взаимодействующие атомы. Возникающие при этом связи локализованы в пространстве между парами атомов и независимы друг от друга.

Такая картина химической связи вполне соответствует классическим представлениям Г. Льюиса об образовании ковалентной связи. Однако для каждой молекулы, включая самую простейшую — молекулу водорода, можно предложить несколько схем спаривания электронов (или *валентных схем*). Каждой схеме спаривания можно поставить в соответствие так называемую *резонансную структуру*. Для двухатомных молекул водорода H_2 и хлороводорода HCl можно предложить три резонансные структуры, а для молекулы бензола (C_6H_6) в π -электронном приближении до 200. Рассмотрим примеры резонансных структур, а далее поясним соответствующую терминологию.

Пример 1. При образовании молекулы H_2 электронная пара может расположиться в пространстве между атомами (I), а может сместиться к первому атому водорода (II) или ко второму (III). При этом на атомах возникают соответствующие заряды. Каждую из трех возможных схем спаривания электронов можно изобразить с помощью электронно-точечных формул:



или с помощью обычных формул, принятых в химии (рис. 11.1).

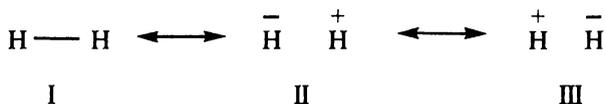


Рис. 11.1. Резонансные структуры молекулы H_2

Структуры I, II и III называют резонансными, или каноническими. Между резонансными структурами изображают символ \longleftrightarrow . Обратите внимание, для молекулы H_2 химики обычно записывают одну структурную формулу $H-H$, но при описании связи в этой молекуле в рамках метода ВС необходимо записать три резонансные структуры (I, II и III). Структуру I называют ковалентной, а структуры II и III – ионными структурами.

Очевидно, что полярности структур II и III сбалансированы. Тогда возникает вопрос, зачем для молекулы H_2 нужно учитывать ионные структуры? В § 11.3 мы покажем, что учет ионных структур необходим при точном описании химической связи.

Л. Полинг писал по этому поводу: «...связь в молекуле водорода обусловлена, главным образом, резонансом двух электронов между двумя ядрами. Это явление обеспечивает 80% полной энергии связи. Дополнительные 5% обусловлены ионными структурами H^+H^- и H^-H^+ . Обе эти структуры представлены в равной степени и поэтому не приводят к появлению у молекулы постоянного электрического момента. Оставшиеся 15% энергии связи могут быть приписаны сложным взаимодействиям...»

Следовательно, можно утверждать, что в молекуле H_2 связь ковалентная, неполярная, с *частично* ионным характером.

Пример 2. Для молекулы HCl также можно предложить три резонансные структуры (рис. 11.2).

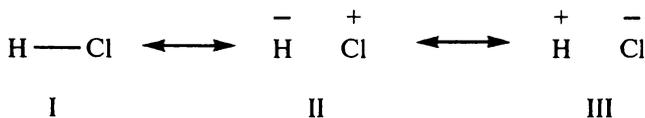


Рис. 11.2. Резонансные структуры молекулы HCl

Резонансные структуры строят в соответствии с классическими представлениями о химической связи. В связи с этим структура II маловероятна, т.к. электроотрицательность атома хлора больше, чем атома водорода, и атом хлора склонен принимать электроны, а не отдавать их. Следовательно, для молекулы HCl можно ограничиться двумя резонансными структурами I и III. Поскольку полярность этих структур не сбалансирована, ковалентная связь в молекуле HCl имеет частично ионный характер.

При построении набора наиболее значимых резонансных структур следует придерживаться следующих правил:

- Смещение электронной пары в резонансной структуре происходит к атому того химического элемента, у которого электроотрицательность больше.
- Заряды на атомах в резонансной структуре не должны иметь большие отрицательные или положительные значения.
- Заряды на соседних атомах в резонансной структуре должны иметь противоположные знаки.

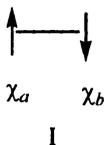
Рассмотрим строение волновой функции метода ВС на примере молекулы водорода H₂. Для нее можно предложить одну ковалентную структуру и две ионных (рис. 11.1). Обозначим атомные орбитали двух атомов водорода соответственно как $|\chi_a\rangle$ и $|\chi_b\rangle$. Тогда ковалентная структура I (рис. 11.1) может быть описана как произведение двух АО:

$$|\chi_a(1)\chi_b(2)\rangle, \quad (11.1.1)$$

а с учетом спинового множителя:

$$|\chi_a(1)\chi_b(2)\rangle|\alpha(1)\beta(2)\rangle. \quad (11.1.2)$$

Волновой функции (11.1.2) соответствует графическое изображение:



Волновая функция (11.1.2) не удовлетворяет требованию антисимметрии (см. § 8.2). Однако ее можно антисимметризовать и получить линейные комбинации вида:

$$|\psi\rangle = |\chi_a\chi_b \pm \chi_b\chi_a\rangle|\alpha\beta \mp \beta\alpha\rangle. \quad (11.1.3)$$

В (11.1.3) для простоты записи мы опустили индексы, фиксирующие номера электронов. Первая функция в произведении $\chi_a\chi_b$ (или $\chi_b\chi_a$) зависит от координат первого электрона, а вторая — от координат второго. Спиновые свойства многоэлектронных волновых функций рассмотрены в § 8.2. Синглетному состоянию в выражении (11.1.3) соответствует верхний знак, а триплетному — нижний. Следовательно, ковалентной структуре I соответствует функция синглетного состояния:

$$|\psi_{\text{ков.}}\rangle = |\chi_a\chi_b + \chi_b\chi_a\rangle|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle. \quad (11.1.4)$$

Ионные структуры можно также представить графически:

Им соответствуют волновые функции

$$|\Psi_{\text{ион-II}}\rangle = |\chi_a \chi_a\rangle |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle, \quad (11.1.5)$$

$$|\Psi_{\text{ион-III}}\rangle = |\chi_b \chi_b\rangle |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle. \quad (11.1.6)$$

Таким образом, волновая функция метода ВС (без учета спинового множителя, который одинаков во всех трех компонентах) может быть представлена в виде:

$$|\Psi_{\text{BC}}\rangle = a_1 |\chi_a \chi_b + \chi_b \chi_a\rangle + a_2 |\chi_a \chi_a\rangle + a_3 |\chi_b \chi_b\rangle. \quad (11.1.7)$$

Коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 определяют относительный вклад ковалентных и ионных структур соответственно. При этом величину $(a_2^2 + a_3^2)$ обычно называют степенью ионности волновой функции $|\Psi_{\text{BC}}\rangle$. Коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 находят вариационным методом.

Рассмотрим для сравнения волновую функцию метода МО. В молекуле водорода два электрона занимают одну орбиталь

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_a\rangle + |\chi_b\rangle). \quad (11.1.8)$$

Двухэлектронная волновая функция метода МО с учетом спиновой компоненты записывается в виде:

$$|\Psi_{\text{MO}}\rangle = |\varphi(1)\varphi(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(1)\rangle. \quad (11.1.9)$$

Подставим (11.1.8) в (11.1.9) и, опуская спиновый множитель, получим:

$$|\Psi_{\text{MO}}\rangle = \frac{1}{2} (|\chi_a(1) + \chi_b(1)\rangle (|\chi_a(2) + \chi_b(2)\rangle)). \quad (11.1.10)$$

После простых преобразований выражение (11.1.10) приводится к виду:

$$|\Psi_{\text{MO}}\rangle = \frac{1}{2} |\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2) + \chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2)\rangle. \quad (11.1.11)$$

А если опустить нумерацию электронов в (11.1.11), получим компактную форму:

$$|\Psi_{\text{MO}}\rangle = \frac{1}{2} (|\chi_a \chi_b\rangle + |\chi_b \chi_a\rangle + |\chi_a \chi_a\rangle + |\chi_b \chi_b\rangle). \quad (11.1.12)$$

Сравнение (11.1.7) и (11.1.12) позволяет обнаружить характерные черты методов МО и ВС. В методе МО вклады ионных и ковалентных структур всегда равны, в то время как в методе ВС наличие свободно варьируемых коэффициентов a_1 , a_2 и a_3 делает волновую функцию более гибкой.

Указанный недостаток метода МО проявляется при описании процесса диссоциации, при котором молекула распадается на два атома, каждый из них «уходит» с одним электроном:

Корректная волновая функция двух несвязанных атомов не должна содержать ионные компоненты. В волновой функции метода ВС (11.1.7) коэффициенты при ионных вкладах могут равняться нулю, $a_2 = a_3 = 0$. А «жесткость» волновой функции метода МО (11.1.12) не позволяет реализовать такую ситуацию.

В методе ВС волновая функция двух несвязанных атомов содержит только ковалентные составляющие:

$$|\psi_{BC}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\chi_a\chi_b + \chi_b\chi_a\rangle. \quad (11.1.13)$$

(Коэффициент $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ находится непосредственно из условия нормировки.)

Указанная выше особенность метода МО приводит к тому, что энергетические кривые процесса диссоциации оказываются некорректными, в особенности на больших межатомных расстояниях, в то время как метод ВС дает качественно верное описание распада (или образования) химической связи (рис. 11.3).

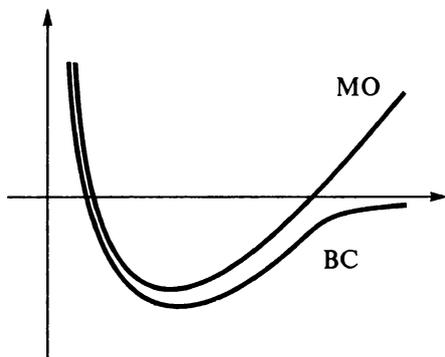


Рис. 11.3. Типичные кривые диссоциации двухатомной молекулы, полученные с помощью методов МО и ВС

Пример 3. Еще во времена Кекуле было известно, что классическая структура молекулы бензола не отражает всех его свойств. Для объяснения равноценности всех связей нужны, по крайней мере, две структуры (рис. 11.4).

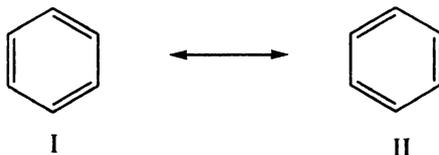


Рис. 11.4. Структуры Кекуле

Однако они не исчерпывают весь возможный набор резонансных структур для бензола. Так, Дьюар предложил три ковалентные структуры, в которых связаны между собой атомы углерода, находящиеся в пара-положении по отношению друг к другу (рис. 11.5).

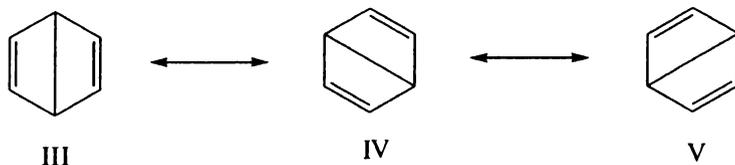
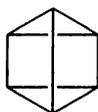
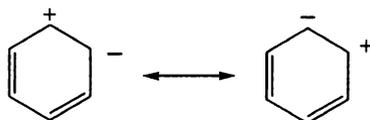


Рис. 11.5. Структуры Дьюара

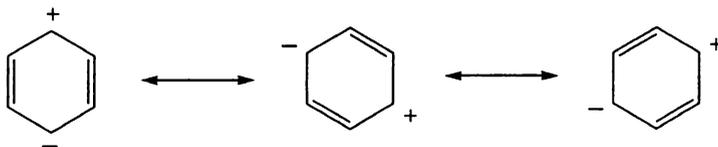
Необычный пример ковалентной структуры предложил Ладенбург:



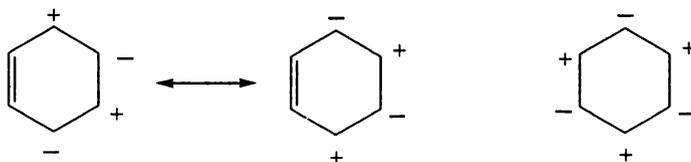
Для молекулы бензола можно также изобразить целый ряд ионных структур. *Монополярные* структуры можно построить, исходя из кекулевских структур, последовательно разрушая ковалентные связи. Например, для одной пары связанных атомов получаем две ионные структуры типа:



Для несвязанных атомов также можно построить ионные структуры:



Известны *биполярные* и даже *триполярные* ионные структуры:



• **Концепция резонанса.** Рассмотрим основное состояние молекулярной системы, которое описывается точной волновой функцией $|\psi_0\rangle$. Предположим, что для него в соответствии с классическими представлениями о валентности можно построить две резонансные структуры I и II. Каждая

из резонансных структур описывается соответственно волновой функцией $|\psi_I\rangle$ и $|\psi_{II}\rangle$. Согласно принципу суперпозиции, функция

$$|\psi\rangle = a_1 |\psi_I\rangle + a_2 |\psi_{II}\rangle \quad (11.1.14)$$

также является волновой функцией рассматриваемой молекулярной системы. В рамках вариационного метода можно найти такие коэффициенты a_1 и a_2 , при которых энергия $E = E(a_1, a_2)$, вычисленная с волновой функцией (11.1.14), принимает минимальное значение. Тогда приближенная функция (11.1.14), будет наилучшим приближением к точной волновой функции основного состояния системы $|\psi_0\rangle$.

Если $a_1 \gg a_2$, то приближенная функция (11.1.14) очень близка к функции $|\psi_I\rangle$. В этом случае основное состояние системы можно изображать только структурой I, а структуру II можно вовсе не рассматривать. И наоборот, если $a_1 \ll a_2$, то приближенная функция (11.1.14) очень близка к функции $|\psi_{II}\rangle$. В этом случае основное состояние системы адекватно изображается структурой II.

Если же $a_1 \approx a_2$, то приближенная функция образована частично из функции $|\psi_I\rangle$ и частично из функции $|\psi_{II}\rangle$. В таком случае основное состояние молекулярной системы следует изображать двумя структурами I и II. При этом говорят, что структура *резонирует* между структурами I и II.

Концепция резонанса введена в квантовую механику Гейзенбергом. Он полагал, что интерпретация многих свойств молекулярных систем аналогична классическому резонансу. Как известно, *резонируют* два маятника с одинаковой частотой колебаний, закрепленные на одной опоре. Точно так же, согласно Гейзенбергу молекулярная система *резонирует* между двумя структурами I и II. В дальнейшем оказалось, что эта аналогия не объясняет *энергию резонанса*, и ею перестали пользоваться. (Однако соответствующая терминология сохранилась.) Дело в том, что взаимодействие резонансных структур между собой приводит к понижению энергии изолированных состояний. Это означает, что квантово-механический резонанс стабилизирует энергию системы. В классическом резонансе этого не происходит.

Итак, в общем случае молекулярная структура может быть представлена как суперпозиция определенного числа других структур, которые называют **резонансными**. Ее волновая функция записывается в виде:

$$|\psi\rangle = a_1 |\psi_I\rangle + a_2 |\psi_{II}\rangle + a_3 |\psi_{III}\rangle + \dots, \quad (11.1.15)$$

где a_i , $i = 1, 2, 3, \dots$ — коэффициенты, определяющие вклад соответствующей структуры в резонанс. Квадрат коэффициента a_i^2 определяет **вес резонансной структуры**. В соответствии с требованием нормировки волновой функции эти коэффициенты выбирают так, чтобы выполнялось условие

$$\sum_i a_i^2 = 1. \quad (11.1.16)$$

Если для бензола в резонанс включены только структуры Кекуле (рис. 11.4), то

$$\begin{aligned} a_1 &= a_2, \\ a_1^2 + a_2^2 &= 1. \end{aligned}$$

Откуда следует, что $a_1^2 = a_2^2 = 0,5$ (или 50%). Если для бензола в резонанс включены структуры Кекуле (рис. 11.4) и три структуры Дьюара (рис. 11.5), то вариационный расчет дает следующие значения коэффициентов разложения:

$$a_1^2 = a_2^2 = 0,39 \quad (39\%),$$

$$a_3^2 = a_4^2 = a_5^2 = 0,07 \quad (7\%).$$

Отметим несколько важных особенностей концепции резонанса.

- Каждой из резонансных структур (I, II, III, ...) соответствуют волновые функции ($|\psi_I\rangle$, $|\psi_{II}\rangle$, $|\psi_{III}\rangle$, ...), а каждой волновой функции соответствуют энергии (E_I , E_{II} , E_{III} , ...).
- Энергии резонансных структур, как и сами резонансные структуры, не обнаруживают себя в эксперименте.
- В эксперименте можно наблюдать *молекулярную структуру*, соответствующую промежуточному состоянию, а также энергию, соответствующую полной волновой функции (11.1.15).

Итак, вследствие резонанса молекула имеет определенную структуру, которая не идентична ни одной из резонансных структур, но в тоже время обладает в определенной степени всеми их свойствами. Реальное состояние молекулы не совпадает с состоянием, изображаемым одной лишь резонансной структурой, а является, как говорят, *промежуточным* состоянием, изображаемым двумя или несколькими резонансными структурами. Молекулярная структура является *промежуточной* между резонансными структурами.

Резонанс не следует понимать как *динамическое равновесие*, в результате которого молекула какое-то время имеет структуру I, а затем превращается в молекулу со структурой II и т.д. Если бы в бензоле молекулы имели структуру I, а затем переходили в структуру II, каждая связь между атомами углерода какое-то время была бы двойной, а затем становилась бы простой. Однако она не является ни двойной, ни простой, а представляет собой новый тип связи, который не встречается в классической химии. Такую связь называют *ароматической*.

Л. Полинг предложил вот какое сравнение: «Мул — гибрид лошади и осла, но отсюда не следует, что часть мулов — лошади, а другая — осла. Это не означает также, что каждый мул часть времени является лошадью, а остальное — ослом. Мул — новый вид животного, не лошадь и не осел, а промежуточный тип между ними, обладающий в некоторой степени качествами осла и лошади».

Энергия резонанса. В отличие от классического случая квантово-механический резонанс приводит к стабилизации энергии системы. Предположим, что энергии резонансных структур I и II равны соответственно E_I и E_{II} , причем $E_I < E_{II}$. Тогда энергия молекулярной структуры с волновой функцией (11.1.1) окажется меньше, чем энергия E_I . Разность энергий молекулярной структуры и самой устойчивой резонансной структуры называется **энергией резонанса** E_R . (В методе МО ЛКАО ее аналогом является энергия делокализации.)

На рис. 11.6 представлена энергетическая диаграмма, которая поясняет определение энергии резонанса для молекулы бензола при условии, что в резонанс вступают две структуры Кекуле (I, II) и три структуры Дьюара

(III, IV, V). В данном случае энергия резонанса равна разности энергий структуры Кекуле и молекулярной структуры с волновой функцией

$$|\psi\rangle = a_1|\psi_I\rangle + a_2|\psi_{II}\rangle + a_3|\psi_{III}\rangle + a_4|\psi_{IV}\rangle + a_5|\psi_V\rangle. \quad (11.1.17)$$

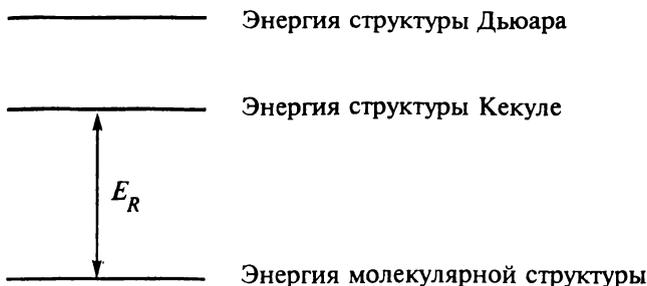


Рис. 11.6. Энергия резонанса E_R

Энергия резонанса зависит от взаимодействия между резонансными структурами и от разности их энергий. Анализ этой зависимости позволяет сформулировать следующие свойства энергии резонанса:

- Чем меньше энергия резонансной структуры, тем больше ее вклад в основное состояние молекулы.
- Чем больше разность энергий резонансных структур, тем меньше энергия резонанса.
- При прочих равных условиях энергия резонанса возрастает с увеличением числа резонирующих структур.

§ 11.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ

В рамках метода ВС предложены простые формулы для расчета таких количественных характеристик молекул, как заряд на атоме, порядок связи, индекс свободной валентности.

Предположим, что волновая функция метода ВС описывается суперпозицией вида:

$$|\psi\rangle = a_1|\psi_I\rangle + a_2|\psi_{II}\rangle + a_3|\psi_{III}\rangle + \dots, \quad (11.2.1)$$

причем в силу условия нормировки

$$\sum_i a_i^2 = 1. \quad (11.2.2)$$

При этом также предполагается, что волновые функции резонансных структур нормированы и ортогональны:

$$\begin{aligned} \langle\psi_I|\psi_I\rangle &= \langle\psi_{II}|\psi_{II}\rangle = \dots = 1, \\ \langle\psi_I|\psi_{II}\rangle &= \langle\psi_{II}|\psi_{III}\rangle = \dots = 0. \end{aligned} \quad (11.2.3)$$

Заряд на атоме μ в резонансной структуре с номером i обозначим $Q_\mu^{(i)}$. Тогда общий заряд на атоме μ с учетом всех структур, включенных в резонанс (11.2.1), определяется формулой:

$$Q_{\mu} = a_1^2 Q_{\mu}^{(1)} + a_2^2 Q_{\mu}^{(2)} + \dots \quad (11.2.4)$$

где a_i^2 – вес структуры с номером i ($i=1, 2, \dots$).

Пример 1. Вычислим заряд на атомах в карбонат-ионе CO_3^{2-} . Структура этого иона может быть описана как резонанс трех структур (рис. 11.7).

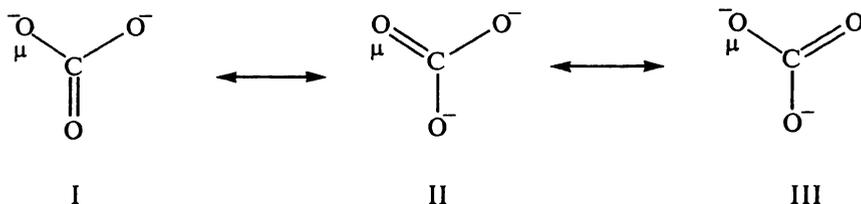


Рис. 11.7. Резонансные структуры карбонат-иона CO_3^{2-}

Очевидно, что вклад в резонанс структур I, II и III должен быть одинаков, тогда

$$\psi = a(\psi_I + \psi_{II} + \psi_{III}).$$

Коэффициент разложения a можно найти из условия (11.2.2)

$$3a^2 = 1, \\ a = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

В каждой резонансной структуре указаны заряды на атомах (рис. 11.7). Выберем определенный атом, например O_{μ} . Заряды на этом атоме равны

$$Q_{\text{O}}^{(I)} = Q_{\text{O}}^{(III)} = -1, \quad Q_{\text{O}}^{(II)} = 0.$$

Следовательно, согласно (11.2.4), общий заряд на атоме кислорода принимает значение

$$Q_{\text{O}} = \frac{1}{3}(-1 + 0 - 1) = -\frac{2}{3}.$$

Аналогично вычисляется заряд на атоме углерода:

$$Q_{\text{C}} = 0.$$

Пример 2. Для аниона бензила можно предложить пять резонансных структур:

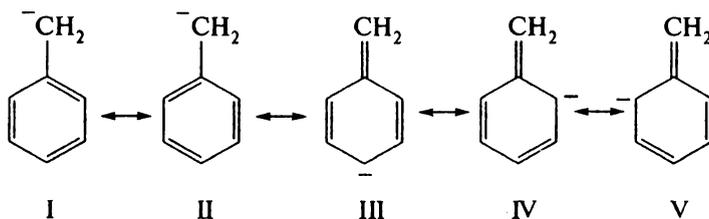


Рис. 11.8. Резонансные структуры аниона бензила

Очевидно, что структуры I и II эквивалентны и поэтому должны давать одинаковый вклад в волновую функцию. Также эквивалентны структуры III, IV и V. Следовательно, волновая функция может быть представлена в виде:

$$\psi = a(\psi_I + \psi_{II}) + b(\psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V).$$

Предположим, что вклад структур I и II вдвое больше, чем вклад структур III, IV и V:

$$a^2 = 2b^2.$$

Из условия нормировки получаем

$$2b^2 + 2b^2 + b^2 + b^2 + b^2 = 1,$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{7}}.$$

Заряд на атомах углерода в пара- и орто-положениях оказывается одинаковым, а в мета-положении равен нулю:

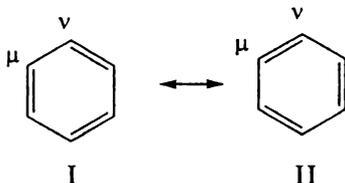
$$Q^{\text{пара, орто}} = -\frac{1}{7}, \quad Q^{\text{мета}} = 0.$$

Порядок связи между атомами μ и ν определяется формулой

$$P_{\mu\nu} = a_1^2 P_{\mu\nu}^{(1)} + a_2^2 P_{\mu\nu}^{(2)} + \dots, \quad (11.2.5)$$

где $P_{\mu\nu}^{(i)}$ — порядок связи между атомами μ и ν в резонансной структуре с номером i .

Пример 3. Представим молекулу бензола как «резонанс» двух структур Кекуле, в каждой из них выделим пару связанных атомов μ и ν :



Тогда с учетом условия (11.2.2) волновая функция принимает вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_I + \psi_{II}).$$

Порядки связей между выбранной парой атомов μ и ν в резонансных структурах I и II принимают значения: $P_{\mu\nu}^{(1)} = 1$ и $P_{\mu\nu}^{(2)} = 2$. С учетом (11.2.5) порядок связи между атомами μ и ν в молекуле бензола равен

$$P_{\mu\nu}(\text{BC}) = \frac{1}{2}(1 + 2) = 1,5.$$

Если включить в резонанс структуры Кекуле и Дьюара, то величина порядка связи оказывается равной

$$P_{\mu\nu}(\text{BC}) = 1,45.$$

Этот результат заметно отличается от порядка, вычисленного в методе МО Хюккеля:

$$P_{\mu\nu}(\text{MOX}) = 1,666.$$

Индекс свободной валентности в методе ВС определяется формулой:

$$F_{\mu} = 4,000 - \sum_{\nu} P_{\mu\nu}. \quad (11.2.6)$$

В отличие от метода МО Хюккеля, максимально возможная степень связности атома углерода в методе ВС принимается равной четырем (классическая валентность атома углерода). В случае резонанса только кекулевских структур индекс F_{μ} на атоме углерода равен нулю, а если учесть также резонанс дьюаровских структур, то $F_{\mu} = 0,1$. Последний результат является, как говорят, более реалистичным, т.е. более корректно отражает свойства бензола.

Дипольный момент молекулы \vec{d} определяется по формуле

$$\vec{d} = a_1^2 \vec{d}_1 + a_2^2 \vec{d}_2 + \dots, \quad (11.2.7)$$

где \vec{d}_i – дипольные моменты отдельных резонансных структур.

На основе формулы (11.2.7) Л. Полинг объяснил anomalно низкий дипольный момент монооксида углерода CO (0,11 D) с положительным концом диполя на атоме кислорода. Молекулу CO можно описать резонансом трех структур

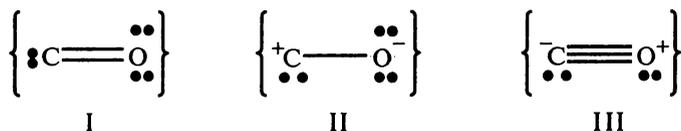


Рис. 11.9. Резонансные структуры молекулы CO

Естественно предположить, что в ковалентной структуре I дипольный момент равен нулю, $\vec{d}_1 = 0$, а в ионных структурах II и III дипольные моменты противоположно направлены и практически одинаковы, $\vec{d}_2 \approx -\vec{d}_3$. Тогда

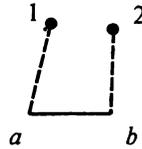
$$\vec{d} = a_2^2 \vec{d}_2 + a_3^2 \vec{d}_3 = a_2^2 (\vec{d}_2 - \vec{d}_3).$$

Именно малая величина дипольного момента указывает на то, что вклады структур II и III примерно одинаковы. Заметим, что длина связи в молекуле CO (1,13 Å) меньше, чем длина обычной двойной связи C=O (1,22 Å).

§ 11.3. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ ВОДОРОДА

Впервые расчет энергии связи в молекуле водорода H₂ был проведен В. Гайтлером и Ф. Лондоном в 1927 году. В этой работе заложены основы метода ВС, и собственно с нее ведет свое начало квантовая химия.

Обозначим атомы водорода символами a и b , а электроны — 1 и 2. Предположим также, что на атомах водорода централизованы $1s$ -орбитали.



$$\chi_a = (1s)_a$$

$$\chi_b = (1s)_b$$

Как отмечалось в § 11.1, если расстояние между атомами R в молекуле H_2 стремится к бесконечности (например, при диссоциации $R \rightarrow \infty$), то корректная волновая функция метода ВС должна иметь вид:

$$|\psi\rangle \sim |\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)\rangle. \quad (11.3.1)$$

Атомные орбитали в (11.3.1) являются решением задачи для атома водорода (запись в а. е.):

$$\chi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{-r_{a1}}{a_0}\right)}, \quad (11.3.2)$$

$$\chi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{-r_{b2}}{a_0}\right)}. \quad (11.3.3)$$

Энергия, соответствующая функции (11.3.1) при условии $R \rightarrow \infty$, равна сумме энергий изолированных атомов водорода:

$$E = 2E_H. \quad (11.3.4)$$

Общий вид волновой функции молекулы H_2 можно получить, если провести антисимметризацию (11.3.1) с учетом спинового множителя. Эта процедура приводит к двум антисимметричным нормированным функциям:

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(2+2S^2)}} |\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle, \quad (11.3.5)$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(2-2S^2)}} |\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle, \quad (11.3.6)$$

где знак «+» соответствует синглетному (основному) состоянию, а «-» — триплетному состоянию (см. § 8.2). В (11.3.5) и (11.3.6) величина S — интеграл перекрывания $1s$ -орбиталей:

$$S = \langle \chi_a | \chi_b \rangle. \quad (11.3.7)$$

В расчетах Гайтлера и Лондона молекулы водорода при равновесной геометрии использовались волновые функции (11.3.5) и (11.3.6).

Выражение для энергии молекулы водорода в синглетном (основном) состоянии имеет вид:

$$E_+ = \langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_+ \rangle. \quad (11.3.8)$$

Подстановка в (11.3.8) волновой функции (11.3.5) приводит к выражению:

$$E_+ = \frac{Q + K}{1 + S^2}. \quad (11.3.9)$$

Величину Q обычно называют *кулоновским интегралом* метода ВС,

$$Q = \langle \chi_a \chi_b | \hat{H} | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (11.3.10)$$

а величину K — *обменным интегралом*,

$$K = \langle \chi_a \chi_b | \hat{H} | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (11.3.11)$$

Выражение для триплетного состояния с волновой функцией (11.3.6) получают аналогичным образом:

$$E_- = \frac{Q - K}{1 - S^2}. \quad (11.3.12)$$

Обратите внимание на то, что кулоновский и обменный интегралы в методе ВС не соответствуют интегралам с такими же названиями в методе Хартри—Фока.

Рассмотрим структуру кулоновского интеграла (11.3.10). Представим электронный гамильтониан как сумму одноэлектронных и двухэлектронных операторов (см. § 8.1):

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(12). \quad (11.3.13)$$

Тогда простые преобразования (11.3.10) приводят к выражению:

$$Q = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \langle \chi_b | \hat{h} | \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \hat{g} | \chi_a \chi_b \rangle. \quad (11.3.14)$$

Отсюда следует, что величина Q характеризует среднюю энергию электронов в поле обоих ядер (первые два слагаемых в 11.3.14) и кулоновское отталкивание электронов, находящихся на орбиталях χ_a и χ_b (третье слагаемое).

Аналогичным образом можно получить выражение для обменного интеграла:

$$K = 2S \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \hat{g} | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (11.3.15)$$

Непосредственные расчеты с $1s$ -орбиталями (11.3.2, 11.3.3) показали, что и кулоновский, и обменный интегралы являются отрицательными величинами. По этой причине в состоянии $|\psi_+\rangle$ возникает связывание.

При рассмотрении зависимости энергии системы от расстояния между атомами R , необходимо учитывать межъядерное отталкивание, $V(R) = \frac{e^2}{R}$.

Тогда полная энергия может быть представлена в виде:

$$E_{полн.} = E_+(R) + V(R). \quad (11.3.16)$$

При условии $R \rightarrow \infty$ величина интеграла перекрывания между АО стремится к нулю $S \rightarrow 0$, как и величины межэлектронного отталкивания $\langle \chi_a \chi_b | \hat{g} | \chi_a \chi_b \rangle \rightarrow 0$. При этом полная энергия системы равна

$$E_{полн.} = Q = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \langle \chi_b | \hat{h} | \chi_b \rangle = 2E_H. \quad (11.3.17)$$

При сближении ядер на некоторое расстояние $R_e \approx 0,9 \text{ \AA}$ достигается минимум (рис. 11.10). Этому расстоянию соответствует энергия диссоциации:

$$E_{\text{дисс.}} = E_{\text{полн.}} - 2E_{\text{H}} \approx 3,14 \text{ эВ.}$$

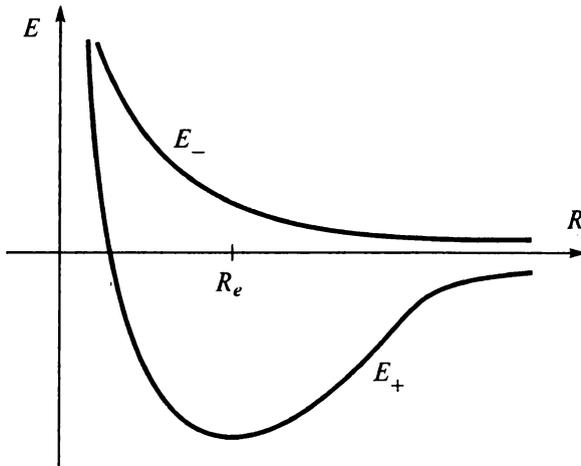


Рис. 11.10. Энергетические кривые для молекулы H_2 (расчет Гайтлера и Лондона)

Отметим, что в триплетном состоянии $|\psi_-\rangle$ потенциальная кривая не имеет минимума, следовательно, связывания двух атомов водорода не происходит.

В работах, последовавших за расчетами Гайтлера и Лондона, волновая функция подвергалась многочисленным усовершенствованиям. Перечислим некоторые из них:

1. *Учет эффекта «сжатия» АО.* При сближении двух атомов электроны начинают притягиваться одновременно к двум ядрам, в результате их АО сжимаются. Этот эффект можно учесть, если одноэлектронную волновую функцию выбрать в более общем виде:

$$\chi = e^{-Cr},$$

где коэффициент C – дополнительный вариационный параметр. Вариационный расчет дает оптимальное значение $C = 1,166$. По сравнению с (11.3.2) орбиталь с таким показателем экспоненты, как говорят, более «сжата». С учетом эффекта «сжатия» АО энергия диссоциации равна $E_{\text{дисс.}} = 3,76 \text{ эВ}$.

2. *Учет эффекта «поляризации» АО.* Атом в молекуле, находясь вблизи другого атома, должен поляризовать его орбиталь. В результате АО должна терять свою симметрию. В качестве «поляризованной» АО можно выбрать волновую функцию

$$\chi = \lambda_1 e^{-C_1 r} + \lambda_2 z e^{-C_2 r},$$

где $\lambda_1, \lambda_2, C_1, C_2$ – новые вариационные параметры, а ось z совпадает с направлением молекулярной оси.

С учетом эффекта «поляризации» АО энергия диссоциации равна $E_{\text{дисс.}} = 4,02$ эВ.

3. *Учет ионных структур.* В § 11.1 представлены резонансные структуры для молекулы водорода, одна из которых ковалентная, а две другие — ионные (рис. 11.1). На первый взгляд, полярность ионных структур сбалансирована. Однако их учет необходим при точном описании химической связи. Это означает, что ионные структуры следует учитывать при проведении расчетов в рамках метода ВС. С учетом ионных компонент типа $|\chi_a(1)\chi_a(2)\rangle$ и $|\chi_b(1)\chi_b(2)\rangle$ энергия диссоциации равна $E_{\text{дисс.}} = 4,10$ эВ.

4. В 1933 году Джеймс и Кулидж учли в расчете эффекты *электронной корреляции*. Для этого они ввели в волновую функцию члены с явной зависимостью от межэлектронного расстояния r_{12} . Предложенная ими волновая функция включала 13 слагаемых, ей соответствовала энергия диссоциации $E_{\text{дисс.}} = 4,72$ эВ. В 1960 году Колос и Рутаан с волновой функцией, имеющей 50 компонент, получили энергию диссоциации $E_{\text{дисс.}} = 4,7467$ эВ. Этот результат оказался точнее эксперимента ($4,7466 \pm 0,0007$ эВ).

Поиск наилучшей волновой функции продолжается до настоящих дней. Некоторые из полученных результатов отражены в таблице (11.1). Значения энергии диссоциации даны в см^{-1} с учетом энергии нулевых колебаний:

$$E_{\text{дисс.}} = \frac{1}{2} h\nu.$$

Учет поправки на энергию нулевых колебаний заметно повышает энергию диссоциации.

Таблица 11.1

**Энергия диссоциации молекулы H_2
с учетом энергии нулевых колебаний**

Год	Автор	Энергия диссоциации, см^{-1}
1927	Гайтлер—Лондон	23100
1933	Джеймс—Кулидж	36104
1960	Колос—Рутаан	36113,5
1964	Колос—Волниевич	36117,3
1975	Колос—Волниевич	36118,0
1986	Колос—Шалевич—Монхорст	36118,088
1992	Эксперимент Балакришнан—Шмидт— Стойчев	$36118,11 \pm 0,08$

Метод ВС можно использовать и для расчета многоатомных молекул. Однако в прикладной квантовой химии он не получил широкого распространения. Это связано с рядом причин:

- Перечисление всех возможных (ковалентных и ионных) резонансных структур для многоатомных молекул приводит к необходимости решать уравнения для коэффициентов разложения огромного порядка. Несмотря на значительный рост возможностей современной вычислительной техники, в большинстве практических случаев это недостижимо.
- Ограничение числа резонансных структур приводит к проблеме отбора наиболее значимых. Задача эта сама по себе весьма неоднозначна и не существует универсальной процедуры для ее решения.
- Недостатки метода МО наиболее значимо проявляются в областях, далеких от равновесной геометрии, а также в тех случаях, когда имеется набор вырожденных или близких к вырождению уровней энергии (квазивырождение). Однако необходимость исследовать такие ситуации в химии появляется довольно редко.

Известны работы, в которых на основе идей двух методов – ВС и МО — развивается **обобщенный метод валентных связей**. Однако в современной квантовой химии все же преобладают методы, основанные на идеях МО ЛКАО.

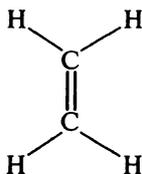
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Охарактеризуйте метод ВС. Какую интерпретацию имеют понятия: *резонанс, энергия резонанса, резонансные структуры*?
2. **Задача Полинга.** Какое из двух утверждений справедливо?
А. Бензол – таутомерная смесь структур Кекуле I и II. Тогда некоторые молекулы имеют структуру I, а другие – II. Между ними существует подвижное равновесие, поэтому любая молекула часть времени имеет структуру I, а остальное – структуру II.
Б. Все молекулы имеют одинаковую структуру, эта структура не меняется со временем, она не идентична ни I, ни II, а является промежуточной между ними.
3. Изобразите резонансные структуры: а) для молекулы бензола; б) для карбонат-иона; в) для арсенат-иона.
4. Запишите формулы для вычисления в рамках метода ВС зарядов на атомах, порядков связей и индексов свободной валентности.
5. Вычислите порядки связей и индексы свободной валентности для молекулы бензола: а) с учетом только структур Кекуле; б) с учетом структур Кекуле и Дьюара.
6. Вычислите порядки связей для аниона бензила.
7. Вычислите заряды на атомах и порядки связей: а) для нитрат-иона; б) хлорат-иона; в) сульфат-иона; г) фосфат-иона.
8. Запишите формулу для вычисления дипольного момента в рамках метода ВС. Объясните, почему молекула СО имеет аномально низкое значение дипольного момента.
9. Сравните описание химической связи в молекуле H_2 в методах МО и ВС. В каком из них корректно описывается процесс диссоциации?

10. Объясните, почему образование связи в молекуле H_2 возможно только в синглетном состоянии.
11. Широкое распространение компьютеров позволяет получать объемное изображение молекул на дисплеях. В связи с этим появился термин **дисплейная химическая формула**. На рисунке представлены образцы студенческого юмора, где в качестве модели выступает тело студента. Предлагаем вам поискать новые примеры.



Этилен



Кресло



Ванна



ЛИТЕРАТУРА

1. Паулинг Л. Природа химической связи. — М.: Госхимиздат, 1947.
2. Уэланд Дж. Теория резонанса. — М.: ИЛ, 1948.
3. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. — М.: Госхимиздат, 1946.
4. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965.
5. Хигаси К., Баба Х., Рембаум М. Квантовая органическая химия. — М.: Мир, 1967.

СИММЕТРИЯ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Описание многих свойств атомов и молекул можно получить при рассмотрении их симметрии или симметрии их волновых функций. Симметрия волновых функций двухатомных молекул впервые изучена в работах Р. Малликена 1928 года. С тех пор свойства симметрии молекул широко используются в квантовой химии, молекулярной спектроскопии, а также в теории согласованных химических реакций (правила Вудворда—Хоффмана). Исходя только из симметрии молекулярной системы, можно качественно охарактеризовать электронное состояние молекулы, указать, между какими состояниями возможны электронные переходы, в каких состояниях равен нулю дипольный момент перехода и т.д. Важно также, что учет симметрии облегчает нахождение орбитальных энергий и орбитальных коэффициентов МО в рамках расчетных методов квантовой химии.

Содержание

§ 12.1. Элементы теории групп

Группа, групповые аксиомы, подгруппа. Порядок группы, конечные и бесконечные (непрерывные) группы. Классы сопряженных элементов. Циклическая подгруппа. Генераторы группы.

§ 12.2. Симметрия молекул

Элементы и операции симметрии. Точечные группы симметрии молекул (номенклатура Шенфлиса, классификация). Генераторы точечных групп. Конечные и непрерывные точечные группы.

§ 12.3. Элементы теории линейных представлений

Матричная группа. Линейное представление группы. Базис для представления группы. Приводимые и неприводимые представления. Характеристики неприводимых представлений и их свойства. Таблицы характеристик. Классификация НП и МО.

§ 12.4. Построение симметризованных МО ЛКАО

Теорема Вигнера. Метод операторов проектирования. Приведение представлений. Построение МОХ с учетом симметрии.

§ 12.5. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях

Симметрия реагентов и продуктов реакции. Корреляционные диаграммы. Правила Вудворда—Хоффмана. Правила отбора.

Вопросы и задачи

§ 12.1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

Группа — множество произвольных элементов, связанных между собой некоторым законом сочетания. Соответствующий закон сочетания называют также **групповым умножением**, или **произведением элементов группы**.

Множество элементов представляет собой группу, если групповое умножение удовлетворяет следующим **групповым аксиомам**.

1. Произведение двух элементов g_i и g_j , принадлежащих группе G , также является элементом, принадлежащим группе G :

$$g_i \cdot g_j = g_k, \quad (12.1.1)$$

где g_k — элемент группы G .

2. Группа содержит **тождественный (единичный) элемент** e такой, что выполняется следующее соотношение:

$$g_i \cdot e = e \cdot g_i = g_i. \quad (12.1.2)$$

3. Для каждого элемента g_i , принадлежащего группе G , в группе содержится **обратный элемент** g_i^{-1} , такой, что выполняется следующее соотношение:

$$g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = e. \quad (12.1.3)$$

4. Для произведения элементов выполняется **закон ассоциативности**:

$$(g_i \cdot g_j) \cdot g_k = g_i \cdot (g_j \cdot g_k). \quad (12.1.4)$$

Однако **закон коммутативности** в общем случае не выполняется:

$$g_i \cdot g_j \neq g_j \cdot g_i. \quad (12.1.5)$$

Если закон коммутативности выполняется для всех элементов группы, группа называется абелевой. В **неабелевой группе** закон коммутативности не выполняется.

Порядок группы равен числу элементов, содержащихся в группе. В зависимости от порядка различают **конечные группы** (число содержащихся в ней элементов является счетным, конечным) и **бесконечные группы** (число содержащихся в ней элементов является бесконечным). Бесконечные группы также называют **непрерывными**.

Приведем некоторые следствия групповых аксиом:

- Тожественный элемент e является единственным в группе.
- Если элемент g_i^{-1} является обратным к элементу g_i , то элемент g_i является обратным к элементу g_i^{-1} .
- Для произведения элементов $g_k = g_i \cdot g_j$ обратным является $g_k^{-1} = g_j^{-1} \cdot g_i^{-1}$.

Действительно, используя групповые аксиомы 2 и 3, получаем

$$g_k g_k^{-1} = g_i \cdot g_j \cdot g_j^{-1} \cdot g_i^{-1} = g_i \cdot e \cdot g_i^{-1} = g_i \cdot g_i^{-1} = e. \quad (12.1.6)$$

Приведем примеры конечных групп.

Пример 1. Множество всех целых чисел, включая нуль, образует группу, если под произведением элементов понимать арифметическое сложение. Обратным к элементу a является отрицательное число $-a$. Тожественным элементом является нуль ($e = 0$). Эта группа абелева.

Пример 2. Множество рациональных чисел за исключением нуля образует группу, если под произведением элементов группы понимать обычное

умножение чисел. Тожественным элементом в этом случае является единица ($e = 1$), а обратным к элементу a — элемент $1/a$.

Подгруппа — подмножество элементов H , содержащихся в группе G , само являющееся группой. Элементы, не вошедшие в подгруппу H , группу не образуют. Согласно **теореме Лагранжа**, порядок подгруппы является делителем порядка группы. Пусть порядок группы равен h , а порядок подгруппы H равен h_1 , тогда

$$h/h_1 = k, \quad (12.1.7)$$

где k — целое число.

Элементы группы могут быть разделены на **классы сопряженных элементов**. Элемент группы f называется сопряженным элементу g , если в группе существует такой элемент s , что выполняется следующее соотношение:

$$s \cdot g \cdot s^{-1} = f. \quad (12.1.8)$$

Сопряжение обозначается символом \sim , $g \sim f$.

Перечислим свойства сопряженных элементов.

- Каждый элемент является сам к себе сопряженным, $g \sim g$.
- Если элемент g сопряжен элементу f , то элемент f сопряжен элементу g , $g \sim f, f \sim g$.
- Если элемент g сопряжен элементу f , а элемент f сопряжен элементу s , то элемент g сопряжен элементу s . $g \sim f, f \sim s, g \sim s$.

Сопряженные элементы принадлежат одному классу. Число элементов в классе называется **порядком класса**. Единичный элемент сам по себе образует класс. В абелевых группах число классов равно порядку группы, т.е. каждый элемент сам по себе образует класс.

Каждая группа G может быть представлена как объединение непересекающихся классов сопряженных элементов.

Прямое произведение групп. Если имеются две группы $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$ с элементами $g_i^{(1)}$ и $g_j^{(2)}$ соответственно, можно построить новую группу $G^{(1)} \otimes G^{(2)}$, состоящую из пар элементов $(g_i^{(1)}, g_j^{(2)})$. При этом закон умножения задается в виде:

$$(g_i^{(1)} \cdot g_j^{(2)}) \cdot (g_r^{(1)} \cdot g_m^{(2)}) = g_r^{(1)} \cdot g_s^{(2)}, \quad (12.1.9)$$

где $g_r^{(1)} = g_i^{(1)} \cdot g_r^{(1)}$ и $g_s^{(2)} = g_j^{(2)} \cdot g_m^{(2)}$.

Ассоциативность такого умножения очевидна. Единичным элементом группы $G^{(1)} \otimes G^{(2)}$ является элемент $e = e^{(1)} \cdot e^{(2)}$, а обратным к элементу $(g_i^{(1)}, g_j^{(2)})$ будет элемент $(g_i^{(1)})^{-1} \cdot (g_j^{(2)})^{-1}$.

Если $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$ — подгруппы некоторой группы G , то их прямое произведение можно задать только при условии, что они коммутируют. Из некоммутирующих подгрупп составить прямое произведение невозможно.

Порядок группы $G^{(1)} \otimes G^{(2)}$ равен произведению порядков групп $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$. Число классов группы $G^{(1)} \otimes G^{(2)}$ равно произведению чисел классов групп $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$.

Циклическая подгруппа – подгруппа группы G , образованная степенью элемента $g, g^2, g^3, g^4, \dots, g^n \equiv e$. Например, целые числа, кратные 1, образуют циклическую группу, если под произведением элементов группы понимать арифметическое сложение чисел.

Генераторы группы – совокупность элементов, произведение которых способно воспроизвести всю группу. Циклические группы, образуемые отдельными генераторами, являются подгруппами полной группы.

§ 12.2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

В самом общем смысле под **операцией симметрии** понимают преобразование, которое переводит рассматриваемую систему (молекулу) из одного положения в пространстве в другое, полностью эквивалентное первому. При таком преобразовании движением электронов и ядер пренебрегают, полагая, что оно возобновляется после выполнения операций симметрии. Совокупность возможных операций симметрии определяет симметрию системы (молекулы).

Под симметрией молекулы понимают ее способность переходить в эквивалентное положение (совмещать саму себя с собой) под действием пространственных преобразований или операций симметрии.

К операциям симметрии относят:

- поворот на определенный угол вокруг некоторой оси;
- отражение в определенной плоскости;
- отражение в определенной точке.

Следует заметить, что среди операций симметрии отсутствуют операции сдвига системы как целого в пространстве.

Геометрические точки, прямые и плоскости, относительно которых осуществляются операции симметрии, называются **элементами симметрии**.

Операции симметрии данной молекулы (повороты вокруг оси, отражения в плоскости, отражения в точке) образуют группу, если под произведением элементов группы понимать *последовательность применения операций симметрии*, например поворот на определенный угол, а затем отражение в некоторой плоскости.

Понятия *операция симметрии* и *элемент симметрии* часто выступают как взаимозаменяемые понятия, однако именно операции симметрии являются элементами группы.

Элементы симметрии молекулы (оси, плоскости) пересекаются, по крайней мере, в одной точке. Множество всех операций симметрии, при которых может оставаться неизменной одна точка, называется **точечной группой**. Если в молекуле есть **центр симметрии**, то он является такой неподвижной точкой.

В квантовой химии и спектроскопии для обозначения операций симметрии используется система Шенфлиса (табл. 12.1), а в химии твердого тела – система Германа–Могена. Перечислим типы операций симметрии и приведем их обозначения по Шенфлису (табл. 12.1):

- тождественное преобразование E ;
- собственное вращение C_n ;
- отражение (зеркальное отражение) σ ;
- инверсия i ;
- несобственное вращение S_n .

Для собственного и несобственного вращения нижний индекс n связан с углом поворота φ следующим соотношением:

$$n = 2\pi/\varphi.$$

Таблица 12.1

Операции и элементы симметрии молекул

Операции симметрии	Элементы симметрии	Комментарий
Тождественное преобразование	Тождественный элемент, E	При тождественном преобразовании молекула остается неизменной
Поворот на угол φ (собственное вращение)	Поворотная ось n -порядка C_n , $n = 2\pi/\varphi$	Если молекула имеет несколько осей порядка n C_n , то ось с большим значением n называется главной. Главная ось направлена вдоль оси z
Отражение в вертикальной плоскости	Вертикальная плоскость, σ_v	Вертикальная плоскость σ_v проходит через главную ось C_n
Отражение в горизонтальной плоскости	Горизонтальная плоскость, σ_h	Горизонтальная плоскость σ_h перпендикулярна главной оси C_n
Отражение в диагональной плоскости	Диагональная плоскость, σ_d	Диагональная плоскость σ_d проходит через главную ось C_n и делит пополам угол между двумя осями второго порядка C_2 , перпендикулярными главной оси C_n
Инверсия (отражение в центре симметрии)	Центр симметрии (центр инверсии), i	Инверсия переставляет атомы так же, как и поворот вокруг оси второго порядка C_2
Несобственное вращение	Зеркально-поворотная ось, S_n , где $n = 2\pi/\varphi$	Операция S_n включает поворот на угол $\varphi = 2\pi/n$ и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси вращения

Точечная группа симметрии C_{2v} . Перечислим операции симметрии для молекулы H_2O (рис. 12.1):

1. E — тождественное преобразование, оставляющее молекулу неизменной.
2. $C_2^{(z)} = C_2$ — поворот на угол 180° вокруг оси второго порядка (поворотная ось направлена вдоль оси z).
3. $\sigma_v^{(xz)} = \sigma_v$ — отражение в вертикальной плоскости (плоскость xz).
4. $\sigma_v^{(yz)} = \sigma'_v$ — отражение в вертикальной плоскости (плоскость yz).

Для краткости верхние индексы возле символов операций симметрии можно не указывать, а чтобы различать вертикальные плоскости используют штрих.

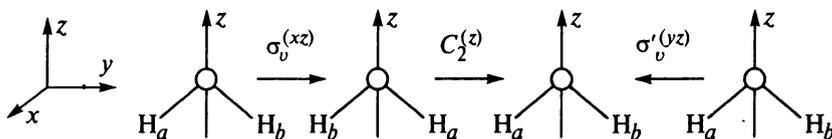


Рис. 12.1. Симметрия молекулы H_2O

Легко проверить, что перечисленные четыре операции симметрии молекулы H_2O образуют группу. Эта группа имеет специальное обозначение $C_{2v} : \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$. Обозначение группы связано с наличием в ней поворота вокруг оси второго порядка C_2 и отражения в вертикальной плоскости σ_v .

Тождественное преобразование E является единичным элементом группы, при этом

$$E \cdot C_2 = C_2, E \cdot \sigma_v = \sigma_v, E \cdot \sigma'_v = \sigma'_v, \\ C_2 \cdot E = C_2, \sigma_v \cdot E = \sigma_v, \sigma'_v \cdot E = \sigma'_v.$$

Если произвести последовательно любые две операции симметрии, то будет получена одна из операций этой же группы. В качестве примера рассмотрим последовательное применение двух операций σ_v и C_2 (рис. 12.1). Если произвести отражение в плоскости σ_v (при этом атомы H_a и H_b поменяются местами), а затем осуществить поворот на угол 180° вокруг оси z (атомы H_a и H_b опять поменяются местами), будет получен результат, эквивалентный применению операции σ'_v (в этом случае каждый атом переходит сам в себя):

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma'_v.$$

Если произвести отражение в плоскости σ_v , а затем в плоскости σ'_v , то будет получен результат, эквивалентный применению операции C_2 :

$$\sigma_v \cdot \sigma'_v = C_2.$$

Каждая операция симметрии молекулы H_2O является сама к себе обратной, так как применение каждой операции дважды приводит к исходному расположению атомов:

$$\sigma_v \cdot \sigma_v = (\sigma_v)^2 = E, \quad \sigma'_v \cdot \sigma'_v = (\sigma'_v)^2 = E, \quad C_2 \cdot C_2 = (C_2)^2 = E.$$

Рассмотренные свойства операций симметрии молекулы H_2O удобно представить в виде так называемого квадрата Кэли (табл. 12.2).

Свойства операций симметрии точечной группы C_{2v}
(квадрат Кэли)

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
E	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
$C_2^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	E	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	E	$C_2^{(z)}$
$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$C_2^{(z)}$	E

Из табл. 12.2 следует, что операции симметрии точечной группы C_{2v} обладают свойством коммутативности, следовательно, эта группа абелева, порядок группы равен 4.

Точечная группа симметрии C_{3v} . Точечная группа симметрии молекулы NH_3 (рис. 12.2) имеет обозначение C_{3v} . Эта группа включает в себя следующие операции:

1. E – тождественное преобразование.
2. C_3 и C_3^2 – повороты вокруг оси третьего порядка на 120° и 240° соответственно (ось проходит через атом азота N и центр треугольника, в вершинах которого расположены атомы водорода H_a , H_b и H_c).
3. σ'_v , σ''_v , и σ'''_v – отражение в трех вертикальных плоскостях (каждая из плоскостей проходит через атом азота N, один из трех атомов водорода N и середину расстояния между двумя другими атомами H). При отражении в плоскости σ'_v атом H_a переходит сам в себя, а атомы H_b и H_c меняются местами.

$$C_{3v}: \{E, C_3, C_3^2, \sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v\}$$

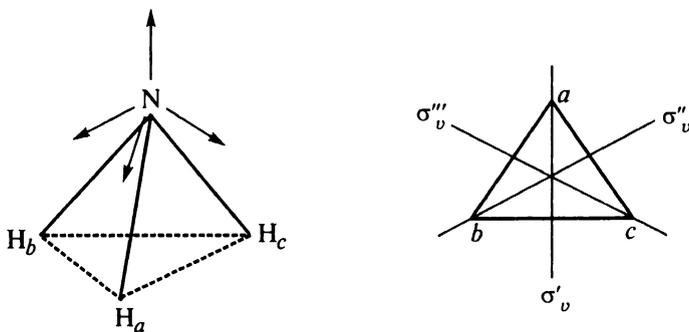


Рис. 12.2. Симметрия молекулы NH_3

Элементы точечной группы точечной группы C_{3v} можно разбить на три класса:

- Класс $\{E\}$ включает один элемент – тождественную операцию E .
- Класс $\{2C_3\}$ включает два элемента C_3 и C_3^2 .
- Класс $\{3\sigma_v\}$ включает три элемента σ'_v , σ''_v , и σ'''_v .

Перед обозначением класса указывают число элементов в классе – 2, 3 и т.д.

Сопряженные элементы в каждом классе могут быть получены друг из друга некоторым преобразованием координат и заменяют друг друга при различном выборе систем координат.

Проверим, что элементы C_3 и C_3^2 принадлежат к одному классу. Согласно определению сопряжения в группе должен существовать такой элемент s , что выполняется соотношение

$$s \cdot C_3 \cdot s^{-1} = C_3^2.$$

Пусть $s = \sigma'_v$, тогда $\sigma'_v C_3 (\sigma'_v)^{-1} = C_3^2$ (рис. 12.3).

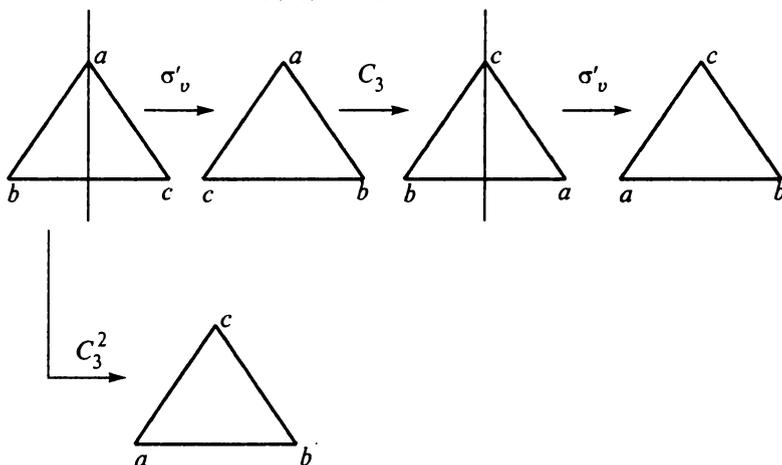


Рис. 12.3. Класс $\{2C_3\}$

Аналогично можно показать, что элементы σ'_v , σ''_v , и σ'''_v также образуют класс. Из рис. 12.3 следует, что

$$\sigma'_v \cdot C_3 \neq C_3 \cdot \sigma'_v.$$

Следовательно, точечная группа C_{3v} неабелева.

Точечная группа симметрии D_{3d} . Молекула этана в шахматной конформации имеет точечную группу симметрии D_{3d} : $\{E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d\}$. Операции каждого типа показаны на рис. 12.4.

Операция S_6 включает вращение против часовой стрелки на 60° и отражение в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Операцию S_6 можно также представить как C_3^2 с последующей инверсией i . Ось C_2 проходит точно по середине между плоскостями, определяемыми группами

атомов $H_1-C-C-H_4$ и $H_3-C-C-H_6$, она перпендикулярна оси C_3 (или оси S_6). Плоскости симметрии также проходят через главную ось C_3 , по середине между осями C_2 , и обозначаются σ_d (диагональная плоскость).

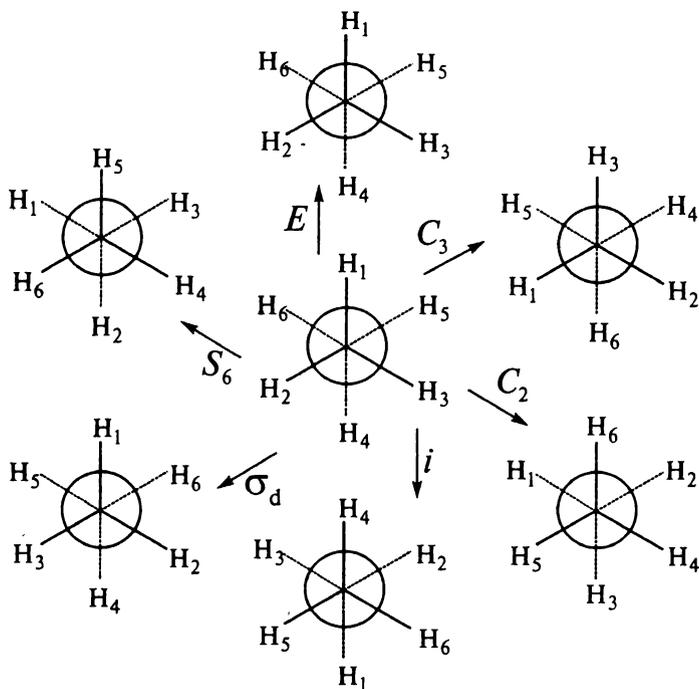


Рис. 12.4. Симметрия молекулы этана C_2H_6 (изображены проекции Ньюмана)

Операция симметрии каждого типа может сама по себе определять группу. Если имеется операция C_3 , то должны существовать все степени этой операции, т.е. C_3, C_3^2 и $C_3^3 = E$. Этот набор $\{E, C_3, C_3^2\}$ удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к группам. Точно также набор $i, i^2 = E$ образует группу $\{E, i\}$. Набор $\sigma, \sigma^2 = E$ образует группу $\{E, \sigma\}$. Набор $S_6, S_6^2 = C_3, S_6^3 = i, S_6^4 = C_3^2, S_6^5, S_6^6 = E$ образует группу $\{E, 2C_3, i, 2S_6\}$ и т.д.

Генераторы точечных групп. Группы, построенные из одной операции симметрии, называются циклическими (см. § 12.1). Каждая из них является подгруппой группы G .

Определенные операции симметрии данной точечной группы могут быть ее генераторами. Циклические группы, образуемые отдельными генераторами, являются подгруппами полной группы. Полная группа представляет собой произведение таких подгрупп.

Например, в случае точечной группы C_{3v} в роли генераторов выступают операции симметрии C_3 и σ_v . Они образуют циклические подгруппы $\{E, C_3, C_3^2\}$ и $\{E, \sigma_v\}$ порядка 3 и 2. Порядок полной группы C_{3v} равен

$3 \times 2 = 6$. В случае точечной группы D_{3d} генераторами являются операции C_3, C_2, σ_d . Образуемые ими циклические группы $\{E, C_3, C_3^2\}$, $\{E, C_2\}$ и $\{E, \sigma_d\}$ имеют порядок 3, 2 и 2 соответственно. Полный порядок группы D_{3d} равен $3 \times 2 \times 2 = 12$.

Чтобы определить точечную группу симметрии молекулы, нужно найти ее генераторы. В табл. 12.3 представлены генераторы конечных точечных групп. В § 9.4 в табл. 9.6 приведены примеры различных геометрических форм молекул, а также указаны их точечные группы симметрии.

Таблица 12.3

Генераторы конечных точечных групп симметрии

Тип группы	Группа	Генераторы
Аксиальные группы		
Группы вращений	C_1	Нет
	C_i	i
	C_s	σ
	C_n	C_n
	S_n	S_n
Диэдрические группы	D_n	$C_n, n \perp C_2$
	C_{nv}	$C_n, n\sigma_v$
	C_{nh}	C_n, σ_h
	D_{nh}	$C_n, n \perp C_2, \sigma_h$
	D_{nd}	$C_n, n \perp C_2, \sigma_d$
Кубические группы		
Тетраэдрические	T	C_3, C_2
	T_d	C_3, C_2, σ
	T_h	C_3, C_2, i
Октаэдрические	O	C_3, C_4
	O_h	C_3, C_4, i
Икосаэдрические группы		
	I	C_3, C_5
	I_h	C_3, C_5, i

Группы вращений. Циклические группы, содержащие только оси вращения, называются группами вращений. Элемент, принадлежащий такой группе, считается заданным, если известно направление вращения и угол поворота вокруг оси. Как правило, рассматривают вращение молекулы относительно неподвижной системы координат. Направление оси вращения выбирают так, чтобы вращение происходило по часовой стрелке (если смотреть вдоль оси вращения). Последовательные два вращения на угол φ эквивалентны одному вращению на угол 2φ , причем угол φ должен быть целым кратным 2π .

Циклическая группа вращений имеет обозначение C_n , она содержит элементы $\{E \equiv C_n^0, C_n^1, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{(n-1)} \equiv C_n^{-1}\}$. Условие $E \equiv C_n^n$ можно рассматривать как отсутствие вращения. Обратным к элементу C_n является элемент C_n^{-1} , соответствующий повороту против часовой стрелки на тот же угол φ .

Группа C_1 содержит только один элемент C_1 (поворот на угол 2π), совпадающий с единичным и своим обратным элементом, $C_1 \equiv C(2\pi) \equiv C^{-1}(2\pi) \equiv E$. Такая группа является подгруппой симметрии любой системы. К точечной группе C_1 принадлежит молекула этанола C_2H_5OH .

Группа C_{1v} : $\{E, \sigma_v\}$ содержит два элемента – тождественное преобразование и вертикальную плоскость, которая совпадает с плоскостью молекулы. Как правило, эту группу обозначают C_s . К точечной группе C_s принадлежит молекула хинолина.

Группа C_2 : $\{E, i\}$ содержит два элемента – тождественное преобразование и центр инверсии. Зеркально-поворотная ось второго порядка обладает следующими свойствами:

$$S_2 = C_2\sigma_h = \sigma_h C_2 = i.$$

Поэтому для рассматриваемой группы можно использовать обозначение S_2 или C_h . Такое разнообразие обозначений, связано с тем, что все группы второго порядка изоморфны. Это означает, что между их элементами можно установить взаимнооднозначное соответствие (см. § 12.3).

Группы C_{nv} можно рассматривать как прямое произведение групп C_n и C_s . Порядок группы C_{nv} равен произведению порядков групп C_n и C_s , т.е. $2n$. Например, группа C_{2v} получается в результате прямого произведения групп C_2 и C_s , а группа C_{3v} – в результате прямого произведения групп C_3 и C_s :

$$C_{2v} : C_2 \otimes C_s = \{E, C_2\} \otimes \{E, \sigma_v\} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v = C_2\sigma_v = \sigma_v C_2\}$$

$$C_{3v} : C_3 \otimes C_s = \{E, C_3, C_3^2\} \otimes \{E, \sigma_v\} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v\}$$

Отметим особые свойства группы C_{nv} . При наличии поворотной оси n -порядка C_n имеется n вертикальных плоскостей симметрии, угол между которыми равен $\frac{\pi}{n}$. Группы C_{nv} неабелевы, за исключением C_{2v} . При чет-

ных n группы C_{nv} содержат $\left(\frac{n}{2} + 3\right)$ класса сопряженных элементов. Абеле-

ва группа C_{2v} содержит четыре класса $\{E\}$, $\{C_2\}$, $\{\sigma_v\}$, $\{\sigma'_v\}$. Если n нечетно ($n = 2p + 1 = 1, 3, 5, \dots$), то число классов равно $(p + 2)$, из них один класс $\{E\}$, p классов вращения $\{C_{2p+1}^k, C_{2p+1}^{-k}\}$ и один класс всех отражений в вертикальных плоскостях. В этом случае угол между плоскостями симметрии равен $\frac{\pi}{2p+1}$, а угол вращения $\frac{2\pi}{2p+1}$.

Группы C_{nh} получаются в результате прямого произведения групп C_n и C_s . Однако, в отличие от группы C_{nv} , плоскость симметрии в этом случае перпендикулярна оси вращения, т.е. является горизонтальной плоскостью σ_h . Например, группа C_{2h} является прямым произведением групп C_2 и C_s :

$$C_{2h} : C_2 \otimes C_s = \{E, C_2\} \otimes \{E, \sigma_h\} = \{E, C_2, \sigma_h, C_2\sigma_h = S_2 = i\}.$$

В этой группе появляется элемент $C_2\sigma_h$, который представляет собой комбинацию вращения и отражения в плоскости. Как уже отмечалось, такие элементы называют зеркально-поворотными осями и обозначают S_n . В частности, если $n = 2$, операция S_2 эквивалентна инверсии i . К точечной группе C_{2h} принадлежит молекула диимида $\text{HN}=\text{NH}$.

Диэдрические группы D_n получают, когда к группе C_n присоединяют хотя бы одну ось симметрии, перпендикулярную оси C_n . В силу свойств симметрии в группе возникает n таких осей, $nC_2 \perp C_n$. Группы D_n содержат $2n$ элементов. Например, группа D_2 содержит четыре элемента: тождественное преобразование, поворотную ось $C_2^{(z)}$ и две взаимно перпендикулярные z оси второго порядка $C_2^{(x)}$ и $C_2^{(y)}$, т.е. три взаимно перпендикулярные оси вращения второго порядка. Группа D_2 абелева. Группы D_n ($n > 2$) неабелевы.

Группы D_{nd} получают, присоединяя к группам D_n диэдрические (диагональные) плоскости отражения σ_d . Группы D_{nd} ($n \geq 2$) неабелевы.

Группы D_{nh} получают, присоединяя к группам D_n одну плоскость симметрии σ_h , перпендикулярную оси вращения C_n . Группы D_{nh} ($n > 2$) неабелевы.

Кубические точечные группы обладают более чем одной осью вращения порядка $n > 2$. Свое название они получили в связи с тем, что их элементы (все или частично) являются операциями симметрии, совмещающими куб сам с собой. К их числу принадлежат две тетраэдрические группы T и T_d , а также две октаэдрические группы O и O_h .

Непрерывные точечные группы. Линейные молекулы принадлежат непрерывным точечным группам симметрии. Поворот вокруг межъядерной оси на любой угол φ (в том числе на бесконечно малый угол) совмещает линейную молекулу саму с собой. Такую операцию симметрии обозначают C_∞ . Группа, состоящая из одних поворотов, обозначается C_∞ . Присоединение к такой группе хотя бы одной плоскости σ_v приводит к бесконечному числу вертикальных плоскостей. Эта группа обозначается $C_{\infty v}$ (молекулы CO , HCl). Присоединение горизонтальной плоскости порождает инверсию и бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии. В этом случае группа обозначается $D_{\infty h}$ (молекулы H_2 , BeH_2).

При определении точечной группы симметрии молекулы удобно придерживаться следующей схемы *систематического поиска ее генераторов*:

1. Определите геометрию молекулы.
2. Если молекула линейная и имеет горизонтальную плоскость, перпендикулярную межъядерной оси, она принадлежит точечной группе $D_{\infty h}$. Если линейная молекула не имеет такой плоскости, она принадлежит точечной группе $C_{\infty v}$.
3. Если в молекуле имеется несколько осей вращения выше второго порядка, она принадлежит к одной из точечных групп – T , T_d , O , O_h , I , I_h (T – тетраэдрическая, O – октаэдрическая, I – икосаэдрическая группа).
4. Если в молекуле нет никаких осей, она принадлежит к одной из точечных групп – C_1 , C_i , C_s .
5. Если в молекуле имеется зеркально-поворотная ось S_n , она принадлежит к точечной группе S_n .
6. Если в молекуле имеется ось вращения n -порядка C_n , но нет осей второго порядка C_2 , перпендикулярных к оси C_n :
 - при наличии горизонтальной плоскости, молекула принадлежит точечной группе C_{nh} ;
 - при наличии n вертикальных плоскостей σ_v , молекула принадлежит точечной группе C_{nv} ;
 - при отсутствии плоскостей, молекула принадлежит точечной группе C_n .
7. Если в молекуле имеется ось n -порядка C_n , а также имеется n осей второго порядка C_2 , перпендикулярных к оси C_n :
 - при наличии горизонтальной плоскости, молекула принадлежит точечной группе D_{nh} ;
 - при наличии n вертикальных плоскостей σ_v , молекула принадлежит точечной группе D_{nd} ;
 - при отсутствии плоскостей, молекула принадлежит точечной группе D_n .

§ 12.3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ЛИНЕЙНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В развитии теории групп большую роль сыграла идея Картерана о представлении элементов группы матрицами.

Матричная группа. Квадратные матрицы n -порядка могут образовать группу, если под произведением элементов группы понимать обычное умножение матриц. Тожественным элементом в такой группе является единичная матрица. Матричную группу будем обозначать Γ (греческая буква *гамма*). Рассмотрим примеры матричных групп.

- Тривиальная группа Γ_1 состоит из матрицы первого порядка (1).
- Группа Γ_2 состоит из двух матриц первого порядка (1) и (–1). Тожественным элементом является (1), каждый элемент группы является сам к себе обратным. Эта группа абелева, порядок группы равен 2.
- Группа Γ_3 состоит из шести матриц второго порядка:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \right\}$$

В группе Γ_3 первые четыре матрицы симметричны и являются сами к себе обратными, а две последние матрицы взаимно обратные, т.е. обратные одна по отношению к другой. В этой матричной группе все матрицы ортогональны. Это значит, что столбцы (и строки) матрицы образуют ортонормированную систему. В результате каждая из матриц является обратной к своей транспонированной. В такой матрице строки и столбцы меняются местами. Например, обратной к матрице

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

является транспонированная матрица:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}.$$

В этом можно убедиться, перемножив матрицы:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матричное представление группы. Группа $G^{(2)}$ называется гомоморфной группе $G^{(1)}$, если каждому элементу $g^{(1)}$, принадлежащему группе $G^{(1)}$, соответствует определенный и единственный элемент $g^{(2)}$, принадлежащий группе $G^{(2)}$. Гомоморфизм обозначается как $G^{(1)} \rightarrow G^{(2)}$. При таком соответствии не нарушается произведение элементов группы:

$$g^{(1)} \cdot h^{(1)} = f^{(1)} \rightarrow g^{(2)} \cdot h^{(2)} = f^{(2)}, \text{ если } g^{(1)} \rightarrow g^{(2)}, h^{(1)} \rightarrow h^{(2)}, f^{(1)} \rightarrow f^{(2)}.$$

Гомоморфизм является однозначным односторонним соответствием между элементами группы. При этом одному элементу из группы $G^{(2)}$ может соответствовать несколько элементов группы $G^{(1)}$. При *взаимно однозначном* соответствии каждому элементу $g^{(2)}$ соответствует единственный элемент $g^{(1)}$. Такое соответствие называется **изоморфизмом** и обозначается как $G^{(1)} \leftrightarrow G^{(2)}$, $g^{(1)} \leftrightarrow g^{(2)}$.

Математическая замена группы на гомоморфную ей группу называется представлением. **Линейным представлением группы** называется ее гомоморфизм в группу линейных операторов. Поскольку операции симметрии точечной группы можно воспринимать как операторы, а каждому оператору в заданном базисе соответствует определенная матрица, то каждой операции симметрии точечной группы соответствует матрица.

О матричной группе, которая изоморфна другой группе, говорят, что она образует **точное представление этой группы**. Если группа гомоморфна матричной группе, говорят, что матричная группа образует **неточное представление группы**.

Базис для представления группы. Операции симметрии точечной группы могут применяться к различным функциям или характеристикам молекулы. Определенный набор функций, к которому применяются операции симметрии, называется базисом для представления группы. Перечислим возможные базисные функции:

- координаты x, y, z ,

- произведения координат $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$ и т.д.;
- атомные орбитали $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$ и т.д.;
- компоненты вектора дипольного момента d_x, d_y, d_z ;
- компоненты тензора поляризуемости $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ и т.д.

Выбор базисных функций зависит от характера решаемой задачи. В принципе любой набор алгебраических функций или векторов может выступать в роли базиса для представления группы. Так, в квантовой химии при построении молекулярных орбиталей в качестве базисных функций выбирают атомные орбитали, в спектроскопии рассматривают компоненты вектора дипольного момента и тензора поляризуемости и т.д. После того как выбраны базисные функции, необходимо построить матрицы, которые преобразуют базис, согласно каждой из операций симметрии. Это и означает, что будет построено матричное представление точечной группы симметрии молекулы.

Представление точечной группы. Построим матрицы, соответствующие основным операциям симметрии. В качестве базисных функций выберем декартовы координаты (x, y, z) .

1. *Тождественное преобразование* (операция E). Предположим, что в трехмерном пространстве определен радиус-вектор частицы:

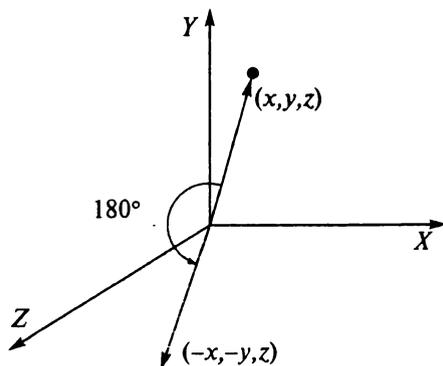
$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Тогда тождественная операция E переводит вектор \vec{r} в самого себя. Такое преобразование можно описать в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Единичная матрица E размерности 3×3 является представлением тождественной операции.

2. *Поворот на 180° вокруг оси* (операция C_2). Рассмотрим поворот вектора \vec{r} на угол 180° вокруг оси z .



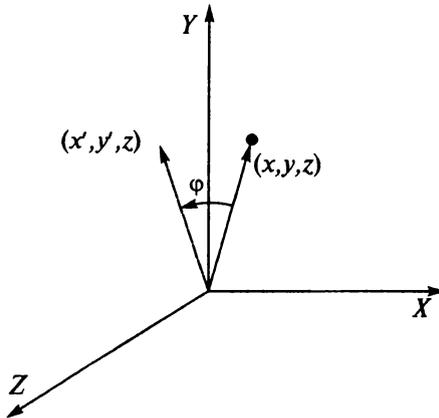
При таком преобразовании координаты x и y меняют знак на противоположный. Операцию поворота можно также описать в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Соответственно представление (матрица) операции поворота на угол 180° имеет вид:

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

3. *Поворот на угол $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ (операция C_n).* Рассмотрим поворот вектора \vec{r} на угол $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ вокруг оси z .



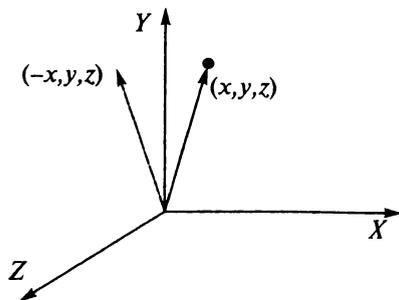
«Новые» координаты точки (x', y', z') при таком повороте связаны с координатами (x, y, z) системой уравнений:

$$\begin{cases} x' = x \cos \varphi - y \sin \varphi \\ y' = x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z' = z. \end{cases}$$

Откуда следует, что представление (матрица) операции поворота на угол φ имеет вид:

$$C_n = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

4. *Отражение в вертикальной плоскости $\sigma^{(yz)}$.* При отражении в вертикальной плоскости $\sigma^{(yz)}$ меняется знак только координата x .



Представление операции отражения в этом случае имеет вид:

$$\sigma^{(yz)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Подобным образом каждой операции симметрии в заданном базисе можно поставить в соответствие определенную матрицу. Совокупность матриц для данной точечной группы образует ее представление.

Приводимые и неприводимые представления. Поскольку операции симметрии могут применяться ко всем видам возможных базисов (векторов или функций), выбранных для данной молекулы, можно построить огромное (в принципе бесконечное) число матричных групп. Эти матричные группы называют **приводимыми представлениями** в связи с тем, что они могут быть сведены к небольшому и конечному числу **неприводимых представлений**. Неприводимое матричное представление нельзя разложить на более простые представления.

Известно, что с помощью так называемого **преобразования подобия** обычную матрицу можно привести к блочно-диагональной форме. **Блочно-диагональной матрицей** называется матрица, ненулевые элементы которой сгруппированы в квадратные блоки, расположенных вдоль диагонали матрицы.

Покажем, что произведение двух блочно-диагональных матриц A и B , имеющих одинаковую структуру, также является блочно-диагональной матрицей с аналогичной структурой:

$$A = \begin{array}{|c|c|c|} \hline A_1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & A_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & A_3 \\ \hline \end{array}$$

$$B = \begin{array}{|c|c|c|} \hline B_1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & B_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & B_3 \\ \hline \end{array}$$

Результирующая матрица C получается просто умножением соответствующих отдельных блоков исходных матриц A и B .

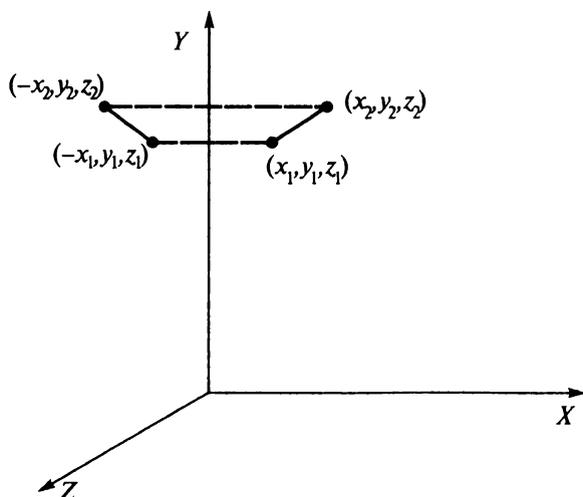
$$C = \begin{array}{|c|c|c|} \hline A_1 B_1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & A_2 B_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & A_3 B_3 \\ \hline \end{array}$$

Следовательно, можно записать

$$\begin{aligned} A_1 \cdot B_1 &= C_1, \\ A_2 \cdot B_2 &= C_2, \\ A_3 \cdot B_3 &= C_3. \end{aligned}$$

Поскольку отдельные блоки умножаются так же, как и сами блочно-диагональные матрицы, каждый блок будет новым представлением для соответствующей операции симметрии. Например, если матрица C является представлением операции симметрии \hat{R} в некотором базисе, то и матрицы C_1 , C_2 , C_3 также будут представлениями операции \hat{R} . Это означает, что *большие* матрицы можно привести к *малым* матрицам, с которыми легче работать.

Рассмотрим в качестве примера отражение в плоскости $\sigma^{(yz)}$ двух точек с координатами (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) . Они переходят в точки с координатами $(-x_1, y_1, z_1)$ и $(-x_2, y_2, z_2)$.



Построим соответствующее представление операции отражения:

Приводимое представление в этом случае

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

раскладывается на два неприводимых представления $+1$ и -1 . Представление с помощью одномерной матрицы является простейшим среди возможных представлений.

Если в качестве базиса выбрать другие векторы или функции, то матрица приводимого представления изменится. Разный выбор базисных функций приводит к разным представлениям группы. Однако каждое приводимое представление раскладывается на те же самые неприводимые представления (в рассматриваемом примере на $+1$ и -1).

Характер представления. Характер представления $\chi(R)$ равен сумме диагональных элементов соответствующей матрицы R

$$\chi(R) = SpR = \sum_{i=1}^h R_{ii},$$

где h – порядок группы.

Свойства характеров неприводимых представлений:

1. В каждой точечной группе симметрии число неприводимых представлений равно числу классов сопряженных элементов.
2. Характер любого неприводимого представления одинаков для всех операций симметрии в данном классе.
3. Характер тождественного преобразования $\chi(E)$ равен размерности соответствующего неприводимого представления, т.е. порядку соответствующей матрицы E . Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы.
 - Если $\chi(E)=1$, представление – одномерное (невыврожденное состояние).
 - Если $\chi(E)=2$, представление – двумерное (двукратно вырожденное состояние).
 - Если $\chi(E)=3$, представление – трехмерное (трехкратно вырожденное состояние).
4. В точечной группе симметрии всегда имеется неприводимое представление с характерами, равными только $+1$. Такое представление называют **полносимметричным**.

5. Сумма квадратов характеров матриц в любом неприводимом представлении равна порядку группы

$$h = \sum_R |\chi(R)|^2.$$

6. Характеры неприводимых представлений можно рассматривать как компоненты векторов в многомерном пространстве. Векторы, соответствующие двум различным неприводимым представлениям A и B , ортогональны. Это означает, что

$$\sum_R \chi^A(R) \cdot \chi^B(R) = 0,$$

где $\chi^A(R)$ – характеры представления A , а $\chi^B(R)$ – характеры представления B .

В одномерных представлениях матричный элемент непосредственно равен характеру представления. Для многомерных представлений характеры могут отличаться от единицы.

Обозначения НП и МО. Для обозначения неприводимых представлений используют специальную символику. Для конечных групп используют латинский алфавит, для непрерывных групп – греческий. Неприводимые представления обозначают прописными буквами (A, Σ), молекулярные орбитали – строчными буквами (a, σ).

- Одномерные НП (невыврожденные состояния) обозначают символами A или B (a, b). Двумерные НП (двукратно вырожденные состояния) обозначают символом E (e). Трехмерные НП (трехкратно вырожденные состояния) обозначают символом T (t).
- Представление, симметричное относительно операции вращения вокруг главной оси, обозначают A . Представление, антисимметричное относительно вращения вокруг главной оси, обозначают B .
- Нижние индексы (1 или 2) возле символов НП служат для того, чтобы различать симметричные или антисимметричные представления относительно отражения в вертикальных плоскостях.
- Индекс g соответствует представлению, которое симметрично относительно центра инверсии i , а индекс u – антисимметричное представление.
- Штрих и двойной штрих соответствуют симметричному и антисимметричному представлению относительно отражения в горизонтальной плоскости.
- Для непрерывных групп C_{∞} и $D_{\infty h}$ символ Σ (σ) относится к одномерным (невыврожденным) НП. Символы $\Pi, \Delta, \Phi \dots$ ($\pi, \delta, \phi \dots$) относятся к двумерным (двукратно вырожденным) НП. Характеры двумерных НП для операции C_2^{ϕ} равны $2\cos n\phi$ и для $n = 1, 2, 3$ применяют обозначения Π, Δ, Φ .

Таблицы характеров. Вся информация о характерах собрана в специальных таблицах, которые называют таблицами характеров. Как строят таблицы характеров, покажем на примере точечной группы C_2 . Эта группа содержит два элемента $\{E, C_2\}$. В базисе декартовых координат для них можно построить два матричных представления:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Диагональные элементы полученных матриц можно записать в табличном виде:

C_2	E	C_2
Γ_x	+1	-1
Γ_y	+1	-1
Γ_z	+1	+1

Каждая строка такой таблицы характеризует преобразование координат. Поскольку строки Γ_x и Γ_y одинаковы, полученную таблицу можно переписать еще раз в форме, которую и называют таблицей характеров (табл. 12.4). В последней колонке таблицы принято указывать, какие базисные функции преобразуются, согласно данному НП. Символ A относится к симметричному (относительно оси C_2), а символ B – к антисимметричному НП.

Таблица 12.4

Характеры точечной группы симметрии C_2

C_2	E	C_2	
A	+1	+1	z
B	+1	-1	x, y

Нахождение всех неприводимых представлений для различных групп симметрии довольно сложная математическая задача. Все практически важные группы описаны, и соответствующие данные собраны в *таблицы характеров*.

Рассмотрим структуру таблицы характеров (табл. 12.4 – 12.6). В верхней строке таблицы перечислены все операции симметрии данной точечной группы. В левом столбце указаны обозначения неприводимых представлений (*типы симметрии*). Приведенные в таблице числа – это и есть характеры неприводимых представлений. Каждая строка содержит характеры одного неприводимого представления, а число строк определяет, сколько неприводимых представлений имеет данная точечная группа. В последней колонке таблицы представлена информация о базисных функциях. Для базисных функций используют следующие обозначения:

- x, y, z – декартовы координаты, также обозначают атомные орбитали $2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z$ и т.д. и компоненты вектора дипольного момента d_x, d_y, d_z .

- $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$ и т.д. — произведения координат, также обозначают атомные орбитали $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$ и т.д. и компоненты тензора поляризуемости $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ и т.д.
- s -орбитали среди базисных функций, как правило, не указывают, поскольку они всегда принадлежат полностью симметричному НП.
- R_x, R_y, R_z — вращения вокруг соответствующих осей.

В качестве примера приведем таблицу характеров группы C_{2v} (табл. 12.5).

Таблица 12.5

Характеры точечной группы симметрии C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(yz)}$	$\sigma^{(xz)}$	
A_1	+1	+1	+1	+1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z, xy
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y, xz
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x, yz

В левом верхнем углу указан символ группы, далее перечислены все операции симметрии данной группы. В последней колонке таблицы приведены функции, которые преобразуются, согласно данному неприводимому представлению. Неприводимое представление A_1 симметрично относительно всех операций данной группы и, следовательно, является полностью симметричным представлением. Представление A_2 антисимметрично относительно отражения в обеих вертикальных плоскостях. Неприводимые представления B_1 и B_2 антисимметричны относительно поворота вокруг оси C_2 и обладают различной симметрией относительно вертикальных плоскостей.

Если точечная группа неабелева, то в верхней строке таблицы характеров перечисляют ее классы (табл. 12.6).

Таблица 12.6

Характеры точечной группы симметрии C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	+1	+1	+1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	+1	+1	-1	R_z
E_2	+2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

Для точечной группы симметрии C_{3v} число неприводимых представлений и число классов сопряженных элементов равны трем. Характеры для всех элементов, принадлежащих одному классу, одинаковы. Представление E — двумерное. В связи с этим две базисные функции, которые обозначены в таблице характеров как (x, y) , преобразуются, согласно неприводимому представлению E .

§ 12.4. ПОСТРОЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННЫХ МО ЛКАО

В квантовой теории свойства молекулярных систем связаны с волновой функцией $|\psi\rangle$, которая является решением уравнения Шредингера:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (12.4.1)$$

Существует ряд важных теоретико-групповых заключений о симметрии волновой функции, которая, в свою очередь, обусловлена симметрией самой молекулы. Так, оператор Гамильтона \hat{H} коммутирует с оператором \hat{R} , представляющим собой определенную операцию симметрии точечной группы данной молекулы:

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}. \quad (12.4.2)$$

Это означает, что для уравнения (12.4.1) можно записать

$$\hat{R}\hat{H}|\psi\rangle = \hat{R}E|\psi\rangle \quad \text{или} \quad \hat{H}|\hat{R}\psi\rangle = E|\hat{R}\psi\rangle. \quad (12.4.3)$$

Таким образом, если $|\psi\rangle$ является собственной функцией оператора \hat{H} , то функция $|\hat{R}\psi\rangle$ также является собственной функцией того же оператора.

Под действием оператора \hat{R} преобразуется волновая функция молекулы. Поскольку волновые функции должны быть нормированы, такое преобразование (в случае одномерного представления) имеет вид:

$$|\hat{R}\psi\rangle = \pm 1|\psi\rangle. \quad (12.4.4)$$

Собственное значение оператора \hat{H} (т.е. энергетический уровень E) в результате преобразования (12.4.4) не изменяется:

$$E = \langle \pm\psi | \hat{H} | \pm\psi \rangle. \quad (12.4.5)$$

Важную роль в квантовой теории играет **теорема Вигнера**, которая утверждает, что собственные функции оператора Гамильтона молекулярной системы под действием ее операций симметрии преобразуются, согласно одному из неприводимых представлений данной точечной группы.

В теории линейных представлений собственные функции оператора Гамильтона $|\psi\rangle$ и $|\hat{R}\psi\rangle$ (12.4.3), принадлежащие собственному значению E , образуют базис представления группы G . Это представление, вообще говоря, неприводимо, и его размерность равна кратности вырождения собственного значения.

Таким образом, каждому энергетическому уровню E можно поставить в соответствие определенное неприводимое представление группы G . Тогда вырождение можно рассматривать как следствие симметрии системы. Вырождение появляется в том случае, когда группа G имеет многомерные неприводимые представления. Полная система собственных функций оператора \hat{H} является базисом приводимого представления группы G . Каждому собственному значению E принадлежит неприводимый блок соответствующей матрицы.

В теории линейных представлений возможные типы симметрии состояний системы определяются по неприводимым представлениям данной точечной группы. Например, из таблицы характеров точечной группы C_{3v} (табл. 12.6) следует, что в молекуле NH_3 каждый энергетический уровень (или каждая волновая функция) должен принадлежать одному из трех неприводимых представлений: A_1 , A_2 , E (A — одномерное, E — двумерное НП). Следовательно, для молекулы NH_3 возможно двукратное вырождение энергетического уровня.

Согласно теореме Вигнера, функции, которые принадлежат различным неприводимым представлениям, не «смешиваются», т.е. они не могут образовать линейные комбинации, которые удовлетворяли бы свойствам симметрии молекулы. Это утверждение легло в основу техники построения симметризованных ЛКАО в соответствии с точечной группой молекулы. Другими словами, из двух (или нескольких) АО определенной симметрии можно построить МО, которые будут обладать такими же свойствами симметрии, что и сама молекула.

Рассмотрим процедуру построения ЛКАО с учетом симметрии молекулы.

Метод операторов проектирования. В большинстве случаев, когда к определенному базису применяют операции симметрии, находят приводимые представления. Однако существует простой способ, который позволяет описывать представление в данном базисе без построения самих матриц. При этом приводимое представление раскладывают по неприводимым представлениям (или говорят, приводят к неприводимым представлениям). Для приведения данного представления группы к неприводимым компонентам требуются только характеры матриц этого представления и характеры матриц неприводимых представлений группы. Такая информация, как отмечалось в § 12.3, содержится в таблицах характеров.

В общем случае процедура приведения представления состоит в следующем. Пусть Γ — приводимое представление (ПП), а $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$ — неприводимые представления (НП). Представление Γ можно разложить по НП Γ_j следующим образом:

$$\Gamma = n_1\Gamma_1 \oplus n_2\Gamma_2 \oplus n_3\Gamma_3 \oplus \dots \quad (12.4.6)$$

При этом характеры удовлетворяют выражению

$$\chi^\Gamma(R) = n_1\chi^{\Gamma_1}(R) + n_2\chi^{\Gamma_2}(R) + n_3\chi^{\Gamma_3}(R) + \dots \quad (12.4.7)$$

или в общем виде

$$\chi^\Gamma(R) = \sum_j n_j \chi^{\Gamma_j}(R), \quad (12.4.8)$$

где n_j — число, которое показывает, сколько раз данное неприводимое представление Γ_j входит в рассматриваемое приводимое представление Γ . Из (12.4.7) следует, что характеры неприводимых представлений можно рассматривать как компоненты векторов в пространстве N -измерений, где N — общее число неприводимых представлений (N равно числу классов сопряженных элементов в данной группе).

В теории групп строго доказывается, что разложение любого приводимого представления на неприводимые представления может быть осуществлено единственным способом.

Если умножить (12.4.8) на $\chi^{\Gamma_i}(R)$, учесть ортогональность характеров НП и просуммировать по всем элементам группы, получим

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^\Gamma(R) \chi^{\Gamma_i}(R). \quad (12.4.9)$$

Оператор проектирования \hat{P}^{Γ_i} позволяет спроектировать любой базис представления Γ таким образом, что полученный в результате проектирования новый базис будет принадлежать к неприводимому представлению Γ_i данной точечной группы. Оператор проектирования имеет вид

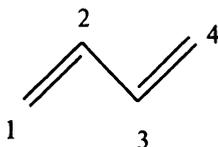
$$\hat{P}^{\Gamma_i} = \frac{\ell_i}{h} \sum_R \chi^{\Gamma_i}(R) \cdot \hat{R}, \quad (12.4.10)$$

где ℓ_i – размерность НП Γ_i , h – порядок группы.

Процедура построения симметризованных ЛКАО включает следующие действия:

1. Определение точечной группы симметрии молекулы.
2. Выбор базисных АО.
3. Составление матрицы преобразований базиса и определение с ее помощью характеров приводимого представления.
4. Определение с помощью таблицы характеров чисел n_i .
5. Разложение представления Γ по неприводимым представлениям Γ_i с учетом чисел n_i .
6. Построение оператора проектирования для тех неприводимых представлений Γ_i , которые входят в представление Γ .
7. Построение с помощью оператора проектирования симметризованных ЛКАО.

Пример 1. Построим симметризованные ЛКАО для молекулы транс-бутадиена



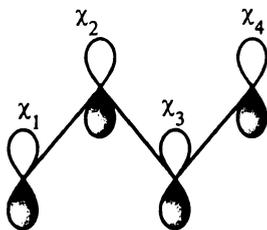
1. Молекула транс-бутадиена имеет четыре элемента симметрии: тождественный элемент E , поворотная ось второго порядка C_2 , перпендикулярная плоскости молекулы, плоскость симметрии σ_h , в которой расположена молекула, и центр инверсии i . Точечная группа симметрии – C_{2h} , характеры приведены в табл. 12.7.

Таблица 12.7

Таблица характеров точечной группы C_{2h}

C_{2h}	E	$C_2^{(z)}$	i	σ_h	
A_g	+1	+1	+1	+1	R_z, x^2, y^2, z^2, xy
B_g	+1	-1	+1	-1	R_x, R_y, xz, yz
A_u	+1	+1	-1	-1	z
B_u	+1	-1	-1	+1	x, y

2. В качестве базисных функций выберем четыре $2p_z$ -орбитали, которые обозначим $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$.



3. Построим матрицу преобразования базисных функций. Для этого рассмотрим, как преобразуются базисные функции при действии на них операций симметрии точечной группы C_{2h} . Результаты преобразований представлены в таблице 12.8.

Таблица 12.8

Таблица преобразований базиса

	E	$C_2^{(z)}$	i	σ_h
χ_1	χ_1	χ_4	$-\chi_4$	$-\chi_1$
χ_2	χ_2	χ_3	$-\chi_2$	$-\chi_2$
χ_3	χ_3	$-\chi_2$	$-\chi_2$	$-\chi_3$
χ_4	χ_4	$-\chi_1$	$-\chi_1$	$-\chi_4$
Γ	4	0	0	-4

При операциях симметрии E и σ_h функции переходят сами в себя (с точностью до знака), а при операциях $C_2^{(z)}$ и i преобразуются друг в друга. Например, при инверсии i функция χ_2 переходит в χ_3 (с противоположным знаком).

В последней строке таблицы преобразований базиса приведены характеры приводимого представления Γ . Их вычисление возможно без построения самой матрицы приводимого представления.

Чтобы вычислить характеры приводимого представления Γ , необходимо просуммировать коэффициенты (+1 и -1), которые стоят перед базисными функциями в таблице преобразований базиса. Эти коэффициенты представляют собой матричные элементы приводимого представления. Их суммируют только в тех случаях, когда исходная функция совпадает с преобразованной функцией (с точностью до знака). Если, например, функция χ_1 переходит в χ_1 , то в таблице преобразования базиса перед такой функцией стоит коэффициент +1, который представляет собой диагональный элемент матрицы с номером R_{11} . Если функция χ_2 переходит в χ_3 , соответствующий недиагональный матричный элемент равен +1, $R_{23} = +1$, а на диагонали в этом случае стоит ноль, $R_{22} = 0$.

4. Чтобы вычислить, сколько раз каждое из неприводимых представлений группы C_{2h} содержится в приводимом представлении Γ , необходимо

вычислить скалярные произведения векторов неприводимого представления (в рассматриваемом примере это A_g, B_g, A_u, B_u) и приводимого представления Γ .

Так, умножая строку характеров неприводимого представления $A_g(+1,+1,+1,+1)$ на строку характеров приводимого представления $(+4,0,1,-1)$, получаем:

$$n_{A_g} = \frac{1}{4}[1 \cdot 4 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 - 1 \cdot 4] = 0.$$

Этот результат означает, что невозможно построить такую линейную комбинацию $2p_z$ -орбиталей, которая бы была симметрична относительно любой операции симметрии группы C_{2h} . Аналогично находим

$$n_{B_g} = \frac{1}{4}[1 \cdot 4 - 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 4] = 2,$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4}[1 \cdot 4 + 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0 + 1 \cdot 4] = 2,$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4}[1 \cdot 4 - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 4] = 0.$$

5. Таким образом, приводимое представление содержит два неприводимых представления типа B_g и два — типа A_u . В компактной форме это записывают так:

$$\Gamma = 2B_g \oplus 2A_u.$$

6. Построим ЛКАО, которые были бы адаптированы к симметрии точечной группы C_{2h} . Для этого воспользуемся оператором (12.4.10). Для неприводимого представления B_g строка характеров имеет вид $(+1,-1,+1,-1)$, следовательно, оператор проектирования можно записать как

$$\hat{P}^{B_g} = \frac{1}{4}(1 \cdot \hat{E} - 1 \cdot \hat{C}_2 + 1 \cdot \hat{i} - 1 \cdot \hat{\sigma}_h).$$

7. Подействуем оператором \hat{P}^{B_g} на одну из функций системы, например χ_1 :

$$\hat{P}^{B_g} \chi_1 = \frac{1}{4}(1 \cdot \hat{E} - 1 \cdot \hat{C}_2 + 1 \cdot \hat{i} - 1 \cdot \hat{\sigma}_h) \chi_1.$$

Используя таблицу преобразований базиса, получаем новую функцию симметрии B_g (функция не нормирована):

$$\phi_1(B_g) = \hat{P}^{B_g} \chi_1 = \frac{1}{4}(\chi_1 - \chi_4 - \chi_4 + \chi_1) = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_4).$$

Аналогично для функции χ_2

$$\phi_2(B_g) = \hat{P}^{B_g} \chi_2 = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3).$$

Линейные комбинации функций $\phi_1(B_g)$ и $\phi_2(B_g)$ также преобразуются, согласно неприводимому представлению B_g :

$$\varphi(B_g) = a\phi_1 \pm b\phi_2 = a(\chi_1 - \chi_4) \pm b(\chi_2 - \chi_3).$$

В случае неприводимого представления типа $A_u (+1, +1, -1, -1)$ оператор проектирования имеет вид:

$$\hat{P}^{A_u} = \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 - \hat{i} - \hat{\sigma}_h).$$

Действуя этим оператором на χ_1 и χ_2 , получаем:

$$\phi_1(A_u) = \hat{P}^{A_u} \chi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_4),$$

$$\phi_2(A_u) = \hat{P}^{A_u} \chi_2 = \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3).$$

Линейные комбинации функций $\phi_1(A_u)$ и $\phi_2(A_u)$ также преобразуются, согласно неприводимому представлению A_u . В связи с этим запишем общую функцию в виде:

$$\varphi(A_u) = c\phi_1(A_u) \pm d\phi_2(A_u) = c(\chi_1 + \chi_4) \pm d(\chi_2 + \chi_3).$$

В рамках рассматриваемого подхода невозможно определить коэффициенты разложения a, b, c, d . Однако в ряде случаев такой подход существенно облегчает их вычисление, а также дает понимание структуры решения.

Пример 2. Рассмотрим, как с помощью симметризованных ЛКАО можно найти хюккелевские МО. Для построения МО, преобразующихся по определенному НП точечной группы симметрии, необходимо выбирать линейные комбинации, которые соответствуют тому же НП. Так, для построения МО симметрии A_u можно воспользоваться двумя нормированными симметризованными функциями:

$$|\phi_1(A_u)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle + |\chi_4\rangle),$$

$$|\phi_2(A_u)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_2\rangle + |\chi_3\rangle),$$

а для построения МО симметрии B_g – функциями:

$$|\phi_1(B_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle - |\chi_4\rangle),$$

$$|\phi_2(B_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_2\rangle - |\chi_3\rangle).$$

Такой выбор функций связан с тем, что матричные элементы гамильтониана образуют блочно-диагональную матрицу:

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_1(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle & \langle \phi_1(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle & 0 & 0 \\ \langle \phi_2(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle & \langle \phi_2(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \phi_1(B_g) | H | \phi_1(B_g) \rangle & \langle \phi_1(B_g) | H | \phi_2(B_g) \rangle \\ 0 & 0 & \langle \phi_2(B_g) | H | \phi_1(B_g) \rangle & \langle \phi_2(B_g) | H | \phi_2(B_g) \rangle \end{pmatrix}$$

Откуда следует, что матричные элементы между функциями различной симметрии равны нулю:

$$\langle \phi(A_u) | H | \phi(B_g) \rangle = 0.$$

В этом можно убедиться непосредственной подстановкой любой пары симметризованных функций ϕ , соответствующих различным НП.

Вследствие блочно-диагональной структуры матрицы гамильтониана при нахождении собственных чисел и собственных векторов отдельные блоки (разной симметрии) можно рассматривать независимо. Тогда вместо задачи для матрицы четвертого порядка можно рассматривать две задачи второго порядка.

Для блока A_u молекулярные орбитали будем искать в виде:

$$|\varphi(A_u)\rangle = a|\phi_1(A_u)\rangle + b|\phi_2(A_u)\rangle,$$

где коэффициенты разложения a и b являются собственными векторами матричного блока:

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_1(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle & \langle \phi_1(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle \\ \langle \phi_2(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle & \langle \phi_2(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

Найдем матричные элементы гамильтониана:

$$\langle \phi_1(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_1 + \chi_4 | H | \chi_1 + \chi_4 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle + \langle \chi_4 | H | \chi_4 \rangle + 2 \langle \chi_1 | H | \chi_4 \rangle).$$

В методе Хюккеля интегралы $\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle$ и $\langle \chi_4 | H | \chi_4 \rangle$ соответствуют кулоновским интегралам α

$$\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_4 | H | \chi_4 \rangle = \alpha,$$

а недиагональные элементы — это резонансные интегралы (или нуль)

$$\begin{cases} \langle \chi_\mu | H | \chi_\nu \rangle = \beta, & \text{если атомы } \mu \text{ и } \nu \text{ связаны} \\ \langle \chi_\mu | H | \chi_\nu \rangle = 0, & \text{если атомы } \mu \text{ и } \nu \text{ не связаны.} \end{cases}$$

Поскольку атомы 1 и 4 не связаны,

$$\langle \chi_1 | H | \chi_4 \rangle = 0.$$

В результате для первого матричного элемента получаем:

$$\langle \phi_1(A_u) | H | \phi_1(A_u) \rangle = \alpha.$$

Аналогично можно найти, что

$$\langle \phi_1(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_1 + \chi_4 | H | \chi_2 + \chi_3 \rangle = \beta,$$

$$\langle \phi_2(A_u) | H | \phi_2(A_u) \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_2 + \chi_3 | H | \chi_2 + \chi_3 \rangle = \alpha + \beta.$$

Если принять для простоты $\alpha = 0$, задача на собственные значения приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

или в другой форме

$$\begin{pmatrix} -\varepsilon & \beta \\ \beta & \beta - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0.$$

Откуда следует система уравнений:

$$\begin{cases} -a\varepsilon + b\beta = 0 \\ a\beta + b(\beta - \varepsilon) = 0. \end{cases}$$

Орбитальные энергии уровней симметрии A_u являются корнями характеристического полинома

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & \beta \\ \beta & \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = \varepsilon^2 - \varepsilon\beta - \beta^2 = 0.$$

Решая квадратное уравнение относительно ε , находим энергии двух МО:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \beta x_1, \\ \varepsilon_2 &= \beta x_2, \end{aligned}$$

где

$$x_1 = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,6180,$$

$$x_2 = \frac{1 - \sqrt{5}}{2} \approx -0,6180.$$

Искомые орбитальные коэффициенты находим из уравнений

$$\begin{cases} -a\varepsilon + b\beta = 0 \\ a\beta + b(\beta - \varepsilon) = 0. \end{cases}$$

Подставляя ε_1 , получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} -a\beta x_1 + b\beta = 0 \\ a\beta + b\beta(1 - x_1) = 0. \end{cases}$$

Затем, учитывая нормировку МО, находим

$$a = \frac{1}{\sqrt{(1 + x_1)}} \approx 0,525731$$

$$b = ax_1 = \frac{x_1}{\sqrt{(1 + x_1)}} \approx 0,850651$$

Тогда МО имеет вид:

$$\varphi_1(A_u) = 0,5257\phi_1(A_u) + 0,8507\phi_2(A_u) = 0,3718(\chi_1 + \chi_4) + 0,6015(\chi_2 + \chi_3).$$

Аналогично для уровня $\varepsilon_2 = \beta\chi_2$ получаем:

$$\varphi_2(A_u) = 0,6015(\chi_1 + \chi_4) - 0,3718(\chi_2 + \chi_3).$$

Для блока, который формировался функциями типа B_g , также можно получить хюккелевский детерминант второго порядка:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & \beta \\ \beta & -\beta - \varepsilon \end{vmatrix} = \varepsilon^2 + \varepsilon\beta - \beta^2 = 0,$$

и, в конечном счете, две орбитали:

$$\varphi_1(B_g) = 0,6015(\chi_1 - \chi_4) + 0,3718(\chi_2 - \chi_3),$$

$$\varphi_2(B_g) = 0,3718(\chi_1 - \chi_4) - 0,6015(\chi_2 - \chi_3).$$

Для вычисления орбитальных энергий и орбитальных коэффициентов в методе МОХ необходимо решать уравнения четвертого порядка. Однако симметричный анализ проблемы позволил свести эту задачу к двум уравнениям второго порядка.

§ 12.5. СОХРАНЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В зависимости от характера промежуточного соединения органические реакции обычно подразделяют на два класса — ионные и радикальные. Однако существует группа реакций, в которых промежуточные соединения не образуются. Примерами являются реакции циклоприсоединения и электроциклические реакции. Они сопровождаются перераспределением электронов в молекуле реагента — разрываются старые и образуются новые связи, в результате чего возникает *циклическое переходное состояние*. Такие реакции называют *согласованными* (или синхронными, перициклическими).

Термин перициклические (от греческого peri — вокруг, около, возле) ввели Р. Вудворд и Р. Хоффман: «Перициклической является реакция, в которой все изменения, касающиеся химических связей, происходят согласовано по замкнутой кривой». Это означает, что МО продуктов и реагентов в процессах разрыва старых и образования новых связей плавно переходят друг в друга. Общая теория согласованных реакций разработана Вудвордом и Хоффманом в 1965 году.

1. Реакции циклоприсоединения. В реакции димеризации этилена происходит взаимодействие π -электронных систем двух молекул, в связи с этим реакцию классифицируют как $[2\pi + 2\pi]$ -присоединение. Такое взаимодействие может быть представлено как одновременное (синхронное) перекрытие $2p_z$ -орбиталей. Образующееся при этом циклическое переходное состояние определяет возможную энергетику рассматриваемого процесса. Его распад приводит к образованию двух σ -связей в продукте — молекуле циклобутана.

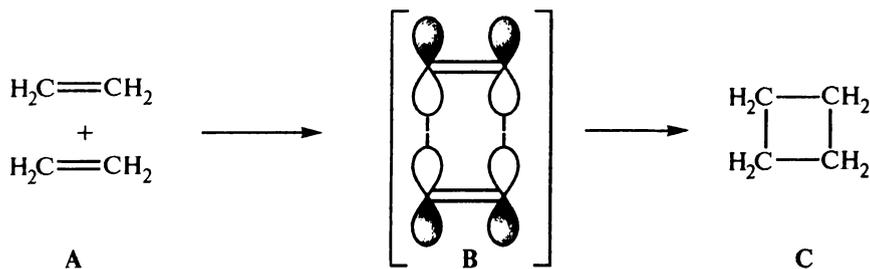


Рис. 12.5. Реакция димеризации этилена.

A – исходные реагенты (этилен+этилен), B – циклическое переходное состояние, C – продукт реакции (циклобутан)

Реакция Дильса–Альдера относится к реакциям $[4\pi + 2\pi]$ -присоединения. В этой реакции переходным состоянием является шестичленный цикл – аналог бензольного кольца (рис. 12.6).

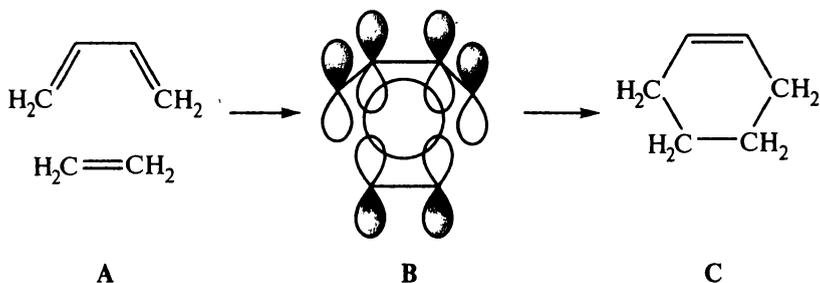


Рис. 12.6. Реакция Дильса–Альдера. A – исходные реагенты (бутадиен-1,3+этилен), B – циклическое переходное состояние, C – продукт реакции (циклогексен)

2. Электроциклические реакции. Электроциклическими называют внутримолекулярные реакции циклизации полиенов, а также их гетероатомных аналогов, в результате которых образуются соединения циклоалкенового и гетероциклического рядов (рис. 12.7). В рассматриваемых случаях число двойных связей в реагенте равно n , а в продукте – $(n-2)$.

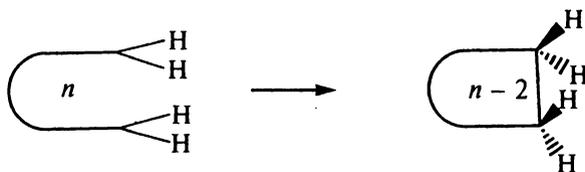


Рис. 12.7. Схема электроциклической реакции незамещенного полиена

Чтобы в ходе электроциклической реакции образовалось циклическое переходное состояние, необходим поворот концевых групп (в случае неза-

мещенных полиенов CH_2 -групп) на 90° . Такой поворот может осуществляться по конротаторному или дисротаторному механизму. В соответствии с этим в случае замещенных полиенов образуются различные продукты – стереоизомеры (рис. 12.8 и 12.9).

При конротаторном механизме концевые группы поворачиваются на 90° в одном направлении (рис. 12.8).

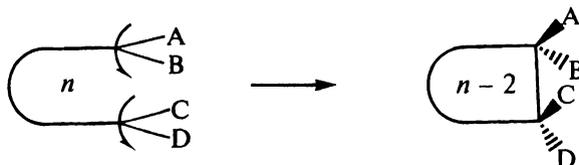


Рис. 12.8. Конротаторный механизм циклизации (A, B, C, D – различные заместители)

При дисротаторной циклизации концевые группы поворачиваются на 90° в противоположных направлениях (рис. 12.9).

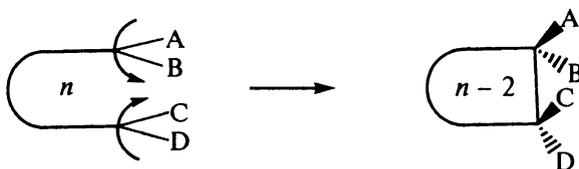
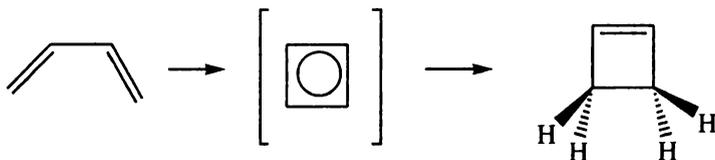
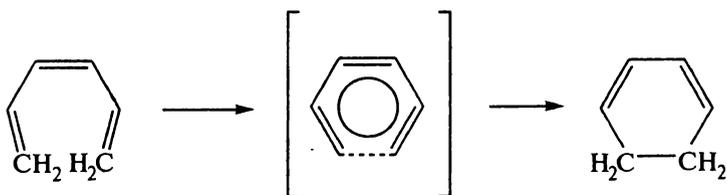


Рис. 12.9. Дисротаторный механизм циклизации (A, B, C, D – различные заместители)

На рис. 12.10 приведены примеры электроциклических реакций.



А. Циклизация бутадиена



В. Циклизация гексатриена

Рис. 12.10. Примеры электроциклических реакций

Правило сохранения орбитальной симметрии. Р. Вудворд и Р. Хоффман сформулировали правило, согласно которому в согласованных (перциклических) реакциях сохраняется орбитальная симметрия.

Согласованные реакции, в которых заполненные орбитали реагентов и продуктов полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии (коррелируют между собой), протекают в заданном электронном состоянии легче, чем согласованные реакции, в которых указанное соответствие нарушается.

В теории согласованных реакций важную роль играют *корреляционные диаграммы*. Их построение предусматривает следующие действия:

1. Анализируют МО реагентов и продуктов и выбирают те орбитали, которые связаны с разрывающимися и образующимися в ходе реакции химическими связями.
2. Определяют элементы симметрии в предполагаемом переходном состоянии и классифицируют орбитали реагентов и продуктов относительно соответствующей операции симметрии.
3. Изображают энергетические диаграммы МО реагентов и продуктов и проводят линии, связывающие исходные орбитали реагентов и образующиеся орбитали продуктов одинаковой симметрии.
4. Заместители, не изменяющие существенно энергию взаимодействующих орбиталей, при определении симметрии орбиталей не учитываются.

Построим корреляционную диаграмму для реакции циклизации молекулы бутадиена. В ходе реакции предполагается поворот концевых CH_2 -групп молекулы бутадиена на 90° . Эти группы могут поворачиваться в одном направлении (конротаторное движение) или противоположных направлениях (дисротаторное движение).

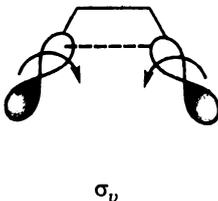
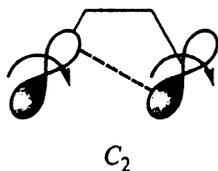


Рис. 12.11. Выбор элементов симметрии при конротаторной (C_2) и дисротаторной (σ_v) циклизации бутадиена

Переходное состояние в обоих случаях (рис. 12.11) представляет собой четырехчленный цикл, а отличие путей циклизации состоит в способе перекрывания $2p_z$ -орбиталей атомов углерода концевых групп.

Отметим, что продукты двух механизмов реакции циклизации бутадиена неразличимы, однако они могут быть разными в случае замещенных бутадиенов (рис. 12.8 и 12.9).

При конротаторной циклизации сохраняется симметрия относительно оси второго порядка C_2 , а при дисротаторной – относительно вертикальной плоскости σ_v . Следовательно, нужно определить, сохраняются или нет выбранные элементы симметрии в переходном состоянии. Анализ сохраняющегося элемента симметрии позволит установить наличие или отсутствие корреляции МО реагентов и продуктов.

Рассмотрим структуру орбиталей молекул бутадиена и циклобутена. На рис. 12.12 указана их симметрия относительно двух операций (вертикальной плоскости σ_v , перпендикулярной плоскости молекулы и оси вращения второго порядка C_2). В квадратных скобках приведены соответствующие характеры, $\chi(\sigma_v)$ и $\chi(C_2)$. Так, орбиталь π_1 симметрична относительно отражения в вертикальной плоскости σ_v , $\chi(\sigma_v) = +1$ и антисимметрична по повороте на 180° , $\chi(C_2) = -1$. Занятыми являются две нижние орбитали молекулы бутадиена (π_1 и π_2) и орбитали σ и π молекулы циклобутена.

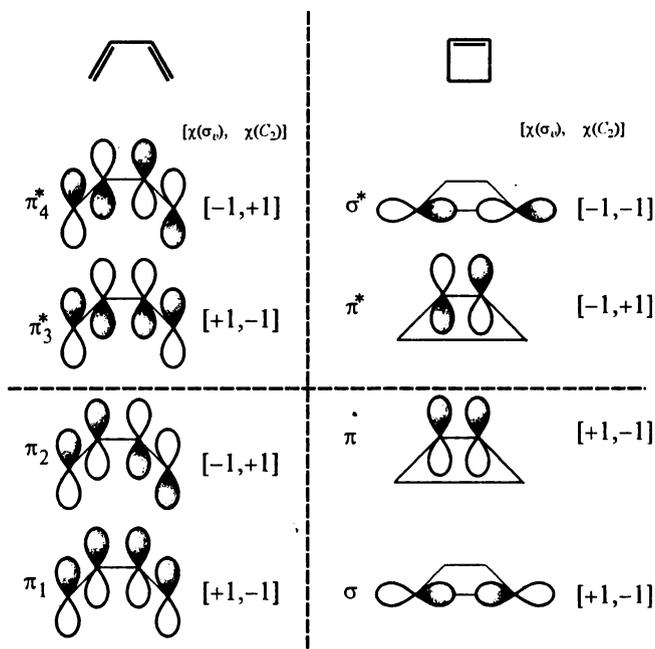


Рис. 12.12. Классификация по симметрии орбиталей молекул бутадиена и циклобутена

В случае конротаторного механизма реакции переходное состояние (рис. 12.11) сохраняет симметрию C_2 (плоскость σ_v отсутствует). Следовательно, должны коррелировать орбитали с совпадающими характерами

$\chi(C_2)$. Такими орбиталями являются две занятых МО бутадиена и циклобутена: $\pi_2 - \sigma$ и $\pi_1 - \pi$. Вакантные орбитали связаны следующим образом: $\pi_3^* - \sigma^*$ и $\pi_4^* - \pi^*$. Эта связь орбиталей исходного соединения и продукта отражена на корреляционной диаграмме (рис. 12.13). Четыре π -электрона, занимающие МО бутадиена, могут перейти на связывающие π - и σ -МО циклобутена. Следовательно, реакция конротаторной циклизации *разрешена по симметрии*. Энергетическое расстояние между связывающими уровнями невелико, поэтому энергия активации такой реакции не будет большой и реакция возможна термическим путем.

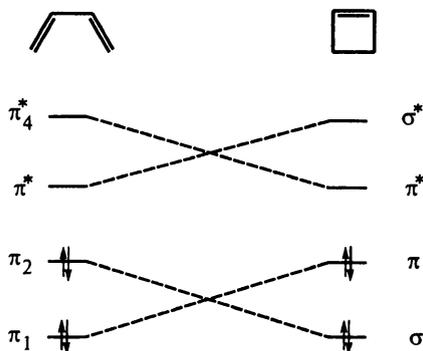


Рис. 12.13. Корреляционная диаграмма МО для конротаторной циклизации бутадиена

В случае дисротаторной циклизации сохраняющимся элементом симметрии переходного состояния является плоскость σ_v (рис. 12.11). По отношению к этой плоскости орбиталь π_2 бутадиена не коррелирует ни с одной из связывающих орбиталей продукта (циклобутена). Такая корреляция обнаруживается лишь с вакантной орбиталью циклобутена π^* . Таким образом, при дисротаторном механизме реакции занятая орбиталь бутадиена соответствует по симметрии вакантной орбитали циклобутена (рис. 12.14).

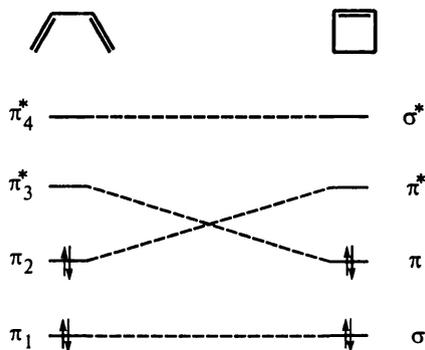


Рис. 12.14. Корреляционная диаграмма МО для дисротаторной циклизации бутадиена

Энергетическая разность между связывающим и разрыхляющим уровнями велика, поэтому энергия активации реакции будет большой. Такой процесс не может реализоваться в основном состоянии (термически), но реализуется при переходе в электронно-возбужденное состояние (фотохимически).

Правило отбора для электроциклических реакций. В общем случае для сопряженных полиенов с четным числом двойных связей в термических условиях легко протекает конротаторная циклизация. Для полиенов с нечетным числом двойных связей в термических условиях осуществляется дисротаторная циклизация.

Подобного рода утверждения получили название *правил отбора*. На их основе можно установить, разрешена или нет по симметрии соответствующая реакция без детального рассмотрения ее корреляционной диаграммы.

Аналогичный анализ диаграмм показал, что для реакции $[4\pi + 2\pi]$ -присоединения Дильса–Альдера все связывающие орбитали реагентов коррелируют по симметрии со связывающими орбиталями продукта. Для реакции $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения наблюдается корреляция связывающей орбитали реагента с разрыхляющей орбиталью продукта. Поэтому в случае циклоприсоединения двух молекул этилена реакция запрещена в основном состоянии, но разрешена в возбужденном состоянии (энергетическая разность между связывающим и разрыхляющим уровнями этилена примерно 5 эВ). Представленные результаты также можно обобщить.

Правило отбора для реакций циклоприсоединения. Если циклическое переходное состояние является ароматическим, т.е. содержит $(4n + 2)$ π -электронов, то для реакции циклоприсоединения благоприятен термический путь. Если циклическое переходное состояние является антиароматическим, т.е. содержит $(4n)$ π -электронов, то благоприятен фотохимический путь.

Так в реакции $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера) циклическое переходное состояние содержит 6 π -электронов, реакция идет термическим путем. В реакции $[2\pi + 2\pi]$ -присоединения (присоединение двух молекул этилена) переходное состояние содержит $(4n)$ π -электронов. В этом случае благоприятен фотохимический путь.

Правило сохранения орбитальной симметрии применяется также для предсказания пути протекания сигматропных реакций ($[i, j]$ -сигматропный сдвиг, перегруппировка Коупа, перегруппировка Кляйзена). Вудворд и Гоффман сформулировали также *обобщенное правило отбора*, применив его к большому числу химических реакций. К важным результатам приводит также анализ симметрии неорганических реакций. Со всеми этими вопросами можно познакомиться в специальной литературе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Покажите, что операции симметрии молекулы H_2O образуют группу. Почему эта группа называется точечной? Как она обозначается?
2. Покажите, что точечная группа симметрии C_{2v} абелева.

3. Покажите, что операции симметрии молекулы NH_3 образуют группу.
4. Покажите, что точечная группа симметрии C_{3v} неабелева.
5. Какие элементы группы называются сопряженными? Покажите, что: а) операции симметрии C_3 и C_3^2 ; б) операции симметрии $\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v$ принадлежат одному классу сопряженных элементов.
6. Постройте матрицу, соответствующую: а) тождественному преобразованию; б) инверсии декартовых координат двух атомов $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$.
7. Постройте матрицу, соответствующую повороту атома на угол φ , в базе его декартовых координат x, y, z .
8. Для точечной группы симметрии $C_3: \{E, C_3, C_3^2\}$ постройте приводимое представление (матричную группу) в базе $(1s)_1, (1s)_2, (1s)_3$ -АО.
9. Для точечной группы симметрии $C_2: \{E, C_2\}$ постройте приводимое представление в базе декартовых координат x_1, y_1, z_1 . Преобразуйте полученное приводимое представление к матрицам меньшей размерности, вычислите их характеры, постройте таблицу характеров.
10. Для точечной группы симметрии $C_3: \{E, C_3, C_3^2\}$ постройте приводимое представление в базе декартовых координат x_1, y_1, z_1 . Преобразуйте полученное приводимое представление к матрицам меньшей размерности, вычислите их характеры, постройте таблицу характеров.
11. Перечислите операции симметрии в точечных группах C_n . Приведите примеры молекул, принадлежащих к точечной группе симметрии C_n .
12. Перечислите операции симметрии в точечных группах C_{nv} . Приведите примеры молекул, принадлежащих к точечной группе симметрии C_{nv} . Приведите примеры молекул, принадлежащих к непрерывным точечным группам $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$.
13. Перечислите операции симметрии в точечных группах C_{2h} и C_{3h} . Приведите примеры молекул, принадлежащих к точечным группам C_{2h} и C_{3h} .
14. Перечислите операции симметрии в точечных группах D_2, D_3, D_{2h}, D_{3h} и D_{6h} . Приведите примеры молекул, принадлежащих к точечным группам D_2, D_3, D_{2h}, D_{3h} и D_{6h} .
15. Определите точечную группу симметрии следующих молекул и ионов: а) $\text{H}_2, \text{HCl}, \text{BeCl}_2$; б) $\text{OF}_2, \text{ClF}_3$; в) $\text{SF}_2, \text{NF}_3, \text{IF}_5$; г) $\text{BF}_3, \text{PCl}_5, \text{ICl}_4, \text{ICl}_7$.
16. Постройте симметризованные МОХ для молекул: а) этилена; б) аллила; в) транс-бутадиена.
17. Постройте с помощью оператора проектирования групповые орбитали для молекул: а) H_2O ; б) NH_3 ; в) CH_4 .
18. Постройте симметризованные ЛКАО для молекул: а) H_2O ; б) NH_3 ; в) CH_4 .
19. Постройте симметризованные ЛКАО для ионов: а) CO_3^{2-} ; б) NO_3^- .
20. Постройте симметризованные ЛКАО для молекулы CO_2 .
21. Рассмотрите фрагменты орнамента древних южноамериканских племен. Определите характерные для них элементы симметрии.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Фларри Р.* Группы симметрии: Теория и химические приложения. — М: Мир, 1983.
2. *Дяткина М. Е.* Основы теории молекулярных орбиталей. — М.: Наука, 1975.
3. *Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971.
4. *Джилкрист Т., Сторр Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия. — М.: Мир, 1976.
5. *Лер Р., Марчанд А.* Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. — М.: Мир, 1976.
6. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. — М.: Мир, 1978.
7. *Харгитаи И., Харгитаи М.* Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Вычислительные схемы, по которым проводят расчеты электронной структуры молекул, на наш взгляд, можно сравнить с современной измерительной техникой. Исследователь ставит перед собой задачу и выбирает, какой эксперимент ему следует провести, чтобы получить ее решение. Для этого ему достаточно знать только общую схему прибора. Современная аппаратура настолько сложна, что отремонтировать, скажем, оптический прибор под силу только техническому специалисту. Это не задача научного сотрудника. Точно так же исследователь может знать только общую вычислительную схему того или иного квантово-химического метода. Научное творчество заключается в том, чтобы использовать полученные результаты (или экспериментальные, или теоретические) для решения конкретной научной проблемы. С другой стороны, расчеты в квантовой химии значительно облегчают планирование химического эксперимента.

Химик-теоретик М. М. Местечкин, работавший много лет в Украине, писал: «После 50-х годов началась эра квантовохимической индустрии. Внешне ее создание предстает как очень значительный прогресс, придавший этой деятельности черты настоящего производства: с четкими планами работ, с ночными сменами, коммерческими расчетами за машинное время и горами, горами числовой «продукции». Квантовая химия по способу мышления близка инженерному делу, архитектуре ..., где сначала возникает идея какой-либо конструкции (эксперимента), а затем главенствующим становится расчет, открывающий оптимальный путь ее создания или опровергающий возможность ее существования».

В настоящей главе описаны полуэмпирические методы МО ЛКАО, в рамках которых в последние 30–40 лет выполнялись расчеты электронной структуры молекул. В настоящее время этими методами также продолжают широко пользоваться. Чтобы упростить расчеты, в полуэмпирические методы (в большей или меньшей степени) вводят параметры, что позволяет затрачивать на их проведение меньше времени по сравнению с более строгими методами *ab initio*. Напомним, что в главе 10 описан простейший, полностью полуэмпирический метод МО Хюккеля.

В научной литературе по полуэмпирическим методам для обозначения некоторых специальных терминов часто используются англоязычные названия. В связи с этим мы приводим аббревиатуру на русском и английском языках.

Содержание

§ 13.1. Уравнения МО ЛКАО Рутаана

Уравнения Рутаана как система нелинейных однородных уравнений. Матричные элементы фокиана. Интегралы межэлектронного отталкивания кулоновского и обменного типа. Вычислительная схема метода ССП МО ЛКАО. Анализ заселенностей. Базисные функции.

§ 13.2. Полуэмпирические методы ССП МО ЛКАО: основные приближения

Приближение Малликена для интегралов межэлектронного отталкивания. Приближение ПДП (НДП). Матричные элементы остоного гамильтониана. Матричные элементы фокиана. Условие инвариантности.

§ 13.3. Методы нулевого дифференциального перекрытия

Полуэмпирические методы расчета всех валентных электронов: CNDO, INDO, MINDO, MNDO, PM3, AM1, π -электронный метод PPP. Иерархия вычислительных методов в квантовой химии.

Вопросы и задачи

§ 13.1. УРАВНЕНИЯ МО ЛКАО РУТААНА

В работах Хартри и Фока разработан метод самосогласованного поля, в рамках которого можно проводить расчеты электронной структуры как многоэлектронных атомов, так и молекул (см. § 8.3). Различие подходов связано с тем, что в первом случае атомные орбитали — *одноцентровые* (электрон движется в центральном поле сил), а во втором случае молекулярные орбитали — *многоцентровые* волновые функции.

Молекулярные орбитали — одноэлектронные волновые функции в трехмерном пространстве. Как правило, это очень сложные функции, в которых не удается разделить переменные. Следовало ожидать, что метод Хартри—Фока для молекул приведет к лучшим результатам по сравнению с простыми методами МО. Однако, как и в случае многоэлектронных атомов, из-за математических трудностей найти решение в аналитической форме оказалось невозможным (для атомов эти трудности частично устранялись наличием центральной симметрии).

Хартри-фоковские орбитали получают в численной форме, т.е. в форме таблиц для трех координат. В связи с этим их практически невозможно использовать для описания свойств молекул. Теория МО получила развитие только тогда, когда волновая функция была представлена в аналитической форме, в виде линейной комбинации известных атомных функций, которые сами по себе зависят от трех «разделяемых» координат. В настоящее время такие функции называют *базисными* или говорят просто, *базис*. А исторически первым базисом был набор атомных орбиталей, что послужило основанием назвать приближение — МО ЛКАО.

Революцию в вычислительной квантовой химии произвел Рутаан в 1951 году, когда предложил в методе ССП Хартри—Фока искать каждую молекулярную орбиталь $|\varphi_k\rangle$ в виде линейной комбинации заданных атомных функций — орбиталей $|\chi_\mu\rangle$, образующих соответствующий *базисный набор*:

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu k} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (13.1.1)$$

где $c_{\mu k}$ — коэффициенты в разложении МО, или *орбитальные коэффициенты*, M — число базисных функций, или *размерность базиса*.

Малликен вспоминал: «Я предложил Рутаану тему докторской диссертации по хоккелевским расчетам замещенных бензола. Рутаан произвел несколько очень хороших расчетов, но затем он восстал против метода Хюккеля, вышвырнул свои превосходные вычисления, а в диссертации совершенно самостоятельно развил ныне широко известный самосогласованный метод МО ЛКАО для расчета атомных и молекулярных волновых функций. Мне кажется, что в настоящее время метод можно назвать методом Хартри–Фока–Рутаана».

Метод ССП МО ЛКАО. Орбитальные коэффициенты $c_{\mu k}$ в (13.1.1) подбираются таким образом, чтобы МО $|\varphi_k\rangle$ была наилучшим приближением к хартри-фоковской волновой функции. Как и в методе Хартри–Фока для нахождения наилучших коэффициентов $c_{\mu k}$ нужно произвести варьирование полной энергии. При этом получается система алгебраических уравнений, которые называются **уравнениями Рутаана**:

$$\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M, \quad (13.1.2)$$

где $F_{\mu\nu}$ — матричный элемент оператора Фока (или фокиана), ε — орбитальная энергия, $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания. Нижние индексы μ и ν нумеруют атомные базисные функции $|\chi_{\mu}\rangle$ и $|\chi_{\nu}\rangle$. Орбитальные энергии находят из условия:

$$\det|F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0. \quad (13.1.3)$$

Детерминант (13.1.3) представляет собой характеристическое уравнение порядка M . Это уравнение имеет M действительных корней, являющихся орбитальными энергиями молекулярной системы.

В уравнение Рутаана входят матричные элементы фокиана $\hat{f}(1)$, их вычисляют в базисе атомных функций:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \hat{f}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (13.1.4)$$

где $H_{\mu\nu}$ — матричные элементы одноэлектронного гамильтониана $\hat{h}(1)$, а $G_{\mu\nu}$ — матричные элементы эффективного потенциала межэлектронного отталкивания $\bar{g}(1)$ (см. табл. 8.5):

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \hat{h}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (13.1.5)$$

$$G_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \bar{g}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle. \quad (13.1.6)$$

Чтобы не усложнять обозначения, в круглых скобках (1) указана зависимость от координат электрона с номером 1. Поскольку результат интегрирования не зависит от того, как обозначена переменная интегрирования,

координаты электрона можно нумеровать цифрами 1, 2, ... вместо буквенных обозначений $i, j \dots$. В связи с этим в выражениях (13.1.5) и (13.1.6) номер электрона (1) вообще можно опустить. Для матричных элементов $G_{\mu\nu}$ вводят специальные обозначения:

$$G_{\mu\nu} = \sum_k \sum_p \sum_\sigma c_{pk} c_{\sigma k} [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)], \quad (13.1.7)$$

где $(\mu\nu|\rho\sigma)$ и $(\mu\sigma|\rho\nu)$ – интегралы межэлектронного отталкивания (здесь и далее запись в а. е.)

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \langle \chi_\mu(1)\chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho(1)\chi_\sigma(2) \rangle, \quad (13.1.8)$$

$$(\mu\sigma|\rho\nu) = \langle \chi_\mu(1)\chi_\rho(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\sigma(1)\chi_\nu(2) \rangle. \quad (13.1.9)$$

По аналогии с выражениями для матричных элементов оператора межэлектронного отталкивания в методе Хартри–Фока (см. § 8.3) интегралы $(\mu\nu|\rho\sigma)$ называют интегралами межэлектронного взаимодействия кулоновского типа, а $(\mu\sigma|\rho\nu)$ – интегралами обменного типа.

Выражение (13.1.7) можно переписать, используя матрицу порядков связей:

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_k^{M/2} c_{pk} c_{\sigma k}, \quad (13.1.10)$$

где суммирование проводится по всем $M/2$ занятым электронами МО (предполагается, что каждая орбиталь заполнена двумя электронами). Как и в случае метода МО Хюккеля, диагональные элементы этой матрицы $P_{\rho\rho}$ характеризуют электронную плотность, а недиагональные элементы – порядки связей. Тогда матричные элементы $G_{\mu\nu}$ приобретают вид:

$$G_{\mu\nu} = \sum_p \sum_\sigma P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)]. \quad (13.1.11)$$

С учетом введенных обозначений матричные элементы фокиана можно записать в развернутой форме:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_p \sum_\sigma P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)]. \quad (13.1.12)$$

Полная электронная энергия метода Хартри–Фока, согласно § 8.3, определяется как

$$E_{эл.} = \sum_{k=1}^{M/2} \langle \phi_k | \hat{h} + \hat{f} | \phi_k \rangle. \quad (13.1.13)$$

Представляя молекулярную орбиталь $|\phi_k\rangle$ в виде (13.1.1), можно получить выражение для электронной энергии метода Хартри–Фока–Ругаана:

$$E_{эл.} = \sum_{k=1}^{M/2} \sum_{\mu, \nu} c_{\mu k} \langle \chi_\mu | (\hat{h} + \hat{f}) | \chi_\nu \rangle c_{\nu k} = \sum_{k=1}^{M/2} \sum_{\mu, \nu} c_{\mu k} c_{\nu k} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \quad (13.1.14)$$

С учетом (13.1.10) его можно переписать в компактной форме:

$$E_{\text{эл.}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu}^{M/2} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \quad (13.1.15)$$

Вычислительная схема метода. Поскольку матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят от орбитальных коэффициентов $c_{\rho k}$, уравнения Рутаана являются *нелинейными* (относительно неизвестных величин $c_{\rho k}$) однородными уравнениями. Как известно, систему нелинейных однородных уравнений можно решить с помощью *процедуры самосогласования* (см. § 8.3).

Цикл процедуры самосогласования

- Введение начального набора коэффициентов $c_{\nu}^{(0)}$.
- Вычисление матричных элементов фокиана $F_{\mu\nu}^{(0)}$ с коэффициентами $c_{\nu}^{(0)}$.
- Решение системы уравнений $\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon S_{\mu\nu}) c_{\nu}^{(1)} = 0$ и определение коэффициентов $c_{\nu}^{(1)}$.
- Сравнение коэффициентов $|c_{\nu}^{(1)} - c_{\nu}^{(0)}|$. Если $|c_{\nu}^{(1)} - c_{\nu}^{(0)}| > \lambda$, то процедура повторяется до тех пор, пока полная энергия (или матрица порядков связей для двух последовательных вычислений) не будет совпадать с заданной точностью λ .

Итерационной процедуре подвергаются занятые электронами орбитали, поэтому свободные (вакантные) МО получаются менее точными. Вакантные орбитали используют при расчетах оптических свойств молекул. Однако результаты таких расчетов оказываются менее удовлетворительными, чем для основного состояния. Более точные результаты получают, используя метод конфигурационного взаимодействия (см. главу 14).

М. М. Местечкин так охарактеризовал место уравнений Рутаана в иерархии вычислительных методов квантовой химии: «На левом конце логической цепочки — уравнение Шредингера — теория Хартри—Фока — уравнения Рутаана — метод Хюккеля — находится строгая квантовая механика, а правый погружен в химическую структурную теорию...»

Анализ атомных заселенностей (population analysis). Согласно современной терминологии электронной плотности на атоме в хюккелевской π -электронной теории соответствует *атомная заселенность*. Известно, что атомные орбитали в методе МО Хюккеля удовлетворяют так называемому условию нулевого дифференциального перекрытия (см. § 13.2):

$$\chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv = 0, \quad \mu \neq \nu. \quad (13.1.16)$$

Это означает, что каждая АО связана со «своим» атомом и нет таких областей пространства, в которых имеются ненулевые значения перекрытия функций χ_{μ} и χ_{ν} .

В общем случае, однако, приходится учитывать перекрывание двух АО, относящихся к различным атомам. При этом невозможно однозначно разделить электронную плотность, сосредоточенную в пространстве между ядрами. Предположим, что каждый атом A поставляет для образования МО несколько атомных орбиталей, поэтому представим МО в виде:

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{A, \mu} c_{A\mu} |\chi_{A\mu}\rangle, \quad (13.1.17)$$

где $\chi_{A\mu}$ – орбиталь с номером μ (атома A), $c_{A\mu}$ – соответствующий ей орбитальный коэффициент. С учетом нормировки $|\varphi_k\rangle$ (13.1.17), а также $|\chi_{A\mu}\rangle$ и $|\chi_{B\nu}\rangle$ получим:

$$1 = \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \sum_{A, \mu} c_{A\mu}^2 + \sum_{A, \mu} \sum_{B, \nu} c_{A\mu} c_{B\nu} S_{A\mu, B\nu}, \quad (13.1.18)$$

где $S_{A\mu, B\nu} = \langle \chi_{A\mu} | \chi_{B\nu} \rangle$ – интеграл перекрывания орбиталей с номерами μ и ν , которые принадлежат атомам A и B соответственно.

Разложение (13.1.18) позволяет описывать распределение электрона по МО. *Парциальная заселенность атомной орбитали* $c_{A\mu}^2$ характеризует долю электронной плотности, которая приходится на орбиталь $\chi_{A\mu}$. Второй член в (13.1.18) характеризует *заселенность перекрывания пар орбиталей* $\chi_{A\mu}$ и $\chi_{B\nu}$ – $c_{A\mu} c_{B\nu} S_{A\mu, B\nu}$.

Обозначим $n(k)$ число заполнения МО $|\varphi_k\rangle$ электронами, а N – общее число электронов в системе. Тогда, суммируя (13.1.18) по всем занятым орбиталам, с учетом числа заполнения каждой орбитали электронами $n(k)$, получим:

$$N = \sum_k \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \sum_k n(k) \left(\sum_{A, \mu} c_{A\mu}^2 + \sum_{A, \mu} \sum_{B, \nu} c_{A\mu} c_{B\nu} S_{A\mu, B\nu} \right), \quad (13.1.19)$$

Выражение (13.1.19) характеризует распределение N электронов по орбитальным составляющим. Перепишем его в виде:

$$N = \sum_A P_A + \sum_{A \neq B} P_{AB}, \quad (13.1.20)$$

где введены *атомные составляющие*

$$P_A = \sum_k \sum_{\mu \in A} n(k) c_{A\mu}^2 \quad (13.1.21)$$

(суммирование идет по всем АО, принадлежащим данному атому A) и *связевые составляющие*, характеризующие заселенность перекрывания орбиталей двух атомов A и B :

$$P_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_k n(k) \left(\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{A\mu} c_{B\nu} S_{A\mu, B\nu} \right). \quad (13.1.22)$$

Тогда *суммарная заселенность атома* R_A , согласно Малликену, складывается из атомной и связевой составляющей:

что гарантирует выполнение условия: $\sum_A R_A = N$.

Альтернативой к маллиkenовскому описанию заселенностей является метод Левдина, в котором перед тем, как вычислять заселенности, проводится ортогонализация базисного набора АО. Это позволяет избавиться от связанных компонент (13.1.22).

Принципиально иным подходом к анализу заселенностей является метод Бадера. В этом методе анализируется электронная плотность системы $\rho(x, y, z)$ посредством некоторого поля. Исследование экстремальных точек этого поля позволяет понять пространственные особенности электронной плотности. Так, вычислив градиент электронной плотности $\nabla\rho(\vec{r})$, можно найти области пространства, которые характеризуются минимальной электронной плотностью. Поверхность, которая определяется как решение уравнения $\nabla\rho(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) = 0$ ($n(\vec{r})$ – вектор нормали к этой поверхности в точке \vec{r}), определяет границы между атомами и функциональными группами. Интегрирование электронной плотности в пределах этих границ и определяет заселенности атомов (или функциональных групп).

Базисные функции. При расчетах методом МО ЛКАО необходимо знать атомные функции. Их можно найти, рассчитав электронную структуру атома методом Хартри–Фока. Как уже отмечалось, получающиеся при этом хартри-фовские АО представляются в виде громоздких таблиц, применять которые в дальнейших расчетах молекул крайне сложно. Поэтому в методах МО ЛКАО используют различные аналитические аппроксимации (от латинского *approximare* – приближаться) хартри-фовских атомных функций, прежде всего орбитали слейтеровского типа и гауссовы функции (подробно см. § 14.1).

Орбитали слейтеровского типа (ОСТ) имеют следующее аналитическое выражение:

$$\Psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} e^{-\frac{\zeta r}{a_0}} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (13.1.24)$$

где $N_n = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2}$ – нормировочный множитель, $\zeta = \frac{Z - \gamma}{n^*}$ – орбитальная (слейтеровская) экспонента, n^* – эффективное квантовое число, γ – постоянная экранирования, Z – заряд ядра, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – сферическая гармоника (§ 6.2).

Эффективное квантовое число n^* и постоянную экранирования γ вычисляют по правилам, разработанным Слейтером.

Правила Слейтера для определения n^* и γ

1. Значение эффективного квантового числа n^* связано с главным квантовым числом n :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

2. Все орбитали атома распределяют по группам:

(1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p) и т. д.

2.1. Каждый электрон, принадлежащий к определенной группе, увеличивает константу экранирования на 0,35, за исключением (1s)-группы, для которой эта величина равна 0,30.

2.2. Если рассматривается электрон группы ($ns\ np$), то каждый электрон ближайшей внутренней группы увеличивает константу экранирования на 0,85, а электрон, принадлежащий более далекой внутренней группе, – на 1,00.

2.3. Если рассматривается электрон (nd) или (nf) группы, то электроны всех внутренних групп увеличивают значение константы экранирования на 1,00.

2.4. Электроны, находящиеся «снаружи» рассматриваемой группы, не влияют на величину константы экранирования.

В табл.13.1 приведены значения слейтеровских экспонент ζ для некоторых атомов.

Таблица 13.1

Слейтеровские экспоненты

Атом	H	B	C	N	O	F	Cl
АО	1s	2s2p	2s2p	2s2p	2s2p	2s2p	3s3p
ζ	1,000	1,300	1,625	1,950	2,275	2,600	2,033

Базисные наборы. Для орбиталей слейтеровского типа используют обозначения, аналогичные обозначениям АО водородоподобного атома: 1s, 2s, 2p и т. д. Рассмотрим наиболее распространенные наборы ОСТ.

- **Ограниченный (минимальный) базисный набор ОСТ** содержит для атома H орбиталь 1s, для атомов C, N, O, F – орбитали 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z и т.д.
- **Расширенный базис** содержит две или несколько орбиталей 1s, 2s и т. д. с разными орбитальными экспонентами, а также d- и f-орбитали. При расчете основного состояния молекул, например, содержащий атом серы, необязательно включать d-орбитали, но при расчете возбужденных состояний такое включение необходимо.
- **Валентный базис** содержит орбитали внешней (валентной) оболочки атома. Так, для атома C валентный базис включает орбитали 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Электроны внутренних оболочек относят к остову и в расчеты вносят поправку на электростатическое поле, создаваемое ядром и внутренними электронами (*валентное приближение*).

Аналитическая форма ОСТ оказалась простой. Они «похожи» на хартри-фокковские АО как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от ядра. Очень хорошее приближение к хартри-фокковским АО на небольших расстояниях от ядра можно получить, если использовать линейную комбинацию нескольких слейтеровских АО. Однако применение ОСТ осложняется вычислением интегралов межэлектронного отталкивания.

Классификация интегралов. Двухэлектронные интегралы межэлектронного отталкивания ($\mu\nu|\rho\sigma$) могут включать АО, центрированные на одном, двух, трех и четырех различных ядрах:

- Одноцентровые интегралы: $(\mu\mu|\mu\mu)$.
- Двухцентровые интегралы: $(\mu\mu|\nu\nu)$, $(\mu\nu|\mu\nu)$, $(\mu\nu|\nu\nu)$.
- Трехцентровые интегралы: $(\mu\nu|\rho\rho)$, $(\mu\nu|\mu\rho)$.
- Четырехцентровые интегралы: $(\mu\nu|\rho\sigma)$, $(\mu\rho|\nu\sigma)$.

Общее число интегралов межэлектронного отталкивания, которые необходимо вычислить в методе ССП МО ЛКАО, пропорционально M^4 , где M – размерность базиса. Причем сравнительно легко вычисляются с помощью ОСТ одно- и двухцентровые интегралы. Наиболее трудны для вычисления трех- и четырехцентровые интегралы. В связи с этим вводят приближения, упрощающие их вычисления (§ 13.2), или используют другие аналитические аппроксимации для базисных функций (§ 14.1).

Неэмпирические и полуэмпирические методы. Методы, основанные на точном решении уравнений Рутаана, называют **неэмпирическими**, или ***ab initio*** (в переводе с латинского – *расчет из первых принципов, из начал*). Для выполнения таких расчетов требуются только фундаментальные физические постоянные (e , m), а также число π .

Прежде чем провести квантово-химической расчет методом *ab initio*, необходимо выбрать аналитическую форму и число базисных функций (см. главу 14). Методы *ab initio* предполагают значительный объем вычислений, прежде всего связанных с интегралами межэлектронного взаимодействия. По некоторым оценкам, вычисление этих интегралов занимает до 95% времени работы компьютера.

Такие расчеты могут быть затруднительны для очень больших молекулярных систем. В связи с этим широкое распространение получили **полуэмпирические методы**. В этих методах пренебрегают основной частью интегралов межэлектронного отталкивания. Кроме того, основные интегралы $H_{\mu\nu}$ и $H_{\mu\mu}$ обычно не вычисляют, а заменяют параметрами, которые выбирают (калибруют) так, чтобы результаты расчета удовлетворительно согласовывались с экспериментальными данными (или совпадали с расчетами *ab initio*).

§ 13.2. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ССП МО ЛКАО: ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Решение уравнений Рутаана требует предварительного вычисления интегралов межэлектронного отталкивания (13.1.8) и (13.1.9), в подынтегральные выражения которых входят произведения четырех атомных орбиталей, принадлежащих одному, двум, трем, или четырем атомным центрам. Одноцентровые $(\mu\mu|\mu\mu)$ и двухцентровые $(\mu\mu|\nu\nu)$, $(\mu\nu|\mu\nu)$ интегралы могут быть довольно просто вычислены. Число интегралов, включающих два и более центра, может быть уменьшено, если принять **приближение Малликена**:

$$\chi_{\mu}^{\dagger}\chi_{\nu}d\tau = \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\chi_{\nu}^{\dagger}\chi_{\nu} + \chi_{\mu}^{\dagger}\chi_{\mu})d\tau, \quad (13.2.1)$$

где $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрывания между орбиталями χ_{μ} и χ_{ν} .

С учетом (13.2.1) вычисление трех- и четырехцентровых интегралов межэлектронного отталкивания существенно упрощается. Все они выражаются через сумму одно- и двухцентровых интегралов, например:

$$(\mu\nu|\mu\rho) = \frac{1}{4} S_{\mu\nu} S_{\rho\sigma} [(\mu\mu|\mu\mu) + (\mu\mu|\rho\rho) + (v\nu|\mu\mu) + (v\nu|\rho\rho)], \quad (13.2.2)$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \frac{1}{4} S_{\mu\nu} S_{\rho\sigma} [(\mu\mu|\rho\rho) + (\mu\mu|\sigma\sigma) + (v\nu|\rho\rho) + (v\nu|\sigma\sigma)]. \quad (13.2.3)$$

Приближение Малликена позволяет оценивать интегралы межэлектронного отталкивания по порядку величины и, в лучшем случае, дает правильно только первую значащую цифру. Приведем численные значения интегралов, вычисленных для молекулы этилена с использованием слейтеровских $2p_z$ -АО:

$$(\mu\mu|\mu\mu) = 16,93 \text{ эВ},$$

$$(\mu\mu|v\nu) = 9,26 \text{ эВ},$$

$$(\mu\mu|\mu\nu) = 3,58 \text{ эВ},$$

$$(\mu\nu|\mu\nu) = 1,08 \text{ эВ}.$$

Приближение Малликена значительно упрощает вычисления, однако при этом общее число интегралов межэлектронного отталкивания не уменьшается.

Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Более грубым, чем приближение Малликена, является приближение *пренебрежения дифференциальным перекрыванием* (ПДП), или Neglect of Differential Overlap (NDO). Это приближение часто называют нулевым дифференциальным перекрыванием (НДП), или Zero Differential Overlap (ZDO). Оно было введено в работах Р. Парра, Р. Паризера и независимо Дж. Погла в 1953 году.

Дифференциальным перекрыванием атомных орбиталей называют выражение вида: $\chi_\mu^* \chi_\nu dv$. Согласно приближению ПДП, дифференциальное перекрывание между АО принимают равным нулю:

$$\chi_\mu^* \chi_\nu dv = 0, \quad \mu \neq \nu. \quad (13.2.4)$$

Из условия (13.2.4) следует, что интеграл перекрывания также обращается в нуль:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu^* \chi_\nu dv = 0, \quad \mu \neq \nu. \quad (13.2.5)$$

С учетом (13.2.4) и используя приближение Малликена для интегралов (13.2.2) и (13.2.3), получаем:

$$(\mu\nu|v\nu) = \delta_{\mu\nu}(\mu\mu|\mu\mu),$$

$$(\mu\nu|\mu\nu) = \delta_{\mu\nu}(\mu\mu|\mu\mu),$$

$$(\mu\nu|\rho\rho) = \delta_{\mu\nu}(\mu\mu|\rho\rho),$$

$$(\mu\nu|\mu\rho) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\rho}(\mu\mu|\mu\mu),$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma}(\mu\mu|\rho\rho),$$

где $\delta_{\mu\nu}$, $\delta_{\mu\rho}$ и $\delta_{\rho\sigma}$ — символы Кронекера.

Матричные элементы фокиана в приближении ПДП (13.1.12) имеют вид (формулы для диагональных и недиагональных матричных элементов удобно рассматривать отдельно):

(13.2.6)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho,\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho | \nu\sigma) \right] = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu | \nu\nu), \quad \mu \neq \nu. \quad (13.2.7)$$

Таким образом, приближение ПДП (13.2.4) позволяет сократить общее число интегралов межэлектронного отталкивания. При этом интегралы $S_{\mu\nu}$, $(\mu\mu | \mu\nu)$ и $(\mu\nu | \mu\nu)$ равны нулю, в то время как их теоретические значения, вычисленные с помощью слейтеровских орбиталей, отличны от нуля:

$$S_{\mu\nu} = 0,277, \quad (\mu\mu | \mu\nu) = 3,58 \text{ эВ}, \quad (\mu\nu | \mu\nu) = 1,08 \text{ эВ}.$$

Матричные элементы остового гамильтониана. Рассмотрим диагональные матричные элементы $H_{\mu\mu}$ (13.1.5) одноэлектронного гамильтониана, который представляет собой сумму операторов кинетической энергии электрона, находящегося на АО χ_μ , и потенциальной энергии его притяжения ко всем ядрам:

$$H_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\mu \rangle = \int \chi_\mu^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right] \chi_\mu dv. \quad (13.2.8)$$

В валентном приближении электроны внутренних оболочек относят к остову (см. § 9.2). В связи с этим необходимо сделать поправку на электростатическое поле, создаваемое ядром и внутренними электронами. Выражение для матричных элементов гамильтониана следует переписать в виде:

$$H_{\mu\mu}^{osc} = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} + \sum_A \hat{V}_A \right] \chi_\mu dv, \quad (13.2.9)$$

где $\hat{T} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2$ — оператор кинетической энергии электрона, а \hat{V}_A — оператор потенциальной энергии его притяжения к остову A .

Под *остовом* понимают ядро атома A вместе с электронами внутренних оболочек этого атома. В связи с этим $H_{\mu\mu}^{osc}$ называют матричными элементами *остовного гамильтониана*. В отличие от зарядов ядер Z_α и Z_β , для зарядов остова вводят обозначение Z'_A и Z'_B , тогда полная энергия молекулы будет равна

$$E_{полн.} = E_{эл.} + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z'_A Z'_B}{r_{AB}}. \quad (13.2.10)$$

Обозначим

$$T_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | \hat{T} | \chi_\mu \rangle \quad \text{и} \quad V_{\mu\mu,A} = \langle \chi_\mu | \hat{V}_A | \chi_\mu \rangle,$$

тогда вместо (13.2.9) получим

$$H_{\mu\mu}^{osc} = T_{\mu\mu} + \sum_A V_{\mu\mu,A}, \quad (13.2.11)$$

Интеграл $V_{\mu\mu,A}$ имеет смысл потенциальной энергии притяжения электрона, находящегося на АО χ_μ , к остову атома A .

В § 9.1 показано, что недиагональные матричные элементы гамильтониана

$$H_{\mu\nu}^{osc.} = \langle \chi_\mu | \hat{H}^{osc.} | \chi_\nu \rangle \quad (13.2.12)$$

пропорциональны интегралу перекрытия $S_{\mu\nu}$ между АО χ_μ и χ_ν (9.1.31). Однако в приближении ПДП $S_{\mu\nu} = 0$ (13.2.5), и поэтому $H_{\mu\nu}^{osc.} = 0$. При таком предположении расчеты приводят к бессмысленным результатам, поэтому интегралы $H_{\mu\nu}^{osc.}$ рассматривают как параметры, $H_{\mu\nu}^{osc.} = \beta_{\mu\nu}$, и определяют эмпирическим путем. Интегралы $\beta_{\mu\nu}$ в полуэмпирических методах называют **резонансными интегралами** (см. § 9.1). Разными авторами предложены различные аппроксимации для резонансного интеграла $\beta_{\mu\nu}$.

Представим диагональные матричные элементы остового гамильтониана $H_{\mu\mu}^{osc.}$ в виде суммы слагаемых двух типов:

$$H_{\mu\mu}^{osc.} = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} - \sum_A \hat{V}_A \right] \chi_\mu dv = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} - \hat{V}_A - \sum_{B \neq A} \hat{V}_B \right] \chi_\mu dv = W_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu, B}, \quad (13.2.13)$$

где $W_{\mu\mu} = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} - \hat{V}_A \right] \chi_\mu dv$ представляет собой сумму кинетической энергии электрона, находящегося на орбитали χ_μ , и потенциальной энергии его притяжения к остову A , в то время как $V_{\mu\mu, B} = \int \chi_\mu^* \hat{V}_B \chi_\mu dv$ – потенциальная энергия взаимодействия электрона, находящегося на орбитали χ_μ , с остовом B . Сумма интегралов $\sum_{B \neq A} V_{\mu\mu, B}$ – потенциальная энергия взаимодействия со всеми другими остовами, кроме остова A . Аналогично получим для недиагональных матричных элементов $H_{\mu\nu}^{osc.}$:

$$H_{\mu\nu}^{osc.} = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} - \sum_A \hat{V}_A \right] \chi_\nu dv = W_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} V_{\mu\nu, B}, \quad (13.2.14)$$

где $W_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \left[\hat{T} - \hat{V}_A \right] \chi_\nu dv$ и $V_{\mu\nu, B} = \int \chi_\mu^* \hat{V}_B \chi_\nu dv$.

Интегралы $H_{\mu\mu}^{osc.}$, $W_{\mu\mu}$, $V_{\mu\mu, B}$ являются *одноэлектронными одноостовыми интегралами*, поскольку зависят от координат одного электрона и связаны с одной АО χ_μ , принадлежащей одному центру, $\mu \in A$ (ϵ – знак принадлежности). Интегралы $H_{\mu\nu}^{osc.}$, $W_{\mu\nu}$ и $V_{\mu\nu, B}$ также являются *одноэлектронными интегралами*. А так как в подынтегральные выражения входят АО χ_μ и χ_ν , принадлежащие двум разным атомам ($\mu \in A$, $\nu \in B$), они являются *двухэлектронными*. Чтобы построить фокиан, кроме интегралов $H_{\mu\mu}^{osc.}$ и $H_{\mu\nu}^{osc.}$, необходимо также вычислить *двухэлектронные интегралы межэлектронного отталкивания* ($\mu\mu | \mu\mu$) и ($\mu\mu | \nu\nu$).

В табл. 13.2 перечислены все основные интегралы, которые нужно вычислить (или оценить эмпирически) для того, чтобы можно было решить уравнения Рутаана (13.1.2). Приведены также принятые для интегралов обозначения и полное название.

Интегралы методов НДП

Интеграл	Обозначение	Полное название
Одноэлектронные одноцентровые интегралы		
$H_{\mu\mu}^{osc.} = \int \chi_{\mu}^* \hat{H}^{osc.} \chi_{\mu} dv =$ $= W_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu, B}, \quad \mu \in A$	$H_{\mu\mu}^{osc.} = \alpha_{\mu}$	$H_{\mu\mu}^{osc.}$ — диагональные матричные элементы остовного гамильтониана, α_{μ} — кулоновский интеграл
$W_{\mu\mu} = \int \chi_{\mu}^* [\hat{T} - \hat{V}_A] \chi_{\mu} dv$		$W_{\mu\mu}$ — энергия валентного состояния атома
$V_{\mu\mu, B} = \int \chi_{\mu}^* \hat{V}_B \chi_{\mu} dv$		$V_{\mu\mu, B}$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона на орбитали χ_{μ} (на остовете A) с остовом B
Одноэлектронные двухцентровые интегралы		
$H_{\mu\nu}^{osc.} = \int \chi_{\mu}^* \hat{H}^{osc.} \chi_{\nu} dv =$ $= W_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} V_{\mu\nu, B},$ $\mu \in A, \nu \in B$	$H_{\mu\nu}^{osc.} = \beta_{\mu\nu}$	$H_{\mu\nu}^{osc.}$ — недиагональные матричные элементы остовного гамильтониана, $\beta_{\mu\nu}$ — резонансный интеграл
$W_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* [\hat{T} - \hat{V}_A] \chi_{\nu} dv$		
$V_{\mu\nu, B} = \int \chi_{\mu}^* \hat{V}_B \chi_{\nu} dv$		
Двухэлектронные одноцентровые интегралы межэлектронного отталкивания		
$(\mu\mu \mu\mu) =$ $= \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\mu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\mu}(1) \chi_{\mu}(2) dv_1 dv_2$	$(\mu\mu \mu\mu) = \gamma_{\mu\mu}$	$\gamma_{\mu\mu}$ — интеграл отталкивания двух электронов, находящихся на одной орбитали χ_{μ}
Двухэлектронные двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания		
$(\mu\nu \mu\nu) =$ $= \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(2) dv_1 dv_2$	$(\mu\nu \mu\nu) = \gamma_{\mu\nu}$	$\gamma_{\mu\nu}$ — интеграл отталкивания двух электронов, находящихся на орбиталях χ_{μ} и χ_{ν}

Если известны перечисленные в табл. 13.2 интегралы, можно построить матричные элементы фокиана в приближении ПДП, а затем с помощью итерационной процедуры решить уравнения Рутаана. Как отмечалось, математические трудности решения обусловлены именно вычислением интегралов. В § 13.3 будут рассмотрены различные приближения, с помощью которых можно оценить интегралы и, следовательно, упростить решение уравнения Рутаана.

Условие инвариантности. Исследуем поведение МО ЛКАО при ортогональных преобразованиях базисных функций χ_μ . Ортогональным преобразованием базиса является, например, вращение системы координат, при котором изменяется направление АО в пространстве.

Результаты квантово-химических расчетов МО не должны зависеть от различных ортогональных преобразований базисных АО. Другими словами, они должны быть инвариантны относительно преобразований базиса. Это означает, что в расчетах независимо от преобразований базиса должны получаться одни и те же волновые функции и энергии.

Проверим, является ли приближение ПДП инвариантным по отношению к ортогональным преобразованиям базиса. Если орбитали χ_μ и χ_ν принадлежат разным атомам, то пренебрежение их дифференциальным перекрыванием будет автоматически сохраняться при переходе к новому базису. Следовательно, в этом случае приближение ПДП инвариантно по отношению к преобразованиям базиса.

Если орбитали χ_μ и χ_ν принадлежат одному и тому же атому A , ситуация усложняется. Рассмотрим, например, поворот АО на 45° вокруг оси z . Новые координаты (x', y') связаны со старыми (x, y) соотношением

$$\begin{aligned} x' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y) \\ y' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-x + y), \end{aligned} \quad (13.2.15)$$

тогда произведение двух АО, выраженных в новых координатах, равно

$$(2p'_x \cdot 2p'_y) = \frac{1}{2} \left[(2p_y)^2 - (2p_x)^2 \right]. \quad (13.2.16)$$

Таким образом, чтобы выполнялось условие инвариантности при преобразовании «старых» координат (13.2.15), нужно потребовать равенства нулю правой части (13.2.16). Следовательно, при построении приближенной теории МО ЛКАО необходимо учитывать тот факт, что различные аппроксимации могут нарушать инвариантность уравнений Рутаана и вводить соответствующие ограничения, которые бы восстанавливали эту инвариантность.

§ 13.3. МЕТОДЫ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

При изложении полуэмпирических методов квантовой химии мы будем придерживаться следующей схемы:

- приближения, с помощью которых оцениваются интегралы, перечисленные в табл. 13.2;
- физический смысл введенных приближений;

- матричные элементы фокиана с учетом введенных приближений;
- численные значения параметров;
- возможности рассматриваемого метода.

Р. Парр одним из первых в расчетах использовал приближение нулевого дифференциального перекрытия, он писал: «При проведении квантово-химических расчетов молекул, даже очень больших, нам необходимо по возможности выяснить степень соответствия между каждой стадией приближения и точным решением уравнения Шредингера».

Метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием ППДП (в англоязычной литературе Complete Neglect of Differential Overlap, CNDO). Этот метод был предложен Дж. Поплом, Дж. Сигалом в 1965 году для расчета электронной структуры молекул в рамках *всевалентного приближения*. Базисный набор составляют валентные АО: $1s$ атома H , $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ атомов C , N , O и т.д. В методе ППДП молекулярные орбитали определяют для всех валентных электронов, не разделяя σ - и π -электроны. Электроны внутренних оболочек учитывают, модифицируя оператор потенциальной энергии электронного гамильтониана.

1. Основное приближение метода ППДП (CNDO) – приближение *нулевого дифференциального перекрытия* или приближение пренебрежения дифференциальным перекрытием (см. § 13.2), согласно которому

$$\chi_\mu^* \chi_\nu dv = 0, \quad (\mu \in A, \nu \in B). \quad (13.3.1)$$

Отсюда название метода – полное пренебрежение дифференциальным перекрытием. При этом уравнения Рутаана (13.1.2) упрощаются, так как исчезают все интегралы перекрытия $S_{\mu\nu}$:

$$\sum_{\nu=1}^N F_{\mu\nu} c_{\nu k} = \varepsilon_k c_{\mu k}, \quad k = 1, \dots, N. \quad (13.3.2)$$

2. *Диагональные матричные элементы основного гамильтониана* представляются в виде (13.2.13), и, следовательно, для их вычисления необходимо оценить две величины: энергию валентного состояния атома $W_{\mu\mu}$ и потенциальную энергию притяжения электрона $V_{\mu\mu, A}$, находящегося на АО χ_μ , к остову атома A (см. табл. 13.2). Величина $W_{\mu\mu}$ оценивается эмпирическим путем, проще говоря, выбирается путем «подгонки» к эксперименту.

Чтобы интегралы $V_{\mu\mu, B}$ удовлетворяли условию инвариантности (см. § 13.2), предполагают, что они не зависят от типа АО χ_μ и все величины $V_{\mu\mu, B}$ одинаковы для всех АО χ_μ (s, p, d, \dots), принадлежащих атому A , т.е. принимают, что $V_{\mu\mu, B} = V_{AB}$. Величина V_{AB} представляет собой потенциальную энергию взаимодействия любого валентного электрона, принадлежащего остову A , с остовом B . Для больших межядерных расстояний ее оценивают по формуле:

$$V_{AB} \approx \frac{Z_B}{r_{AB}}, \quad (13.3.3)$$

где Z_B – заряд остова B .

С учетом (13.3.3) выражение (13.2.13) можно переписать в виде:

$$H_{\mu\mu}^{osc.} = W_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu, B} = W_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}, \quad \mu \in A. \quad (13.3.4)$$

3. *Недиагональные матричные элементы остоного гамильтониана* (13.2.14) содержат два интеграла: $W_{\mu\nu}$ и $V_{\mu\nu,B}$. Если АО χ_μ и χ_ν — разные АО одного и того же атома A (s, p, d, \dots), то интеграл $W_{\mu\nu}$ равен нулю. Пренебрежение дифференциальным перекрыванием для случая $\mu \neq \nu, \mu, \nu \in A$ означает, что интеграл $V_{\mu\nu,B}$ также равен нулю. Следовательно, $H_{\mu\nu}^{ocm} = 0$, когда $\mu \neq \nu, \mu, \nu \in A$. Однако если χ_μ и χ_ν принадлежат разным атомам A и B , то матричные элементы можно представить в виде:

$$H_{\mu\nu}^{ocm} = \int \chi_\mu^* [\hat{T} - \hat{V}_A - \hat{V}_B] \chi_\nu dv - \sum_{C \neq A, B} \chi_\mu^* \hat{V}_C \chi_\nu dv. \quad (13.3.5)$$

Вторым слагаемым (трехцентровый интеграл) в (13.3.5) можно пренебречь. Первое слагаемое служит мерой возможного понижения энергетических уровней электрона, находящегося в поле двух атомов одновременно, т.е. представляет собой *резонансный интеграл* $\beta_{\mu\nu}$. Интегралы $\beta_{\mu\nu}$ оценивают по эмпирическим данным. Чтобы выполнялось условие инвариантности, необходимо предположить, что величины $\beta_{\mu\nu}$ пропорциональны интегралу перекрывания:

$$H_{\mu\nu}^{ocm} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}. \quad (13.3.6)$$

Константа β_{AB}^0 зависит от природы атомов A и B и не зависит от типа перекрывающихся орбиталей:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0). \quad (13.3.7)$$

Параметры β_A^0, β_B^0 называют *атомными параметрами связывания*, они подобраны таким образом, чтобы рассчитанные методом ППДП разности электронных энергий и орбитальные коэффициенты совпадали с результатами неэмпирических расчетов двухатомных молекул.

4. В приближении ПДП *интегралы межэлектронного отталкивания* $(\mu\nu|\rho\sigma)$ равны нулю, за исключением случая, когда $\mu = \nu, \rho = \sigma$, т.е.

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} (\mu\mu|\rho\rho). \quad (13.3.8)$$

Обозначим $(\mu\mu|\rho\rho)$ через $\gamma_{\mu\rho}$ (см. табл. 13.2), тогда выражение (13.3.8) запишется в виде:

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \gamma_{\mu\rho}. \quad (13.3.9)$$

Интегралы $\gamma_{\mu\rho}$ зависят от типа орбиталей и при их ортогональных преобразованиях не остаются инвариантными. Чтобы сохранить инвариантность интегралов $\gamma_{\mu\rho}$, предполагается, что они не зависят от типа атомных орбиталей, а зависят только от природы атомов, которым принадлежат соответствующие орбитали, т.е. $\gamma_{\mu\rho} = \gamma_{AB}$.

Метод ППДП/2 (CNDO/2). Практическое распространение получил вариант метода ППДП, предложенный Дж. Поплом и Дж. Сигалом — метод ППДП/2.

1. Матричные элементы остоного гамильтониана в методе ППДП/2 выбраны эмпирически с использованием данных по атомным потенциалам ионизации I_μ и средству к электрону A_μ :

$$\begin{aligned}
 -I_\mu &= W_{\mu\mu} + (Z_A - 1)\gamma_{AA}, \\
 -A_\mu &= W_{\mu\mu} + Z_A\gamma_{AA}, \\
 -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) &= W_{\mu\mu} + \left(Z_A - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA},
 \end{aligned}
 \tag{13.3.10}$$

где $W_{\mu\mu}$ — энергия валентного состояния атома, Z_A — заряд остова A .

2. Величину V_{AB} в (13.3.4) предложено вычислять по формуле (ср. с 13.3.3):

$$V_{AB} = Z_B\gamma_{AB}. \tag{13.3.11}$$

С учетом введенных приближений (13.3.8) — (13.3.11) для матричных элементов фокиана можно записать выражения:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{AA} - 1)\right]\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}, \tag{13.3.12}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B. \tag{13.3.13}$$

В табл. 13.3 приведены значения потенциалов ионизации I_μ и сродства к электрону A_μ для s и p валентных орбиталей атомов второго периода.

Таблица 13.3

Значения $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ для $2s$ - и $2p$ - АО (в эВ)

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$\frac{1}{2}(I_s + A_s)$	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
$\frac{1}{2}(I_p + A_p)$	-	1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,111	11,080

В большинстве случаев для молекул типа AB_2 , AB_3 метод ППДП/2 дает длины связей, валентные углы, дипольные моменты, силовые постоянные, находящиеся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями. Длины связей предсказываются расчетами ППДП/2 со средней точностью 0,1 Å, валентные углы — с точностью порядка нескольких градусов (за исключением геометрии молекул H_2O_2 и F_2O_2). Метод ППДП/2 практически всегда приводит к заниженным значениям барьеров внутреннего вращения, что является следствием частичного пренебрежения двух-электронными интегралами (или параметризации). Однако, несмотря на несоответствие рассчитанных и экспериментальных величин, тенденции в изменении барьеров в основном правильно передаются расчетами.

• **Метод ППДП/В.** Метод ППДП/2 содержит большое число эмпирических параметров и, следовательно, содержит возможность изменения параметризации. Так, К. Вибберг показал, что результаты расчета методом ППДП очень чувствительны к константам пропорциональности β^0 (13.3.6)

и средним потенциалам ионизации орбиталей. В табл. 13.4 сравниваются параметры Попла и Сигала (метод ППДП/2) с параметрами, предложенными Вибергом (метод ППДП/В).

Таблица 13.4

Параметризации ППДП/2 и ППДП/В (в эВ)

Орбита-ль	Заряд осто-ва	$\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu})$		β°	
		Попл, Сигал	Виберг	Попл, Сигал	Виберг
1s Н	1	7,176	7,176	9	10,0
2s С	4	14,051	10,3	21	17,5
2p С	4	5,572	6,3	21	17,5

Расчеты ППДП с параметрами Виберга значительно повышают точность расчета геометрии молекул: длины связей вычисляются с точностью 0,02 – 0,03 Å. В этом методе достигается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных энергий атомизации. Однако параметризация Виберга дает сильно заниженные барьеры внутреннего вращения (например, для этана – 2,93 кДж/моль, эксперимент – 12,5 кДж/моль). Метод не дает удовлетворительных значений энергий отдельных связей.

Методы ППДП/СВ и ППДП/БВ. Чтобы метод ППДП приводил к удовлетворительным энергиям связи, в работах Дж. Сичела, М. Вайтхеда и Р. Бойда были разработаны новые параметризации – ППДП/СВ и ППДП/БВ.

В методе Сичела–Вайтхеда одноэлектронные интегралы γ_{AB} вычисляются по формуле Паризера–Парра (аналогичной для π -электронных систем):

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu}. \quad (13.3.14)$$

Интегралы γ_{AA} вычисляются при усреднении значений $\gamma_{\mu\mu}$. Двухцентровые интегралы γ_{AB} рассчитывают по формуле Матага–Нишимото:

$$\gamma_{AB} = \frac{a_{AB}}{1 + 0,06944a_{AB}r_{AB}}, \quad a_{AB} = \frac{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}{2} \quad (13.3.15)$$

или по формуле Оно:

$$\gamma_{AB} = \frac{a_{AB}}{\sqrt{1 + (0,06944a_{AB}r_{AB})^2}}, \quad (13.3.16)$$

где r_{AB} – расстояние между остовами A и B .

Параметры β_A° , β_B° подобраны так, чтобы воспроизвести энергию связи в молекулах типа AH_n . Энергию отталкивания остовных атомов A и B с зарядами Z_A и Z_B вычисляют по формуле:

$$V_{AB}^{omm} = Z_A Z_B \gamma_{AB}. \quad (13.3.17)$$

Система параметров Сичела–Вайтхеда оказалась не пригодной для расчета силовых постоянных и длин связей. Бойд и Вайтхед в дальнейшем разработали новую параметризацию ППДП, при которой получаются удовлетворительные значения, как энергии связи, так и силовых постоянных и геометрии молекул. Подбирались не атомные параметры β_A^0 , β_B^0 , а параметры для пары атомов – β_{AB}^0 так, чтобы воспроизвести длины связей $A-B$ и энергии связи в молекулах, содержащих одну или несколько таких связей.

Спектроскопическая параметризация метода ППДП. Обычный метод ППДП/2 мало пригоден для расчета спектральных характеристик молекул (энергий электронных переходов, вероятностей переходов). В связи с этим была предложена так называемая спектроскопическая параметризация ППДП/С.

1. Одноцентровые кулоновские интегралы γ_{AA} вычисляются, как и в методе ППДП/СВ по формуле Паризера–Парра (13.3.14).
2. Параметры β_{AB}^0 (13.3.7) вычисляются в зависимости от типа связывания, для σ, σ - и π, π -связывания соответственно:

$$\begin{aligned} (\beta_{AB}^0)_{\sigma\sigma} &= \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0), \\ (\beta_{AB}^0)_{\pi\pi} &= \frac{1}{2}K(\beta_A^0 + \beta_B^0). \end{aligned} \quad (13.3.18)$$

Параметр K подобран эмпирическим путем по спектрам бензола и азидов ($K = 0,585$). Полученная таким образом система параметров представлена в табл. 13.5.

Таблица 13.5

Спектроскопические параметры ППДП/С (в эВ)

Атом	$-\beta_a^0$	γ_{AA}	$I_s + A_s$	$I_p + A_p$
H	12,0	12,85	14,35	-
B	5,0	8,10	20,61	8,74
C	17,5	10,93	29,92	11,61
N	26,0	13,10	40,97	16,96
O	45,0	15,27	54,51	21,93
F	50,0	17,36	59,96	24,36
Cl	15,0	11,30	35,00	18,76

Такая параметризация оказалась удачной при интерпретации электронных спектров поглощения циклических сопряженных систем.

Метод ЧПДП (Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO). В методе ППДП взаимодействие между двумя электронами, принадлежащими одному и тому же атому, выражается через интеграл:

$$(\mu | \nu) = \delta_{\mu\nu} (\mu | \mu) = \gamma_{AA}, \mu \in A. \quad (13.3.19)$$

Пренебрежение дифференциальным перекрыванием в случае, когда χ_μ и χ_ν принадлежат одному атому, приводит к тому, что не учитывается принцип Паули, вследствие чего электроны с параллельными и антипараллельными спинами имеют одинаковую энергию отталкивания. Это различие учитывается через двухэлектронный обменный интеграл $(\mu\nu | \mu\nu)$, $\mu, \nu \in A$. Такими интегралами в ППДП пренебрегают, сводя все взаимодействия электронов независимо от их спинов к величине γ_{AA} . По этой причине расчеты методом ППДП часто не различают разные состояния одной и той же конфигурации, например состояния ${}^3P, {}^1D, {}^1S$ для конфигурации $(1s^2 2s^2 2p^2)$ атома углерода.

Дж. Поплом, Д. Бевериджем и Р. Добосхом был развит метод, получивший название **метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием** (ЧПДП, INDO) в связи с тем, что в расчетах сохраняют дифференциальное перекрывание между разными АО одного и того же атома, всеми другими перекрываниями пренебрегают. Таким образом, метод ЧПДП в теоретическом отношении более строг, чем метод ППДП. Приближения для интегралов $H_{\mu\mu}^{ocm}$ и $H_{\mu\nu}^{ocm}$ в методе ЧПДП те же самые, что и в методе ППДП/2. Для интегралов межэлектронного отталкивания принимают

$$(\mu_A \nu_C | \rho_B \sigma_D) = \delta_{AC} \delta_{BD} \gamma_{AB}, A \neq B. \quad (13.3.20)$$

С перечисленными приближениями матричные элементы фокиана приобретают вид:

$$F_{\mu\mu} = W_{\mu\mu} + \sum_{\rho, \sigma}^{(A)} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\mu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \mu\rho) \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}, \quad (13.3.21)$$

$$F_{\mu\nu} = W_{\mu\nu} + \sum_{\rho, \sigma}^{(A)} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\rho | \nu\sigma) \right], \mu, \nu \in A, \quad (13.3.22)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B. \quad (13.3.23)$$

В методе ЧПДП следует оценить следующие двухэлектронные одноцентровые интегралы:

$$(ss | ss) = (ss | p_x p_x) = \gamma_{AB}$$

$$(sp_x | sp_x)$$

$$(p_x p_x | p_x p_x)$$

$$(p_x p_y | p_x p_y)$$

$$(p_x p_x | p_y p_y)$$

и аналогичные интегралы $(ss | p_z p_z)$ и т.д. Их вычисляют с помощью орбиталей слейтеровского типа или оценивают эмпирически по атомным экспериментальным данным.

Интеграл $W_{\mu\mu}$ также вычисляют эмпирически, вычитая члены электронного взаимодействия из величины $(I_\mu + A_\mu)$ в соответствующих валентных состояниях. Значения $W_{\mu\mu}$ отличаются от значений $W_{\mu\mu}$ в методе

ППДП, поскольку в ЧПДП учитывают другие типы интегралов межэлектронного отталкивания.

Применение метода ЧПДП показало, что он по сравнению с методом ППДП не приводит к заметному улучшению таких характеристик, как электронная плотность, дипольный момент, энергия МО, геометрия молекул. Однако при рассмотрении тех характеристик электронного строения, где важны спиновые свойства, в особенности распределение спиновой плотности, метод ЧПДП приводит к принципиально более правильным результатам.

Особенно эффективной оказалась спектральная параметризация метода ЧПДП/С (INDO/S). Один из ее вариантов (ZINDO), разработанный в группе М. Зернера, широко используют для расчета свойств органических и металлоорганических соединений под действием лазерного излучения. Имеются также данные об эффективности использования ZINDO в расчете взаимодействий молекул с поверхностью силиконовых кластеров.

Метод МЧПДП. В методах, развитых Дж. Поплом и сотрудниками (ППДП, ПДДП, ЧПДП), параметры подбирались так, чтобы лучше воспроизвести результаты неэмпирических расчетов соответствующих двухатомных молекул, выполненных с тем же набором АО. При этом главной целью было предсказание геометрии и дипольных моментов молекул. М. Дьюар с сотрудниками разработал ряд методов МЧПДП (**модификация частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием MINDO**), в которых параметры выбирались так, чтобы расчеты воспроизводили экспериментальные данные по теплотам образования органических молекул из атомов. В англоязычной литературе эти методы относят к группе PNDО (Partial Neglect of Differential Overlap).

В методе МЧПДП/1, как и в методе ЧПДП, пренебрегают всеми двухэлектронными интегралами перекрытия, кроме одноцентровых, но, в отличие от ЧПДП, параметры калибруют не по данным неэмпирических расчетов стандартных молекул, а по теплотам образования. Одноцентровые интегралы ($\mu\mu|\mu\mu$) определяют по данным атомных спектров, двухцентровые ($\mu\nu|\mu\nu$) рассчитывают по схеме, аналогичной методу Паризера—Парра для π -систем (в методах Попла двухцентровые интегралы вычисляются путем численного интегрирования со слейтеровскими орбиталями). Результаты расчета теплот образования углеводородов и их радикалов совпадают с экспериментальными значениями с точностью до ≈ 10 кДж/моль. Однако метод ЧМПДП/1 приводит к заниженным величинам длин связей при использовании параметров, которые хорошо воспроизводят термохимические величины. В связи с этим была предложена новая параметризация — МЧПДП/2, где параметры подобраны так, чтобы согласовать расчетные и экспериментальные данные не только для энергий образования, но и для геометрии молекул. Точность предсказания теплот образования стала равной $\pm 0,01$ Å, валентных углов — ± 2 – 3° . Схема МЧПДП/3 отличается от варианта МЧПДП/2 расчетом одноцентровых параметров (схема Олеари) и рассмотрением слейтеровских экспонент как параметров с использованием различных значений для $2s$ и $2p$ -АО. Равновесная геометрия и теплоты образования молекул, рассчитанные в варианте МЧПДП/3, лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными и результатами неэмпирических расчетов, чем соответствующие характеристики, полученные в варианте МЧПДП/2.

Дальнейшее уточнение метода ЧПДП привело к созданию метода пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием (ПДДП).

Метод ПДДП (Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO). Метод пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием ПДДП разработан для всех валентных электронов с учетом ПДП только для случая двух АО, центрированных на разных атомах.

Остовные интегралы разделяются на два типа в зависимости от того, принадлежат χ_μ и χ_ν одному и тому же атому A или нет. В первом случае все интегралы $W_{\mu\nu}$ и $V_{\mu\nu,B}$ (табл. 13.2) вычисляются точно, а матричные элементы остовного гамильтониана определяют по формулам (13.2.13) и (13.2.14). Во втором случае этими интегралами пренебрегают.

В методе ПДДП пренебрегают всеми интегралами межэлектронного отталкивания, которые зависят от перекрытия атомных орбиталей, принадлежащих различным атомам

$$(\mu_A \nu_B | \rho_C \sigma_D) = \delta_{AB} \delta_{CD} (\mu\nu | \rho\sigma). \quad (13.3.24)$$

Однако сохраняют все интегралы, включающие три или четыре орбитали типа $(\mu\nu | \rho\rho)$ и $(\mu\nu | \rho\sigma)$, в которые входит перекрытие $\chi_\mu^* \chi_\mu$ или $\chi_\rho^* \chi_\sigma$ между АО одного и того же атома. Эти интегралы можно вычислить точно или оценить эмпирически.

В этом случае матричные элементы фокиана имеют вид:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\rho,\sigma}^{(A)} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\mu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\mu) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\rho,\sigma}^{(B)} P_{\rho\sigma} (\mu\mu | \rho\sigma), \quad (13.3.25)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} + \sum_{\rho,\sigma}^{(A)} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\nu) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\rho,\sigma}^{(B)} P_{\rho\sigma} (\mu\nu | \rho\sigma), \quad \mu, \nu \in A, \quad (13.3.26)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma \in A} \sum_{\rho \in B} P_{\rho\sigma} (\mu\sigma | \rho\nu), \quad \mu \in A, \nu \in B. \quad (13.3.27)$$

Метод ПДДП из всех методов ПДП наиболее близок к уравнениям Рутаана и значительно сложнее метода ППДП. В этом методе учитывается большое число интегралов, в которые входят три или четыре орбитали. Параметризация в методе ПДДП намного сложнее параметризации ППДП.

В расчетах по методу ПДДП, где β_{AB}^0 подбирались таким образом, чтобы согласовывались рассчитанные и экспериментальные длины связей и валентные углы молекул углеводородов, отклонения в длинах связей C—C составляют в среднем 0,01 Å, а в длинах связей C—H — 0,04 Å. Однако барьеры внутреннего вращения оказались неудовлетворительными. Энергии изомеризаций реакции изобутилен — транс-2-бутен — цис-2-бутен и изобутан — н-бутан не согласуются с экспериментальными значениями даже по знаку. Значительные улучшения в рамках идеологии ПДДП были достигнуты в методах AM1 и PM3.

Методы MNDO, AM1, PM3 (русскоязычная аббревиатура не используется). Все три метода в теоретическом отношении являются идентичными. Они основаны на теории метода ПДДП. Матричные элементы фокиана соответствуют методу ПДДП. Различия заключаются лишь в выборе схем параметризации. Методы MNDO, AM1, PM3 на сегодняшний день явля-

ются своеобразной вершиной полуэмпирической теории. Именно в рамках этих методов проводят большинство современных полуэмпирических расчетов.

MNDO – модификация пренебрежения дифференциальным перекрытием (Modified Neglect of Differential Overlap, MNDO). В этом методе для основного отталкивания принята следующая полуэмпирическая формула:

$$V_{AB}^{MNDO} = Z'_A Z'_B (s_A s_B | s_A s_B) (1 - e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}), \quad (13.3.28)$$

где α – атомный подгоночный параметр, R_{AB} – расстояние между остовами A и B .

Метод MNDO используются для предсказания реакционной способности и геометрии органических соединений. Известны работы по изучению твердых тел, взаимодействия малых молекул, а также взаимодействия малых молекул с кластером, моделирующим поверхность графита. Однако метод MNDO дает ненадежные оценки слабых взаимодействий, завышает энергии активации для некоторых реакций, занижает (на $\sim 0,17$ Å) длины связей в пероксидных соединениях, предсказывает высокую стабильность четырехчленных циклов и низкую стабильность стерически напряженных систем, предсказывает нестабильность гипервалентных молекул (сульфоксидов и сульфонов).

AM1 – Остинская модель, Austin Model 1 (названа так в честь университета г. Остин, США, где работал М. Дьюар). Остовный интеграл в методе AM1 вычисляется по формуле

$$V_{AB}^{AM1} = V^{MNDO} + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})^2} \right), \quad (13.3.29)$$

где a , b , c – подгоночные параметры.

Большинство приложений AM1 связано с оптимизацией геометрии и расчетом поверхностей потенциальной энергии для конформационных переходов и изомеризационных перегруппировок органических систем с открытыми и закрытыми оболочками. Метод AM1 приводит к хорошим результатам при расчете энергии водородных связей, но неверно предсказывает их геометрию. Энергия активации здесь предсказывается намного лучше, чем в методе МПДП. Гипервалентные молекулы описываются также лучше, чем в методе МПДП, однако расхождение с экспериментом все же больше по сравнению с данными для других типов молекул.

PM3 – параметрический метод 3, разработан в группе Дж. Стюарта и содержит альтернативный методу AM1 набор параметров. Метод PM3 также широко применяем, однако и его возможности ограничены. Например, в методе PM3 атомы азота в sp^3 -гибридном состоянии имеют пирамидальную конфигурацию, что противоречит эксперименту. Существенно занижены длины связей между атомами Si и Cl, а также между Br и I (ошибка 0,4 Å). Для молекулы ClF_3 предсказывается точечная группа симметрии D_{3h} , в то время как эксперимент приводит к группе C_{2v} . Заряды на атоме азота часто неверны по знаку и нереальны по величине. Гош-конформация этанола предпочтительнее транс-конформации.

Оценки точности методов ПДДП (NDDO) приведены в табл. 13.6. Расчеты выполнены для органических молекул, содержащих атомы C, H, N, O. Количество рассчитанных молекул приведено в колонке «выборка». Как видим, методы группы ПДДП неплохо описывают геометрические и тер-

модинамические параметры молекул. Точность вычисления теплоты образования достигает ≈ 20 кДж/моль, а длина связи — 0,01-0,02 Å.

Таблица 13.6

Средняя абсолютная ошибка методов группы ПДП

Свойство	Выборка	MNDO	AM1	PM3
Теплота образования, кДж/моль	133	26,36	23,01	17,57
Длина связи, Å	228	0,015	0,017	0,011
Угол, град.	92	2,69	2,01	2,22
Потенциал ионизации, эВ	51	0,47	0,36	0,43
Дипольный момент, Д	57	0,32	0,25	0,27

Метод Паризера–Парра–Пола, ППП (PPP). Теория электронного строения сопряженных молекул в настоящее время является наиболее развитой областью квантовой химии. Это связано с тем, что расчеты сопряженных систем возможны в рамках *π-электронного приближения*, т.е. рассмотрения *π-электронов* независимо от *σ-электронов* (см. § 10.1).

Широко известный метод расчета *π-электронных систем* — метод Паризера–Парра–Пола (ППП) — был развит в работах Р. Паризера и Р. Парра и независимо в работах Дж. Пола в 1953 году. По существу метод ППП представляет собой модификацию метода ССП МО ЛКАО в приближении ПДП для расчета электронного строения сопряженных молекул.

Важно отметить, что результаты расчета ППП сложного строения органических молекул иногда оказываются более удовлетворительными, чем результаты, полученные методом ССП МО ЛКАО с учетом всех двухэлектронных интегралов. Такая высокая эффективность метода ППП обусловлена тем, что применение приближения ПДП теоретически обосновано именно для *π-электронных систем*.

В *π-электронном приближении* каждый атом представляет для образования общей системы *π-связей* по одной $2p_z$ -орбитали, поэтому все АО в последующих формулах относятся к $2p_z$ -типу.

В методе ППП предполагают, что *σ-остов неполяризован* и его влияние учитывают в остовном гамильтониане

$$\hat{H}^{ocm} = \hat{T} + \hat{V}_A + \sum_{B \neq A} \hat{V}_B + \sum_{C \neq A, B} \hat{V}_C^* \quad (13.3.30)$$

где \hat{T} — оператор кинетической энергии, $\hat{V}_A, \hat{V}_B, \hat{V}_C^*$ — операторы потенциальной энергии, *A, B* — обозначают атомы углерода или гетероатомы, лишенные своего *π-электрона*, \hat{V}_C^* относится к нейтральным атомам, на-

пример атомам Н. Энергия взаимодействия электрона с остовом атома А аппроксимируется так называемым *потенциалом Геннерт–Майер и Скляра*:

$$\hat{V}_A(1) = \hat{V}_A^*(1) - \int \chi_v^*(2) \chi_v^*(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2. \quad (13.3.31)$$

При этом атомные орбитали являются собственными функциями одноэлектронного гамильтониана:

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_A \right] \chi_\mu = W_{\mu\mu} \chi_\mu. \quad (13.3.32)$$

Матричные элементы фокиана в методе ППП имеют вид:

$$F_{\mu\mu} = W_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\nu} (P_{\nu\nu} - Z_A) \gamma_{\mu\nu}, \quad (13.3.33)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}. \quad (13.3.34)$$

Для оценки $W_{\mu\mu}$, $\beta_{\mu\nu}$, $\gamma_{\mu\mu}$, $\gamma_{\mu\nu}$ (табл.13.2) используют следующие параметры:

1. Одноцентровые одноэлектронные интегралы $W_{\mu\mu}$ оценивают по формуле: $W_{\mu\mu} \approx -I_\mu$, где I_μ – потенциал ионизации валентного состояния атома μ . Его можно вычислить на основе спектроскопических данных. Для атома углерода $I_\mu = -11,16$ эВ.
2. Резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ сохраняют только для атомов, непосредственно связанных между собой химической связью, а все остальные полагают равными нулю. В методе ППП резонансные интегралы подбираются чисто эмпирически. Для углерод-углеродной связи $\beta = -2,4$ эВ.
3. Для оценки одноцентрового двухэлектронного интеграла $\gamma_{\mu\mu}$ Паризер и Парр предложили формулу: $\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu$, где I_μ – потенциал ионизации, A_μ – сродство к электрону. Для атома углерода $\gamma_{\mu\mu} = 11,13$ эВ.
4. Для оценки двухцентровых кулоновских интегралов $\gamma_{\mu\nu}$ в методе ППП обычно используют эмпирические формулы Матага–Нишимото (13.3.15) и Оно (13.3.16). Наиболее широкое распространение получила формула Матага–Нишимото.
5. Атом углерода поставляет в π -систему один электрон, поэтому заряд углеродного остова в (13.3.33) равен $+1$, $Z_A = 1$.

Эффективность ППП, как и других полуэмпирических методов, во многом зависит от выбора параметров. Причем эта зависимость важна, пожалуй, в такой же мере, как и теоретическая обоснованность самого метода расчета.

Среди химиков метод ППП нашел самое широкое применение, поскольку сочетает в себе простоту использования с достаточной точностью получаемых результатов. Основная сфера применения ППП связана с расчетом электронно-возбужденных состояний сопряженных молекул.

Р. Парр писал о методах, основанных на приближении нулевого дифференциального перекрывания: «...эти методы применялись весьма успешно, что можно рассматривать как наилучшее их оправдание».

Сокращенные названия квантово-химических методов:

- ХФ – метод Хартри–Фока (Hartree–Fock, HF);
- ССП – самосогласованное поле;

- ПДП – пренебрежение дифференциальным перекрытием (Neglect of Differential Overlap, NDO);
- ППДП – полное пренебрежение дифференциальным перекрытием (Complete Neglect of Differential Overlap, CNDO);
- ЧПДП – частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием (Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO);
- ПДДП – пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием (Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO);
- МЧПДП – модификация частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, MINDO);
- МПДП – модификация пренебрежения дифференциальным перекрытием (Modified Neglect of Differential Overlap, MNDO);
- AM1 – (Остинский метод) вариант метода МПДП;
- PM3 – вариант метода МПДП;
- ZINDO (Zerner’s INDO/S) – вариант метода ЧПДП/С (INDO/S) со спектральной параметризацией.

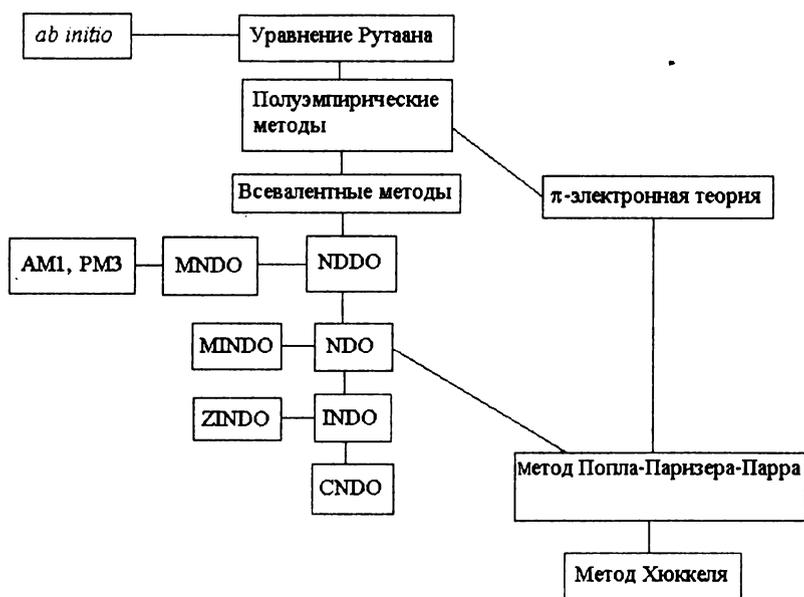


Рис. 13.1. Иерархия расчетных методов квантовой химии

БИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Рутаан Клеменс К. Дж. (р. 1916). Американский физик, ученик Р. Малликена, профессор университета в Чикаго. Впервые в методе Хартри-Фока применил для разложения МО идею линейных комбинаций АО и получил уравнения, носящие его имя. Эти уравнения являются основой всех неэмпирических и полуэмпирических методов в современной квантовой химии.

Дьюар Майкл Дж. С. (1918–1997). Английский химик, окончил Оксфордский университет. С 1959 г. работает в США: в 1959–1963 гг. в Чикагском университете, а с 1963-го в Техасском университете г. Остин. Круг научных интересов – теоретические проблемы органической химии, исследование физико-химических свойств органических соединений в зависимости от их молекулярной структуры. Разработал теорию возмущений МО. Автор методов расчета молекул: MINDO, AM1.

Попл Джон А. (1925–2004). Гражданин Великобритании. Получил степень доктора философии по математике в Кембридже в 1951 г. В 1964 г. стал профессором химической физики в Карнеги-Меллон университете (Питтсбург, США), а в 1986 г. — профессором химии в Юго-Западном университете (США). Основные работы в области вычислительной квантовой химии. Автор методов расчета молекул: PPP, CNDO, INDO. Под руководством Попла разработана квантово-химическая программа GAUSSIAN, которая используется тысячами химиков в университетах и коммерческих компаниях всего мира. Нобелевская премия по химии (1998; совм. с В. Коном) за развитие вычислительных методов в квантовой химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Изложите основные положения метода МО ЛКАО. Является ли он точным методом? Назовите источники ошибок метода. Приведите обоснование метода.
2. Охарактеризуйте приближение МО ЛКАО. Приведите примеры базисных функций. Что означают термины *валентный базис*, *минимальный базис*, *расширенный базис*?
3. Какие орбитали называют орбиталями *слейтеровского типа*?
4. Охарактеризуйте известные вам базисные наборы. Укажите минимальный базисный набор для молекулы кислорода. Как его можно расширить? Какие ошибки в расчеты вносит использование слишком малого базисного набора?
5. Что означают термины *всевалентное приближение*, *π -электронное приближение*?
6. Сравните орбитали *слейтеровского типа* с *хартри-фоковскими* атомными орбиталями. С какими преимуществами и неудобствами связано использование *слейтеровских* орбиталей?
7. Запишите выражение для орбиталей *слейтеровского типа* — $1s$ в атоме H, $2s$ и $2p$ в атомах C, N, O и F.
8. Охарактеризуйте метод *ССП МО ЛКАО Хартри—Фока—Рутаана*. Какие приближения лежат в его основе? Каковы особенности вычислительной схемы метода?
9. Какие квантово-химические методы называются: а) *неэмпирическими* (*ab initio*), б) *полуэмпирическими*? Что означает термин *ab initio*?
10. Охарактеризуйте величины, входящие в уравнение Рутаана. В чем различие между расчетом *ab initio* и *полуэмпирическим* расчетом?
11. Покажите, что при расчетах методом *ССП МО ЛКАО* необходимо учитывать четырех-, трех-, двух- и одноцентровые интегралы кулоновского и обменного типа. Почему не рассматриваются пятицентровые интегралы?

12. В методе ССП интегралы $H_{\mu\nu}$ называют матричными элементами гамильтониана, а в методе ССП МО ЛКАО — матричными элементами остовного гамильтониана. С чем связано такое переименование?
13. Запишите уравнения Рутаана для молекулы водорода, используя для базисных функций обозначения χ_1 и χ_2 .
14. Расшифруйте обозначения: (11|11), (11|12), (12|12), (11|22), (12|22) и (22|22). Как классифицируют соответствующие интегралы?
15. Покажите, что:
 - а) (11|22) = (22|11);
 - б) (11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11);
 - в) (22|12) = (22|21) = (21|22) = (12|22).
16. Расшифруйте обозначения: H_{11} , H_{22} , H_{12} и H_{21} .
17. Используя свойство эрмитовости гамильтониана, покажите, что $H_{12} = H_{21}$.
18. Приведите примеры полуэмпирических методов и охарактеризуйте их возможности.
19. Приведите примеры всевалентных методов и π -электронных методов.
20. Расшифруйте: а) МО ЛКАО; б) ССП; в) ПДП; г) НДП.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мийкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. — М.: Высш. шк., 1979.
2. *Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О.* Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. — М.: Наука, 1976.
3. *Сигал Дж.* Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1980.
4. *Заградник Р., Полак Р.* Основы квантовой химии. — М.: Мир, 1979.
5. *Фларри Р.* Квантовая химия. — М.: Мир, 1985.
6. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. — М.: Мир, 1983.
7. *Кларк Т.* Компьютерная химия. — М.: Мир, 1990.
8. *Слета Л. А., Уманский В. Э.* Вычислительные методы в квантовой химии. Учеб. пособие. — Харьков: ХГУ, 1979.
9. *Vader R. F. W., Popelier P. L. A., Keith T. A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl.— 1994. — V. 33, P. 620-631.*
10. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & sons New York, 1999, 428 p.
11. *Young D. C.* Computational Chemistry, Wiley-Interscience John Wiley & sons New York, 2001, 370 p.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В последнее десятилетие существенно возросло использование неэмпирических методов квантовой химии в целом ряде химических дисциплин. Это обусловлено, прежде всего, бурным развитием вычислительной техники. В распоряжении химиков оказались не только персональные (офисные) компьютеры, но и мощные суперкомпьютеры, а также так называемые *вычислительные кластеры* – группы компьютеров, объединенные в единую вычислительную сеть. Благодаря этому стали доступны решения целого ряда типичных химических задач на высоком уровне точности. Среди них нахождение геометрии молекулярных систем, вычисление спектральных характеристик молекул, энергий их взаимодействия и т.д. В неэмпирических методах квантовой химии не делается предварительной подгонки каких-либо расчетных параметров под экспериментальные данные для тестовых систем. Эта особенность является важнейшей чертой неэмпирических методик по сравнению с полуэмпирическими. В связи с этим набор исходных данных для неэмпирического расчета включает лишь перечисление атомов исследуемой системы и их ориентировочное пространственное расположение. По этой причине неэмпирические методы называют также методами *ab initio* (*из начал*), подчеркивая их фундаментальность.

Следует отметить, что при проведении расчета *ab initio* существует определенная неоднозначность. Во-первых, необходимо сделать выбор системы базисных функций, которые будут использованы для описания атомных орбиталей. Во-вторых, необходимо решить, в рамках какого метода следует наиболее адекватно описывать данную систему, учитывая при этом иногда довольно значительные затраты компьютерных ресурсов. Выбор расчетной методики, способной ответить на поставленные вопросы с требуемой точностью, представляет собой творческую задачу. После того как расчет будет выполнен, необходимо провести не менее важную работу – дать интерпретацию полученных результатов.

В современной научной литературе, а также в распространенных программных комплексах для обозначения неэмпирических методов и специальной терминологии используют англоязычные термины. Поэтому в этой главе мы приводим аббревиатуру только на английском языке.

Содержание

§ 14.1. Одноэлектронные базисные наборы для неэмпирических расчетов

Орбитали слейтеровского типа, орбитали гауссова типа. Попловские базисы: минимальные, валентно-расщепленные. Поляризационные орбитали, диффузные орбитали. Хартри-фоковский предел.

§ 14.2. Эффекты электронной корреляции

Учет электронной корреляции. Неограниченный метод Хартри–Фока. Электронно-возбужденные состояния. Метод конфигурационного взаимодействия.

§ 14.3. Приближенные методы учета электронной корреляции

Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия. Многочастичная теория возмущений. Теория связанных кластеров. Метод функционала плотности. Многоконфигурационный метод самосогласованного поля.

Задания для компьютерного расчета

§ 14.1. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ ДЛЯ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛ

В неэмпирических методах расчета электронной структуры атомов используют разнообразные базисные наборы одноэлектронных атомных функций. Наиболее важными среди них являются **орбитали слейтеровского типа** (Slater Type Orbitals, STO), которые имеют вид (запись в а. е.):

$$\chi_{n\ell m} = Nr^{n^*-1}e^{-\zeta r}Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (14.1.1)$$

В этом выражении ℓ и m — квантовые числа орбитального момента, n^* — эффективное квантовое число (см. § 13.1), N — постоянная нормировки, r — расстояние от электрона до ядра, а параметр ζ — орбитальная (слейтеровская) экспонента. Сферическая гармоника $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ представляет собой полином, зависящий от угловых переменных θ и ϕ , он описывает форму и ориентацию атомной орбитали в пространстве. Обычно в хартри-фокских расчетах электронных оболочек атомов для аппроксимации одной атомной орбитали недостаточно одной слейтеровской функции (14.1.1). Поэтому прибегают к суперпозиции определенного числа STO, каждая из которых характеризуется своим значением экспоненциального параметра ζ_μ :

$$\varphi = C_1 r^{n^*-1} e^{-\zeta_1 r} + C_2 r^{n^*-1} e^{-\zeta_2 r} + \dots \quad (14.1.2)$$

Коэффициенты разложения C_μ в (14.1.2) находят вариационным методом.

Декартовы STO. В неэмпирических расчетах электронной структуры атомов используют также **декартовы орбитали слейтеровского типа** (декартовы STO):

$$\Phi_{n\ell m}^{\text{STO}}(x, y, z) = Nx^n y^m z^\ell e^{-\zeta r}, \quad (14.1.3)$$

где N — нормировочный множитель, x, y, z — декартовы координаты, а целые числа n, m, ℓ определяют величину углового момента:

$$L = n + m + \ell. \quad (14.1.4)$$

Заметим, что в выражении (14.1.4) числа n, m, ℓ не являются квантовыми числами электронных состояний в атоме, они представляют собой параметры.

В STO экспоненциальный параметр ζ определяет *ширину АО*. Большие значения ζ характеризуют *узкую* функцию (быстро спадающую при увеличении r), в то время как меньшие значения — *диффузную* (широкую, размытую) функцию. Отметим, что функция STO является *безузловой*, в отличие от волновых функций $2s$, $3s$ и т.д. состояний водородоподобного атома, характеризующихся наличием определенного числа узлов — точек, в которых функция обращается в нуль (см. § 6.2).

Очевидно, что с помощью декартовых STO можно достичь адекватного описания распределения электронной плотности вблизи атомов в молекулах.

К сожалению, непосредственное использование функций STO (14.1.1, 14.1.3)

$$e^{-\zeta r}, re^{-\zeta r}, xe^{-\zeta r}, ye^{-\zeta r}, ze^{-\zeta r} \text{ и т.д.} \quad (14.1.5)$$

в молекулярных расчетах привело к значительным трудностям при вычислении двухэлектронных (в особенности четырехцентровых) интегралов вида:

$$(\varphi_a \varphi_d | \varphi_c \varphi_d) = \int \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(1)\varphi_c(2)\varphi_d(2)}{r_{12}} dv. \quad (14.1.6)$$

Такие интегралы необходимы при расчетах матричных элементов функции.

Декартовы ГТО. Гораздо более удобными в вычислительном отношении оказались **орбитали гауссова типа**, (Gauss Type Orbitals, GTO):

$$\Phi_{nml}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N x^n y^m z^\ell e^{-\zeta r^2}, \quad (14.1.7)$$

где N — нормировочный множитель, параметр ζ — гауссова экспонента (численные значения ζ для STO и GTO не совпадают), а целые числа n , m , ℓ определяют величину углового момента с квантовым числом $L = n + m + \ell$. В частности, при суммарном значении $L = 0$ функция ГТО соответствует s -орбитали

$$\Phi_{000} = e^{-\zeta r^2}. \quad (14.1.8)$$

При $L = 1$ возможны три p -орбитали, которые имеют различную ориентацию в пространстве в соответствии с тремя наборами индексов n , m , ℓ :

$$\begin{aligned} (n=1, m=0, \ell=0) \quad \Phi_{101} &= xe^{-\zeta r^2}, \\ (n=0, m=1, \ell=0) \quad \Phi_{010} &= ye^{-\zeta r^2}, \\ (n=0, m=0, \ell=1) \quad \Phi_{001} &= ze^{-\zeta r^2}. \end{aligned} \quad (14.1.9)$$

При $L = 2$ возможно шесть способов распределения индексов n , m , ℓ , которые приводят к шести d -орбиталиям:

$$x^2 e^{-\zeta r^2}, y^2 e^{-\zeta r^2}, z^2 e^{-\zeta r^2}, xye^{-\zeta r^2}, xze^{-\zeta r^2}, yze^{-\zeta r^2}. \quad (14.1.10)$$

Обратите внимание на то, что в квантовой теории водородоподобного атома d -функция содержит 5 компонент, в рассматриваемом случае их шесть. Такие наборы функций называют *переполненными*. Одна из функций (14.1.10) может быть представлена как линейная комбинация остальных пяти функций.

Основная привлекательная особенность GTO (14.1.7) заключается в том, что произведение гауссовых функций, которые центрированы в различных точках, может быть выражено в виде одной гауссовой функции, центрированной в некоторой третьей точке пространства. Это свойство существенно облегчает вычислительную процедуру, поскольку сводит все вычисления к определенному ограниченному набору типов интегралов. Заметим, что аналогичное произведение функций STO приводит к некоторой, вообще говоря, не STO функции.

Интересно, что GTO были предложены С. Бойсом в 1950 году задолго до того, как началось интенсивное развитие и использование неэмпирических методов. Когда же появилась мощная вычислительная техника, большинство неэмпирических молекулярных расчетов стали проводиться именно с GTO.

Отметим также, что функция GTO (14.1.7) не соответствует какому-либо определенному значению главного квантового числа и, следовательно, выражение (14.1.9) может соответствовать $2p$, $3p$ и т.д. состояниям электрона в атоме. Таким образом, декартовы GTO не являются атомными орбиталями. Это удобные математические функции, которые с той или иной точностью аппроксимируют АО. При этом отсутствие фактора r^{n-1} в (14.1.7) не допускает аппроксимацию орбиталей типа $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ одной единственной GTO. Это означает, что одной гауссовой функции, как правило, не достаточно для того, чтобы адекватно передать пространственное распределение электронов. Дело в том, что функция вида $e^{-\zeta r^2}$ плохо описывает асимптотику поведения АО на больших расстояниях от ядра ($r \rightarrow \infty$) и вблизи ядра ($r \rightarrow 0$).

Типичные графики функций Φ_{nml}^{GTO} и Φ_{nml}^{STO} представлены на рис. 14.1.

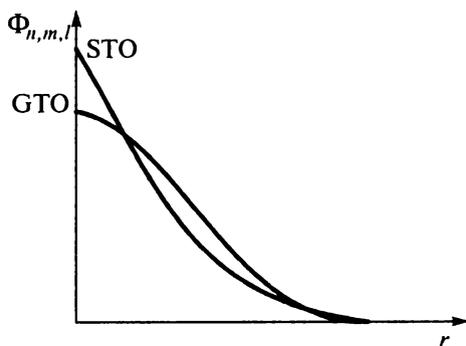


Рис. 14.1. Зависимость GTO и STO функций от расстояния r

Очевидно, что функция STO, правильно описывающая волновую функцию электронов в атоме, имеет особенность в точке $r=0$. Это условие называется **cusp condition** (*cusp* — острое, острый выступ, кончик).

В связи с тем, что функция GTO не удовлетворяет cusp condition, в реальных расчетах приходится использовать линейные комбинации GTO, которые аппроксимируют STO:

$$STO \approx \sum_i C_i e^{-\zeta_i r^2}. \quad (14.1.11)$$

Такие линейные комбинации называют **сжатыми, или контрактированными**, базисными наборами (от латинского *contractio* — стягивание, сжимание). Отдельные функции $e^{-\zeta_i r^2}$ в разложении (14.1.11) называют *примитивными гауссовыми функциями*. Коэффициент разложения STO по GTO, или *коэффициент контрактиции* GTO C_i , определяет вклад гауссовой функции с параметром ζ_i в STO. Достаточно часто встречаются случаи, когда сумма (14.1.11) содержит только один член.

Для нахождения коэффициентов контрактиции обычно используются два метода. В первом подходе (метод наименьших квадратов) минимизируется интеграл квадратичного отклонения суперпозиции (14.1.11) от STO относительно параметров C_i и ζ_i , т.е.

$$J = \int_0^{\infty} \left(\text{STO} - \sum_i C_i e^{-\zeta_i r^2} \right)^2 dr. \quad (14.1.12)$$

Во втором случае используется вариационная процедура, в которой минимизируется электронная энергия атома или его электронной оболочки как функция параметров C_i и ζ_i суперпозиции (14.1.11). Оба подхода дают примерно сходные результаты.

Для компактного описания базиса используются специальные обозначения. Один из наиболее информативных способов заключается в перечислении примитивных функций и результатов их контрактиции. Так, запись

$$(11s4p2d1f) \rightarrow [4s3p1d1f]$$

означает, что суперпозиция 11 гауссовых s -функций (14.1.8) образует четыре STO типа s , из четырех гауссовых p -функций (14.1.9) сформировано три STO типа p , из двух гауссовых d -функций (14.1.10) образована одна STO типа d , и, наконец, одна гауссова f -функция соответствует одной STO типа f .

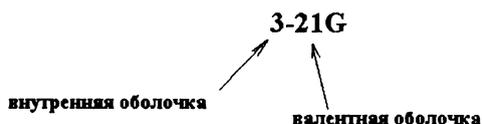
Попловские базисы. Среди базисных наборов прежде всего следует упомянуть базисы, предложенные Дж. Поплом. Наиболее простыми являются **минимальные базисы**, которые обозначают как STO-NG, где $N = 3 \div 6$ — число гауссовых функций в разложении (14.1.11). Под термином *минимальный базис* понимают базисный набор, при котором число базисных функций атома определяется числом заполненных оболочек атома. Так, минимальный базис для описания молекулы LiH должен включать шесть функций: для атома водорода это функция, которая описывает $1s$ -состояние, а для атома лития — $1s$, $2s$ и $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Таким образом, в минимальном базисе молекулярные орбитали молекулы LiH строятся как линейные комбинации шести функций:

$$\varphi_{\text{LiH}} = c_1 \cdot 1s_{(\text{Li})} + c_2 \cdot 2s_{(\text{Li})} + c_3 \cdot 2p_{x(\text{Li})} + c_4 \cdot 2p_{y(\text{Li})} + c_5 \cdot 2p_{z(\text{Li})} + c_6 \cdot 1s_{(\text{H})}, \quad (14.1.13)$$

где c_i — коэффициенты разложения МО ЛКАО.

Подчеркнем еще раз, что функции $1s$, $2s$ и $2p$ в (14.1.13) не являются точными решениями задачи Хартри–Фока для соответствующего атома. Они представляют собой приближенные функции, каждая из которых, в свою очередь, сформирована как линейная комбинация N гауссовых функций. Результаты расчета МО LiH в базисе STO-6G ($N = 6$) приведены нами в § 9.2.

Многочисленные расчеты показали, что минимальные базисы типа STO-6G являются *очень бедными*. При расчетах геометрии, энергии и электронного распределения в таких базисах получается значительная ошибка. В связи с этим было предложено использовать **валентно-расщепленные** базисы. В этом случае для более точного описания валентных электронов используют большее число функций по сравнению с минимальным базисом. Среди валентно-расщепленных базисных наборов – дважды расщепленные базисы (**double-zeta**), для которых приняты обозначения 3-21G, 4-31G, 6-31G. В этих базисах каждая орбиталь электронов внутренних оболочек аппроксимирована линейной комбинацией соответственно из трех, четырех и шести примитивных гауссовых функций. Для валентных электронов используются две линейные комбинации гауссовых функций. Так, в базисе 3-21G одна валентная орбиталь описывается линейной комбинацией двух GTO, а вторая состоит из одной примитивной GTO функции (в связи с этим вводится обозначение 21G).



В базисе 6-31G внутренняя оболочка аппроксимирована линейной комбинацией шести GTO, валентная оболочка расщеплена на две. Одна из них включает линейную комбинацию трех примитивных гауссовых функций, а вторая состоит из одной GTO. В целом, во всех трех базисах (3-21G, 4-31G, 6-31G) имеется одинаковое число конечных сгруппированных гауссовых функций.

Приведем в качестве примера параметры базиса 6-31G для атомов водорода и лития. Для атома водорода контракционная схема выглядит как $(4s) \rightarrow [2s]$. Следовательно, валентное s -состояние атома водорода описывается двумя s -функциями, одна из которых является линейной комбинацией трех GTO, а вторая представляет собой одну GTO. Соответствующие показатели гауссовых экспонент и контракционные коэффициенты (14.1.11) приведены в следующей таблице.

Орбитали атома H	№	ζ_i	C_i
s	1	18,73113700	0,0334946000
	2	2,825393700	0,2347269500
	3	0,640121700	0,8137573300
s	1	0,161277800	1,0000000000

Для атома лития схема контракции имеет вид $(10s, 4p) \rightarrow [3s, 2p]$. Это означает, что в базисе 6-31G атом лития описывается тремя s -орбиталями

(одна из них является остовной – линейная комбинация шести ГТО) и двумя *p*-орбиталями.

Орбитали атома Li	№	ζ_i	C_i
<i>s</i>	1	642,41892	0,0021426
	2	96,798515	0,0162089
	3	22,091121	0,0773156
	4	6,2010703	0,2457860
	5	1,9351177	0,4701890
	6	0,6367358	0,3454708
<i>s, p</i>	1	2,3249184	-0,0350917
	2	0,6324306	-0,1912328
	3	0,0790534	1,0839878
<i>s, p</i>	1	0,0359620	1,0000000

Обратим внимание на то, что для описания 2*s*- и 2*p*-орбиталей атома лития используется одни и те же суперпозиции примитивных гауссовых функций. Таким образом, в молекуле LiH молекулярная орбиталь в базе 6-31G будет описываться, как линейная комбинация 11 базисных функций АО:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{LiH}} = & c_1 \cdot 1s_{(\text{Li})} + c_2 \cdot 2s_{(\text{Li})} + c_3 \cdot 2s'_{(\text{Li})} + c_4 \cdot 2p_{x(\text{Li})} + c_5 \cdot 2p_{y(\text{Li})} + \\ & + c_6 \cdot 2p_{z(\text{Li})} + c_7 \cdot 2p'_{x(\text{Li})} + c_8 \cdot 2p'_{y(\text{Li})} + c_9 \cdot 2p'_{z(\text{Li})} + c_{10} \cdot 1s_{(\text{H})} + c_{11} \cdot 1s'_{(\text{H})}, \end{aligned} \quad (14.1.14)$$

где пары валентно-расщепленных АО обозначены как (1*s*, 1*s'*), (2*s*, 2*s'*) и (2*p*, 2*p'*).

Использование дважды валентно-расщепленных базисов 6-31G и 4-31G позволяет получить более точную аппроксимацию распределения электронной плотности вблизи атомных ядер. Однако расчеты показали, что точность результатов при вычислении многих физико-химических параметров все еще остается недостаточной. В связи с этим используются базисы с трижды расщепленной валентной оболочкой (**triple zeta**). Так в базе 6-311G, как и в базе 6-31G, внутренняя оболочка (1*s* электроны в атомах элементов первого и второго периодов) описывается как линейная комбинация шести ГТО, в то время как валентная оболочка описывается тремя функциями. Одна из них представляет собой суперпозицию трех примитивных гауссовых функций, а две другие состоят из одной (3,1,1). Такие базисы обычно дают существенное улучшение качества квантово-химического описания свойств молекул.

Для атомов элементов второго периода (углерод, кислород, азот и т.д.) **валентно-расщепленные базисы с поляризационными орбиталями** содержат дополнительно d -орбитали. Они обозначаются $6-31G^*$ в случае дважды расщепленного базиса и $6-311G^*$ в случае трижды расщепленного базиса. Иногда используют обозначения $6-31G(d)$ и $6-311G(d)$ соответственно. Для атома водорода поляризационной функцией является p -орбиталь. Для ее обозначения добавляется еще одна звездочка: $6-31G^{**}$ и $6-311G^{**}$ или $6-31G(p, d)$ и $6-311G(p, d)$. Включение в базис поляризационных орбиталей существенно повышает точность расчета, но, к сожалению, при этом очень сильно возрастают затраты машинного времени.

Валентно-расщепленные базисы с диффузными орбиталями представляют собой базисы с дополнительными диффузными (размытыми, широкими) s - и p -орбиталями. Они используются при квантово-химических расчетах анионов, электронно-возбужденных состояний и межмолекулярных взаимодействий. При образовании аниона из электрически нейтральной молекулы МО становятся более диффузными за счет значительного межэлектронного отталкивания. При расчете электронно-возбужденных состояний важность диффузных функций связана с тем, что средние расстояния между электронами и ядрами увеличиваются. В исследовании межмолекулярных взаимодействий также необходимо учитывать тонкие эффекты, связанные с описанием взаимодействий на больших расстояниях. Такие эффекты не удается качественно описать при использовании только валентно-расщепленных базисов. Базисы, включающие дополнительные диффузные компоненты, обозначаются знаком «+», например $6-31+G$, $6-311+G$ и т.д. Экспоненциальные параметры таких функций принимают значения $\zeta_r = 0,1 - 0,01$. Использование поляризационных функций также улучшает расчет анионов и возбужденных состояний, так как d -орбитали на p -элементах и p -орбитали на атомах водорода являются достаточно диффузными. Совместное использование и диффузных, и поляризационных добавок, например, $6-31+G(p, d)$, $6-311+G(p, d)$ и т.д., обычно значительно повышает качество базиса, однако требует существенного увеличения компьютерных ресурсов.

Кроме описанных поповских базисов в настоящее время существует множество других базисных наборов. Мы не будем описывать их подробно, лишь упомянем наиболее популярные. Это дважды и трижды расщепленные базисы Худзинаги и Даннинга. В среднем при том же числе базисных функций они заметно лучше поповских по энергии.

Особенно эффективны валентно-расщепленные поляризационные базисы $cc-pVXZ$, где X — кратность расщепления валентной оболочки, $X = 2, 3, 4, 5$. Базисы $cc-pVXZ$ ориентированы на использование в методах, учитывающих эффекты электронной корреляции.

Очевидно, что любой из перечисленных базисных наборов не является совершенным. В принципе, чтобы получить точное хартри-фоковское решение, для представления каждой из атомных орбиталей требуется использовать очень большое число функций, $N \rightarrow \infty$. В этом случае говорят о **хартри-фоковском пределе**. В реальных расчетах он достижим лишь для очень простых многоэлектронных систем.

В качестве иллюстрации использования различных базисов приведем результаты квантово-химического расчета молекулы воды (табл.14.1): значения углов $\angle \text{НОН}$, длин связей $R_{\text{ОН}}$, дипольных моментов d и полных электронных энергий E . Из табл. 14.1 следует, что базисы STO-NG дают

относительно большую погрешность, как в энергии, так и в геометрии, однако при увеличении N энергия заметно уменьшается. Переход к валентно-расщепленному базису существенно снижает полную электронную энергию. Заметим, что систематическое улучшение базиса (переход к расщепленным и даже диффузным функциям) не приводит к монотонному улучшению геометрии.

Таблица 14.1

Геометрические параметры, дипольный момент и электронная энергия молекулы H_2O в различных базисах (расчеты проведены в рамках программного комплекса GAMESS)

Базис	$\angle HOH$	$R_{OH}, \text{Å}$	$d, \text{Д}$	$E, \text{а. е.}$
STO-3G	100,03	0,989	1,709	-74,965901
STO-4G	99,98	0,987	1,752	-75,499269
STO-5G	100,00	0,986	1,754	-75,638965
STO-6G	100,00	0,986	1,754	-75,681200
6-31G	111,54	0,950	2,501	-75,985359
6-31G (d)	105,50	0,947	2,199	-76,010747
6-31G (p, d)	105,97	0,943	2,148	-76,023615
6-31++G (p, d)	107,09	0,943	2,227	-76,031309
6-311G	111,88	0,945	2,488	-76,010955
6-311G (d)	107,49	0,939	2,321	-76,032777
6-311G (p, d)	105,45	0,941	2,139	-76,047092
6-31G++(p, d)	106,20	0,941	2,196	-76,053446
6-311G++($2p, 2d$)	106,32	0,940	2,015	-76,057432
6-311G++($3p, 3d$)	106,18	0,940	1,973	-76,058444
6-311G++($3p, 3d, f$)	106,34	0,940	1,968	-76,059488
Эксперимент	104,52	0,957	1,833	HF предел -76,066

При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных следует помнить также, что метод Хартри–Фока не является предельно точным приближением квантовой химии. Эффекты, которые не описываются одноэлектронным приближением МО ЛКАО, называются *эффектами элек-*

тронной корреляции. Точный учет корреляционных эффектов соответствует точному решению уравнения Шредингера для электронов в молекуле (с учетом нерелятивистского приближения). Условное относительное расположение энергетических уровней, полученных в различных базисах квантовой химии, представлено на рис. 14.2.

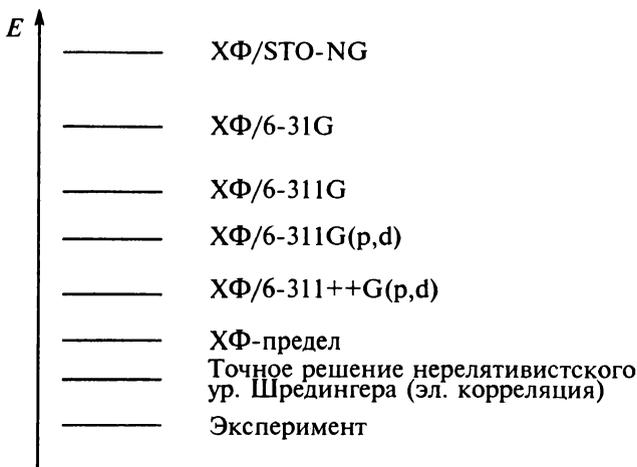


Рис. 14.2. Условное расположение энергетических уровней, полученных в различных базисах

Поправки к расчетным величинам (энергии, геометрии) за счет корреляционных эффектов будут обсуждаться нами в последующих разделах.

В настоящее время для исследования строения и физико-химических свойств органических соединений и комплексов используется множество типов базисов как общих, так и специализированных. Наиболее популярные из них введены в соответствующие квантово-химические программные комплексы (Gaussian, GAMESS, DALTON и т.д.). Имеется также ряд интернет-ресурсов, которые позволяют получить базисные наборы атомов в виде контракционных коэффициентов и соответствующих параметров гауссовых экспонент. Один из наиболее удачных веб-сайтов – <http://www.gaussianbasis.org> позволяет не только получить базис, но и формирует файл в том виде, который необходим для работы с данным программным комплексом.

Некоторый произвол в выборе базиса характеризует неэмпирические квантово-химические методы как в большей или меньшей степени приближенные. Увеличение числа базисных функций обычно позволяет точнее вычислить полные энергии, распределение электронной плотности и геометрию молекул. Вообще говоря, *желательно максимально расширять базис.* Однако заведомо можно сказать, что на современном уровне вычислительной техники хартри-фокковский предел не достижим для практически интересных молекулярных систем (кроме самых простых молекул). В реальном случае, как правило, приходится идти на компромисс между точностью расчета, с одной стороны, и затратами машинного времени, с другой.

§ 14.2. ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

Метод Хартри–Фока, основанный на однодетерминантном приближении (многоэлектронная волновая функция представляется одним слейтевским детерминантом), не приводит к точному решению уравнения Шредингера. Максимально расширенный базис дает некоторое предельное (минимальное) значение энергии многоэлектронной системы, ниже которого опуститься невозможно даже при дальнейшем расширении базиса (хартри-фоковский предел, см. § 14.1). В результате при расчетах методом Хартри–Фока (HF) возникают расхождения с точными вычислениями или экспериментом.

Рассчитанная в рамках метода Хартри–Фока величина активационного барьера для реакции водородного обмена (рис.14.3) – простейшей трех-электронной системы имеет ошибку ~150%. В то время как другие методы дают очень точные результаты.

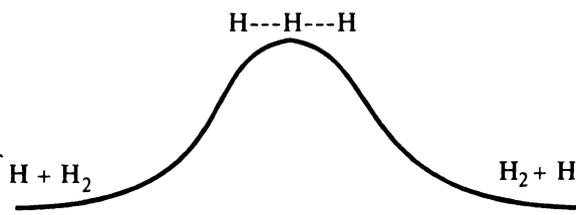


Рис. 14.3. Активационный барьер реакции водородного обмена

Значительных ошибок достигают также величины энергий диссоциации двухатомных молекул и энергий переходов в ионизированные состояния – потенциала ионизации и сродства к электрону (табл. 14.2).

Таблица 14.2

Результаты расчета методом Хартри–Фока некоторых свойств молекулярных систем

Система	Свойство	Расчет методом Хартри–Фока	Сопоставляемая величина
Реакционная система $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	Энергия активации (кДж/моль)	102,5	Точный расчет 40,4
Молекула HF	Энергия диссоциации (кДж/моль)	428,4	Эксперимент 590,8
Молекула N_2	Энергия диссоциации (кДж/моль)	509,2	Эксперимент 955,8

Атом O	Потенциал ионизации (эВ)	10,07	Эксперимент 13,62
Атом O	Сродство к электрону (эВ)	-0,54	Эксперимент +1,46

Учет электронной корреляции. Как известно, когда идет речь о полной энергии молекулярной системы, разность между хартри-фоковской и точной энергией называют *энергией электронной корреляции* (см. § 8.3):

$$E_{\text{корр.}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{точн.}} \quad (14.2.1)$$

Корреляционные эффекты учитывают, выходя за рамки однодетерминантного приближения, путем усложнения структуры волновой функции. В современной квантово-химической литературе эффекты, связанные с переходом от однодетерминантного приближения (метод Хартри-Фока) к многодетерминантной волновой функции, обычно называют **эффектами электронной корреляции**.

Чтобы прояснить сущность методов, учитывающих корреляционные эффекты, рассмотрим стандартную схему заполнения молекулярных орбиталей электронами (рис. 14.4).

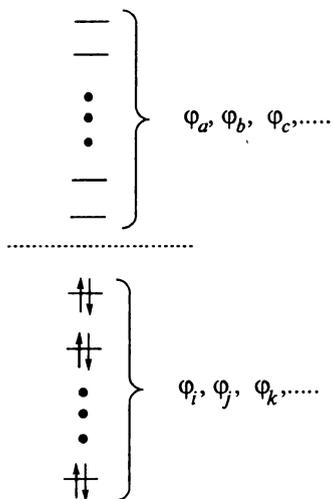


Рис. 14.4. Заполнение МО электронами в методе Хартри-Фока (заполненные орбитали отделены от вакантных пунктирной линией; занятые орбитали обозначены символами $\varphi_i, \varphi_j, \varphi_k, \dots$, а вакантные орбитали — $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \dots$).

Подчеркнем известную особенность метода Хартри-Фока. В синглетном состоянии системы с четным числом электронов на каждой занятой орбитали находится по два электрона. Такой способ заполнения орбиталей соответствует определенному хартри-фоковскому детерминанту Слейтера. Такой детерминант обозначают символом $|0\rangle$. Отметим, что поскольку каждая молекулярная орбиталь описывает пространственное распределе-

ние электронов, то два электрона с разными значениями $m_s(\pm\frac{1}{2})$, заселяющие одну МО, *распределены в пространстве одинаковым образом*. Следовательно, движение электронов с антипараллельными спинами в методе Хартри–Фока *не коррелировано*.

Одним из способов восстановления такой корреляции основан на приближении **различных орбиталей для различных спиновых состояний**. В этом подходе предполагается, что каждый электрон занимает «свою» спин-орбиталь, локализованную в пространстве особым образом (рис. 14.5).

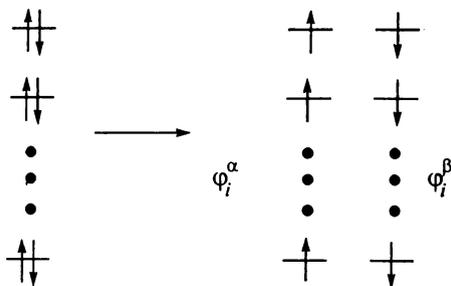


Рис. 14.5. Молекулярные орбитали неограниченного метода Хартри–Фока

Метод, основанный на приближении различных орбиталей для различных спинов, называют **неограниченным методом Хартри–Фока**, НХФ (Unrestricted Hartree–Fock, UHF). Система уравнений Хартри–Фока приводит в этом случае к двум связанным задачам на собственные значения:

$$\hat{f}_{\alpha,\beta} |\varphi_i^\alpha\rangle = \varepsilon_i^\alpha |\varphi_i^\alpha\rangle, \quad (14.2.2)$$

$$\hat{f}_{\beta,\alpha} |\varphi_i^\beta\rangle = \varepsilon_i^\beta |\varphi_i^\beta\rangle. \quad (14.2.3)$$

Каждое из уравнений (14.2.2) и (14.2.3) определяет свой набор собственных функций – молекулярных спин-орбиталей $|\varphi_i^\alpha\rangle$ и $|\varphi_i^\beta\rangle$ и соответствующих орбитальных энергий ε_i^α , ε_i^β . При этом каждый из одноэлектронных операторов Фока $\hat{f}_{\alpha,\beta}$ и $\hat{f}_{\beta,\alpha}$ зависит от электронных плотностей, описывающих распределение и α - и β - электронов.

Существенный недостаток неограниченного метода Хартри–Фока состоит в том, что его волновая функция не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 , т.е. среднее значение

$$\langle \psi_{\text{UHF}} | \hat{S}^2 | \psi_{\text{UHF}} \rangle \neq \hbar^2 s(s+1) \quad (14.2.4)$$

не соответствует определенному разрешенному спиновому состоянию s системы электронов. Например, для четноэлектронной системы в синглетном состоянии волновая функция может содержать некоторые «несинглетные» компоненты (триплетные и др.). В этом случае говорят, что имеет место *спиновое загрязнение синглетной волновой функции*.

В настоящее время неограниченный метод Хартри–Фока обычно используется при расчетах состояний с $s > 0$, поскольку, несмотря на (14.2.4), условие для проекции спина выполняется и волновая функция $|\psi_{\text{УHF}}\rangle$ является собственной для оператора \hat{S}_z :

$$\hat{S}_z |\psi_{\text{УHF}}\rangle = \hbar s_z |\psi_{\text{УHF}}\rangle \quad (14.2.5)$$

Электронно-возбужденные конфигурации. Наиболее последовательный подход к учету корреляционных эффектов основан на понятии электронно-возбужденных конфигураций, каждой из которых ставится в соответствие определенный слейтеровский детерминант. Электронно-возбужденные конфигурации предполагают иное распределение электронов по спин-орбиталям по сравнению с тем, как это реализуется в методе Хартри–Фока. В связи с различными возможными способами распределения электронов различают электронно-возбужденные конфигурации (детерминанты) различной кратности возбуждения. Так, **однократно-возбужденные** (single) конфигурации получают, когда один из электронов перемещают с занятой спин-орбитали на вакантную (рис. 14.6).

Все возможные варианты расселения электронов (по одному) на вакантных спин-орбиталях приводят к полному набору однократно-возбужденных детерминантов. Для них введем обозначение $|\varphi_a\rangle$, предполагая, что электрон переносится с занятой орбитали φ_i на вакантную орбиталь φ_a (рис. 14.6).

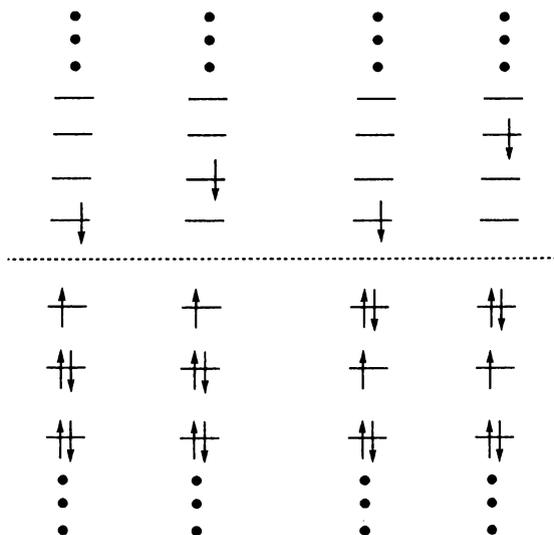


Рис. 14.6. Примеры однократно-возбужденных конфигураций

Двукратно-возбужденные (double) конфигурации строят, переселяя какую-либо пару электронов на вакантные орбитали. Полный набор соответствующих детерминантов получают, распределяя все пары электронов по

вакантным орбиталям (рис. 14.7). Двукратно-возбужденный детерминант обозначают как $\left| \begin{matrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{matrix} \right\rangle$, что соответствует переносу двух электронов со спин-орбиталей φ_i и φ_j на спин-орбитали φ_a и φ_b .

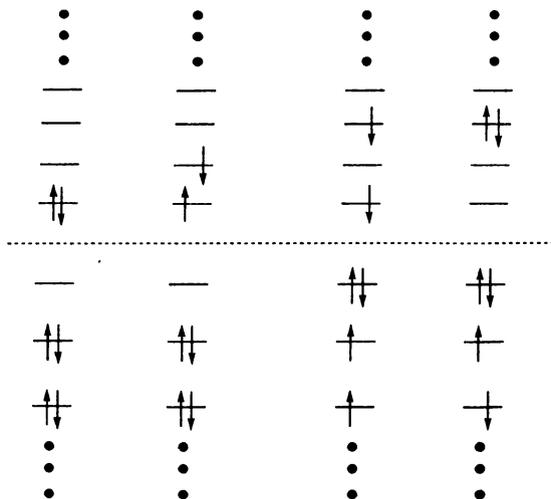


Рис. 14.7. Примеры двукратно-возбужденных конфигураций

Аналогичным образом можно описать трехкратно- (triple), четырехкратно- (quadruple) и другие возбужденные детерминанты. Подчеркнем, что формирование электронно-возбужденных конфигураций (детерминантов) не соответствует какому-либо физическому процессу, в котором электроны реально переходят из одного состояния в другое. Такие детерминанты — это метод, с помощью которого достигается обобщение структуры волновой функции.

Используя электронно-возбужденные детерминанты для заданного набора молекулярных орбиталей, можно построить точную волновую функцию как суперпозицию детерминантов различной кратности. Метод, в котором точная волновая функция включает все возможные конфигурации различной кратности в заданном одноэлектронном базисе АО, называют методом полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI):

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a \left| \begin{matrix} \varphi_a \\ \varphi_i \end{matrix} \right\rangle + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} C_{ij}^{ab} \left| \begin{matrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{matrix} \right\rangle + \sum_{\substack{i>j>k \\ a>b>c}} C_{ijk}^{abc} \left| \begin{matrix} \varphi_a \varphi_b \varphi_c \\ \varphi_i \varphi_j \varphi_k \end{matrix} \right\rangle + \dots, \quad (14.2.6)$$

где коэффициенты C_i^a , C_{ij}^{ab} , C_{ijk}^{abc} и т.д. определяют вклад возбужденных детерминантов соответствующей кратности в точную волновую функцию. Подчеркнем, что в последнем выражении φ_i , φ_j , φ_k и φ_a , φ_b , φ_c обозначают спин-орбитали. Коэффициенты C_i^a , C_{ij}^{ab} , C_{ijk}^{abc} могут быть найдены вариационным методом, что соответствует решению уравнения Шредингера:

$$\hat{H}|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = E_{\text{FCI}}|\Psi_{\text{FCI}}\rangle, \quad (14.2.7)$$

Следует отметить, что такое решение является *условно точным*, поскольку строится на определенном (ограниченном) наборе базисных атомных орбиталей. Точное нерелятивистское решение уравнения Шредингера методом конфигурационного взаимодействия можно выполнить только в случае бесконечного набора базисных функций, что, конечно же, невозможно, поскольку требует учета бесконечного числа конфигураций (детерминантов) в разложении (14.2.6). В современной квантово-химической литературе, однако, встречается термин Complete Configuration interaction (CCI), который обозначает асимптотику решения задачи (14.2.7), когда число базисных АО значительно растет. Перечислим важнейшие достоинства метода FCI:

- Решение методом FCI (14.2.7) соответствует наилучшему значению энергии в заданном базисе АО.
- Поскольку метод FCI относится к вариационным методам, вычисленная энергия является оценкой сверху для точного значения энергии.
- Результаты метода FCI инвариантны (не изменяются) относительно преобразований МО (например, при переходе к МО, локализованным на атомах или связях).

Числа Вейля. Определим число членов в разложении (14.2.6) или, иными словами, число детерминантов, соответствующих всем возможным способам расселения электронов по орбиталам. Предположим, что число спин-орбиталей равно M . Каждая спин-орбиталь может быть представлена в виде произведения пространственной и спиновой частей (8.2.19):

$$|\varphi_i^\alpha\rangle = |\varphi_\alpha\rangle|\alpha\rangle, \quad (14.2.8)$$

$$|\varphi_i^\beta\rangle = |\varphi_\beta\rangle|\beta\rangle \quad (14.2.9)$$

и, следовательно, является собственной функцией оператора \hat{S}_z :

$$\hat{S}_z|\varphi_i^\alpha\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\varphi_i^\alpha\rangle, \quad (14.2.10)$$

$$\hat{S}_z|\varphi_i^\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\varphi_i^\beta\rangle. \quad (14.2.11)$$

Таким образом, значение s_z для некоторого детерминанта определяется количеством электронов, заселяющих α и β оболочку, (N_α и N_β соответственно):

$$s_z = \frac{1}{2}(N_\alpha - N_\beta). \quad (14.2.12)$$

Для величин N_α и N_β можно также записать:

$$N_\alpha = \frac{N}{2} + s, \quad (14.2.13)$$

$$N_\beta = \frac{N}{2} - s, \quad (14.2.14)$$

где N — число электронов, а s — спин системы. С учетом введенных обозначений число различных способов распределения α -электронов по

M пространственным функциям определяется числом сочетаний $\binom{M}{N/2+s}$:

$$\binom{M}{N/2+s} = \frac{M!}{(N/2+s)! (M-N/2-s)!} \quad (14.2.15)$$

Аналогично для β -электронов:

$$\binom{M}{N/2-s} = \frac{M!}{(N/2-s)! (M-N/2+s)!} \quad (14.2.16)$$

Следовательно, общее количество детерминантов, удовлетворяющих заданному значению проекции спина, определяется как произведение числа компонент, соответствующих двум независимым распределениям:

$$N_D = \binom{M}{N/2-s} \binom{M}{N/2+s} \quad (14.2.17)$$

Отметим, что требование определенной величины проекции спина не является единственным. Из всей совокупности детерминантов можно построить линейные комбинации, которые удовлетворяют заданному значению оператора \hat{S}^2 (см. § 8.2). Такие линейные комбинации обычно называют **конфигурационными функциями состояний**, КФС. В этом случае суперпозиция (14.2.6) строится как линейная комбинация КФС.

КФС различной кратности возбуждений описывают перенос электронов с заполненных МО на вакантные. Число КФС (или результирующих состояний многоэлектронной системы), которые возникают в системе N электронов со спином s и с числом базисных функций M , заметно меньше, чем N_D , и определяется так называемым **числом Вейля**. Его обозначают $v(M, N, s)$:

$$v(M, N, s) = \frac{2s+1}{N/2+s+1} \binom{M+1}{N/2-s} \binom{M}{N/2+s} \quad (14.2.18)$$

Числа Вейля быстро растут с увеличением размерности базиса M . В табл. 14.3 приведены значения $v(M, N, s)$ для различных базисов в случае молекулы воды ($N=10$) в синглетном состоянии ($s=0$).

Таблица 14.3

Числа Вейля для различных базисов в молекуле воды

Базис	M	$v(M, 10, 0)$
STO-6G	7	196
6-31G	13	428429
6-311G	19	30046752
6-311++G (3p, 3d, 1f)	71	30361438274192

Как видим, в достаточно развитом базисе 6-311++G (3p, 3d, 1f), включающем диффузные и поляризационные добавки ($M=71$), число конфигураций более 30 триллионов.

Обычно учет всех возможных конфигураций (или детерминантов) приводит к задаче на собственные значения огромных масштабов даже для относительно небольших молекулярных систем. В связи с этим метод FC1 практически не применим для молекулярных систем и комплексов, представляющих химический интерес. Однако этот метод имеет большое теоретическое значение, поскольку является методологической основой разработки приближенных методов, учитывающих электронную корреляцию.

§ 14.3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ УЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

В § 14.2 отмечалось, что точный учет эффектов электронной корреляции для заданного набора одноэлектронных атомных функций практически не достижим в случае реальных систем. В связи с этим разработаны приближенные методы, позволяющие эффективно учитывать значительную часть электронной корреляции. В настоящем параграфе мы кратко опишем эти методы. С технической стороны расчетов следует знакомиться в специальной литературе.

Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction, CI). В этом методе в разложении волновой функции (14.2.6) используется только часть электронно-возбужденных конфигураций (или адаптированных к заданному спиновому состоянию конфигураций). Одним из первых CI был метод однократного (single) конфигурационного взаимодействия (CIS). Причем он впервые использовался в рамках полуэмпирической квантовой химии. В методе CIS волновая функция строится как суперпозиция однократно возбужденных детерминантов (см. рис. 14.6):

$$|\Psi_{\text{CIS}}\rangle = \sum_{i,a} C_i^a \begin{vmatrix} \Phi_a \\ \varphi_i \end{vmatrix}. \quad (14.3.1)$$

Согласно **теореме Бриллюэна**, основное хартри-фокковское состояние молекулярной системы не смешивается (не образует линейную комбинацию) с однократно-возбужденными конфигурациями. По этой причине в разложении (14.3.1) отсутствует детерминант $|0\rangle$, соответствующий основному состоянию. Следовательно, волновую функцию (14.3.1) нельзя использовать для расчета основного состояния, однако ее можно использовать для расчета возбужденных состояний.

На практике при расчете методом CIS строится матрица $H_{ia,jb}$ в базисе однократно-возбужденных конфигураций:

$$H_{ia,jb} = \left\langle \begin{vmatrix} \Phi_a \\ \varphi_i \end{vmatrix} \left| \hat{H} \right| \begin{vmatrix} \Phi_b \\ \varphi_j \end{vmatrix} \right\rangle. \quad (14.3.2)$$

Диагональные матричные элементы матрицы (14.3.2) соответствуют энергиям отдельных конфигураций, а недиагональные могут быть интерпретированы как величины, описывающие их взаимодействие. Отметим, что такая интерпретация условна, поскольку сами конфигурации в методе CI, вообще говоря, не имеют какого-либо самостоятельного физического

смысла (см. § 14.2). Собственные значения матрицы (14.3.2) представляют собой энергии возбужденных состояний E :

$$\sum_{jb} H_{ia,jb} C_j^b = E^* C_i^a \quad (i, j - \text{занятые; } a, b - \text{вакантные MO}). \quad (14.3.3)$$

Невозможность описания основного состояния в методе CIS приводит к необходимости расширения набора конфигураций путем включения в разложение CI конфигураций высших кратностей – двукратных, трехкратных и т.д. Так, волновая функция метода, учитывающего однократные и двукратные конфигурации (single+double) CISD, имеет вид:

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = C_0 |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a \left| \begin{matrix} \Phi_a \\ \Phi_i \end{matrix} \right\rangle + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} C_{ij}^{ab} \left| \begin{matrix} \Phi_a \Phi_b \\ \Phi_i \Phi_j \end{matrix} \right\rangle. \quad (14.3.4)$$

В последние годы используются также относительно дорогостоящие методы CI, включающие трехкратные (triple) CISDT и даже четырехкратные (quadruple) CISDTQ возбуждения.

Все указанные методы CI являются вариационными, т.е. коэффициенты разложения (C_0 , C_i^a , C_{ij}^{ab} и т.д.) определяют, исходя из вариационного принципа:

$$E_{\text{CI}} = \frac{\langle \Psi_{\text{CI}} | \hat{H} | \Psi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle} \geq E_{\text{FCI}}. \quad (14.3.5)$$

При этом для основного состояния системы в заданном одноэлектронном базисе получают оценки сверху к точному значению энергии E_{FCI} . Последовательное включение конфигураций высшей кратности вплоть до FCI приводит к систематическому улучшению результатов. Таким образом, для энергии основного состояния можно записать цепочку неравенств:

$$E_{\text{HF}} > E_{\text{CISD}} > E_{\text{CISDT}} > E_{\text{CISDTQ}} > \dots > E_{\text{FCI}}. \quad (14.3.6)$$

Многочастичная теория возмущений (Many Body Perturbation Theory; MBPT). Основные моменты теории возмущений были рассмотрены нами в § 7.2. В настоящем разделе мы опишем применение теорией возмущений в проблеме учета корреляционных эффектов.

Метод MBPT основан на представлении гамильтониана в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (14.3.7)$$

где невозмущенный гамильтониан $H^{(0)}$ обычно выражается через одноэлектронный оператор Фока $f(i)$:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}(i). \quad (14.3.8)$$

Оператор $\hat{f}(i)$, в свою очередь, выражается (см. § 8.3) через одноэлектронный гамильтониан $\hat{h}(i)$ и эффективный кулоновско-обменный оператор $\bar{g}(i)$:

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \bar{g}(i). \quad (14.3.9)$$

Оператор возмущения \hat{V} представляет собой разность между **точным** **двухэлектронным** оператором и приближенным эффективным оператором метода Хартри–Фока, HF (здесь и далее запись в а. е.):

$$\hat{V} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \bar{g}(i). \quad (14.3.10)$$

В методе МВРТ волновую функцию и энергию системы можно представить в виде ряда поправок к хартри-фоковской волновой функции $|0\rangle$ (ср. с 14.2.6):

$$|\Psi_{\text{МВРТ}}\rangle = |0\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + \dots, \quad (14.3.11)$$

$$E_{\text{МВРТ}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots. \quad (14.3.12)$$

Можно показать, что сумма $E^{(0)} + E^{(1)}$ в выражении (14.3.12) соответствует хартри-фоковской энергии. Тогда поправки $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ и выше отражают вклад корреляционных эффектов в энергию $E_{\text{МВРТ}}$.

Первые работы по применению теории возмущений к проблеме электронной корреляции были выполнены Мюллером и Плессетом (Möller–Plesset, MP). В связи с этим в современных программных комплексах и научной литературе эти подходы обозначают MP*n*, где *n* – порядок теории возмущений. Наиболее популярным и относительно простым в вычислительном отношении является учет поправок второго порядка для энергии, MP2. Метод MP2 учитывает до 90% энергии корреляции.

Чтобы получить поправку $|\psi^{(1)}\rangle$, воспользуемся разложением по дважды возбужденным конфигурациям:

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} C_{ij}^{ab} \begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{vmatrix}. \quad (14.3.13)$$

Молекулярные орбитали φ являются собственными функциями оператора Фока. Тогда для дважды возбужденной конфигурации можно записать уравнение:

$$\hat{H}^{(0)} \begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{vmatrix} = (E^{(0)} + \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{vmatrix}, \quad (14.3.14)$$

где ε_i , ε_j , ε_a , ε_b – энергии молекулярных орбиталей (*i*, *j* – занятые МО, *a*, *b* – вакантные МО в конфигурации $|0\rangle$). При этом энергия, соответствующая «нулевому» приближению, равна $E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i$.

Из формулы (7.2.24) непосредственно следует выражение для поправки первого порядка к волновой функции $|\Psi_{\text{МВРТ}}\rangle$:

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \frac{\begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{vmatrix} \hat{V} |0\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} |0\rangle. \quad (14.3.15)$$

Исходя из формулы (7.2.27), можно записать выражение для поправки второго порядка к энергии

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \frac{\langle \Phi_a \Phi_b | \hat{V} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{V} | \Phi_a \Phi_b \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad \text{или} \quad E^{(2)} = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \frac{\left| \langle \Phi_a \Phi_b | \hat{V} | 0 \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (14.3.16)$$

Отметим, что структура формулы (14.3.16) сохраняется и для поправок высшего порядка, т.е. имеет вид:

$$E^{(n)} = \sum_{\substack{i>\dots>j \\ a>\dots>b}} \frac{\langle \Phi_a \dots | \hat{V} | \dots \rangle \dots \langle \dots | \hat{V} | \dots \Phi_b \rangle}{\varepsilon_i + \dots + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \dots - \varepsilon_b}. \quad (14.3.17)$$

При этом в выражениях для поправок к энергии принимают участие конфигурации различной кратности. В (14.3.17) они обозначены как $\left| \begin{array}{c} \dots \\ \dots \end{array} \right\rangle$,

среди них однократные, двукратные, трехкратные и т.д. конфигурации. Большое количество таких конфигураций приводит к значительным вычислительным трудностям при нахождении величин $E^{(3)}$ и, особенно, $E^{(4)}$. В связи с этим используется ряд приближений, ограничивающих набор конфигураций. Так, наряду с точным методом расчета поправок четвертого порядка **MP4**, существует и приближенный вариант — **MP4(SDQ)**. В этом методе учитываются однократно-, двукратно- и четырехкратно-возбужденные конфигурации, но не включаются трехкратные возбуждения. Они существенно увеличивают вычислительные затраты, но, как правило, не дают большого вклада в энергию.

Важной особенностью MBPT в ее строгой формулировке является **размерная экстенсивность энергии**. Это понятие означает, что при распаде системы на не взаимодействующие фрагменты полная энергия должна быть равна сумме энергий составных частей системы. Если предположить, что система AB распадается на две подсистемы A и B , то полная энергия системы как целого E_{AB} равна:

$$E_{AB} = E_A + E_B \quad (14.3.18)$$

В отличие от MBPT, в ограниченном методе конфигурационного взаимодействия (CISD, CISDT и т. д.) элементарное требование размерной экстенсивности не выполняется. На практике это означает, что если в методе CISD провести расчет энергий подсистем A и B отдельно, а затем рассчитать энергию объединенной системы E_{AB} , то она не будет равна сумме энергий отдельных подсистем A и B .

Отметим также, что многочастичная теория возмущений MBPT не является вариационным методом.

Теория связанных кластеров (Coupled Clusters, CC). Теорию связанных кластеров (от английского *cluster* — группа) можно рассматривать как разновидность метода конфигурационного взаимодействия. В методе CC многоэлектронную систему молекулы разбивают на меньшие подсистемы, т.е. на группы (кластеры) электронов. Каждый электрон взаимодействует с кластером других электронов, причем сам он входит в несколько таких

кластеров. Кластер может состоять из одного электрона (одноэлектронный кластер), из электронных пар (двухэлектронный кластер) и т.д.

В методе CC волновая функция строится в виде так называемого **кластерного анзатца** (от немецкого *ansatz* – приближение):

$$|\psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|0\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots\right)|0\rangle, \quad (14.3.19)$$

где $|0\rangle$ представляет собой детерминант (обычно хартри-фоковский), относительно которого с помощью **кластерного оператора** \hat{T} строятся электронные возбуждения. В современных расчетах оператор \hat{T} , как правило, генерирует однократные (single, S) и двукратные (double, D) возбуждения:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (14.3.20)$$

В связи с этим метод называют **методом CCSD**. Оператор \hat{T}_1 , действуя на детерминант $|0\rangle$, порождает суперпозицию однократно возбужденных детерминантов (рис. 14.6):

$$\hat{T}_1|0\rangle = \sum_{i,a} t_i^a \left| \begin{array}{c} \varphi_a \\ \varphi_i \end{array} \right\rangle, \quad (14.3.21)$$

а оператор \hat{T}_2 – суперпозицию двукратно возбужденных детерминантов (рис. 14.7):

$$\hat{T}_2|0\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} \left| \begin{array}{cc} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{array} \right\rangle. \quad (14.3.22)$$

Как и прежде (см. рис. 14.4), в детерминанте $|0\rangle$ индексы i, j нумеруют занятые, a, b – вакантные спин-орбитали. Величины t_i^a и t_{ij}^{ab} называют **кластерными амплитудами**, они определяют вклад детерминантов различной кратности в волновую функцию $|\psi_{CCSD}\rangle$.

С учетом (14.3.19) и (14.3.20) волновая функция метода CCSD записывается в виде:

$$|\psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2}|0\rangle = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots\right)|0\rangle. \quad (14.3.23)$$

Отметим, что функция метода CCSD включает в себя не только однократные и двукратные возбуждения относительно $|0\rangle$, но также конфигурации высшей кратности – трехкратные и четырехкратные, которые формируются за счет нелинейных компонент разложения (14.3.23).

Конфигурации	Компоненты волновой функции
Однократные	$\hat{T}_1 0\rangle$
Двукратные	$\hat{T}_2 0\rangle, \hat{T}_1^2 0\rangle$
Трехкратные	$\hat{T}_1^3 0\rangle, \hat{T}_1\hat{T}_2 0\rangle$
Четырехкратные	$\hat{T}_1^4 0\rangle, \hat{T}_2^2 0\rangle, \hat{T}_1^2\hat{T}_2 0\rangle$

Коэффициенты разложения волновой функции для таких конфигураций записываются как произведение соответствующих кластерных амплитуд. Так, вклад трехкратно возбужденного детерминанта $\begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \varphi_c \\ \varphi_i \varphi_j \varphi_k \end{vmatrix}$

в волновую функцию метода CCSD определяется двумя произведениями $t_i^a t_j^b t_k^c$ и $t_i^a t_{jk}^{bc}$, которые содержат также все возможные перестановки индексов между амплитудами различной кратности возбуждения. Таким образом, в методе CCSD достигается эффективный учет конфигураций высшей кратности. При этом в процессе решения уравнения Шредингера вычисляют амплитуды только при однократно- и двукратно-возбужденных конфигурациях.

Отсюда следует принципиальное отличие метода CI от метода CC. Оно заключается том, что в методе CI вклад трехкратно-возбужденной конфигурации $\begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \varphi_c \\ \varphi_i \varphi_j \varphi_k \end{vmatrix}$ в волновую функцию $|\psi_{\text{CISDT}}\rangle$ определяется одним свободно варьируемым коэффициентом c_{ijk}^{abc} , а не записывается как произведение кластерных амплитуд низшей кратности $t_i^a t_j^b t_k^c$ и $t_i^a t_{jk}^{bc}$.

Величины кластерных амплитуд находят при решении уравнения Шредингера

$$\hat{H}|\psi_{\text{CCSD}}\rangle = E_{\text{CCSD}}|\psi_{\text{CCSD}}\rangle \quad (14.3.24)$$

путем проектирования на соответствующие детерминанты. Проекция на детерминант $\langle 0|$ позволяет вычислить энергию системы:

$$\langle 0|\hat{H} - E_{\text{CCSD}}|\psi_{\text{CCSD}}\rangle = 0. \quad (14.3.25)$$

А проекции на электронно-возбужденные детерминанты

$$\left\langle \begin{vmatrix} \varphi_a \\ \varphi_i \end{vmatrix} \right| \hat{H} - E_{\text{CCSD}}|\psi_{\text{CCSD}}\rangle = 0 \quad (14.3.26)$$

и

$$\left\langle \begin{vmatrix} \varphi_a \varphi_b \\ \varphi_i \varphi_j \end{vmatrix} \right| \hat{H} - E_{\text{CCSD}}|\psi_{\text{CCSD}}\rangle = 0 \quad (14.3.27)$$

позволяют вычислить амплитуды t_i^a и t_{ij}^{ab} соответственно.

Важным достоинством теории связанных кластеров, в частности метода CCSD, является то, что она удовлетворяет требованию размерной экстенсивности (14.3.18). Доказательство этого достаточно просто. Для системы, которая распалась на две подсистемы A и B , гамильтониан можно представить в виде суммы компонент:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B, \quad (14.3.28)$$

каждая из которых действует на «свои» переменные. Тогда экспоненциальный оператор метода CCSD имеет представление в виде:

$$e^{\hat{T}} = e^{\hat{T}^{(A)}} e^{\hat{T}^{(B)}}. \quad (14.3.29)$$

При этом оператор $\hat{T}(A)$ формирует электронные возбуждения в подсистеме A :

$$\hat{T}(A) = \hat{T}_1(A) + \hat{T}_2(A), \quad (14.3.30)$$

в то время как оператор $\hat{T}(B)$ — электронные возбуждения в подсистеме B :

$$\hat{T}(B) = \hat{T}_1(B) + \hat{T}_2(B). \quad (14.3.31)$$

Уравнение Шредингера в таком случае имеет вид:

$$e^{\hat{T}(B)}(\hat{H}_A e^{\hat{T}(A)})|0\rangle + e^{\hat{T}(A)}(\hat{H}_B e^{\hat{T}(B)})|0\rangle = E_{AB} e^{\hat{T}(B)} e^{\hat{T}(A)}|0\rangle. \quad (14.3.32)$$

Умножая левую и правую части (14.3.30) на $\langle 0|e^{-\hat{T}(A)}e^{-\hat{T}(B)}$, получаем выражение для полной энергии системы E_{AB} в виде суммы энергий подсистем в соответствии с (14.3.18).

Отметим в заключении, как и теория возмущений, метод СС не является вариационным.

Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). *Один из создателей теории DFT В. Кон в своей нобелевской лекции (премию он получил совместно с Дж. Поплом в 1998 году) сказал: «Многоэлектронная волновая функция для системы N электронов не является легитимной научной концепцией, когда $N > 1000$ ».*

Смысл этого замечания заключается в том, что «достаточно точное» описание очень больших многоэлектронных систем является недостижимым с практической точки зрения. Для очень больших систем требуется учет такого количества электронно-возбужденных детерминантов, что никакие компьютеры не смогут справиться с соответствующим объемом вычислений. Вычислительные затраты на решение вариационной задачи

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} \quad (14.3.33)$$

растут экспоненциально с увеличением числа электронов. В связи с этим многие химики-теоретики стали развивать в своих работах концепцию DFT, которая основана на расчете не волновой функции, а электронной плотности. Преимущество такого подхода в том, что электронная плотность зависит от трех переменных. В методе DFT время расчета пропорционально $\sim M^3$, а в методе FCI $\sim M!$, где M — число базисных атомных функций.

Напомним, что электронная плотность (4.1.3) в определенной точке пространства выражается через квадрат волновой функции $\rho(r) = |\Psi(r)|^2 = |\Psi(r)|^2$, где r — радиус-вектор электрона. В случае многоэлектронной системы волновая функция $\Psi(1, 2, \dots, N)$ зависит от радиус-векторов всех N электронов, $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$. При этом такая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки пары частиц (см. § 8.2):

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (14.3.34)$$

Вычисленная с функцией (14.3.34) электронная плотность ρ_N (123... N) описывает одновременное нахождение электронов в различных точках пространства. С многоэлектронной волновой функцией (14.3.34) можно вычислить также **одноэлектронную плотность**, которая определяется как

$$\rho(r) = \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1, 2, \dots, N) dr_2 dr_3 \dots dr_N, \quad (14.3.35)$$

где интегрирование проводят по координатам $N - 1$ электронов (dr_2, dr_3, \dots, dr_N). При этом, поскольку электроны не различимы, не имеет значения, по каким именно частицам идет интегрирование.

Метод DFT основан на **теореме Хоэнберга–Кона**, согласно которой энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов определяется внешним потенциалом $V(r)$, создаваемым атомными ядрами, и является функцией электронной плотности $\rho(r)$. При этом для плотности $\rho(r)$ предполагается нормировка на число электронов:

$$\int \rho(r) dr = N. \quad (14.3.36)$$

Таким образом, в качестве аналога вариационного выражения (14.3.33) в соответствии с теоремой Хоэнберга–Кона имеем:

$$E = \min_{\rho} E_V[\rho], \quad (14.3.37)$$

где $E_V[\rho]$ – функция или, точнее говоря, *функционал* (функция от функции), который ставит в соответствие энергию системы и электронную плотность [в квадратных скобках указана зависимость энергии E_V от функции $\rho(r)$]. В самом общем виде этот функционал имеет вид:

$$E_V[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (14.3.38)$$

где $V(r) = -\sum_R \frac{Z_R}{|r - R|}$ – так называемый «внешний» потенциал атомных

ядер. Первый член в выражении (14.3.38) определяет электростатическое взаимодействие электронов с ядрами, находящимися в определенной геометрической конфигурации. Второй член – кулоновское отталкивание электронов. Третий член $T[\rho]$, детальное выражение для которого зависит от способа представления $\rho(r)$, описывает кинетическую энергию многоэлектронной системы. Последняя величина $E_{xc}[\rho]$ – так называемый *обменно-корреляционный член*, который отвечает за эффекты электронной корреляции и эффекты, связанные с требованием антисимметрии волновой функции (14.3.34).

Практическая реализация теории DFT осуществляется в рамках **метода Кона–Шема**. В этом методе структура матрицы плотности определяется аналогично теории Хартри–Фока. В методе Кона–Шема вводится понятие *фиктивных независимых электронов*, поведение которых описывается набором одноэлектронных функций $\varphi_i(r)$. Эти функции определяют электронные плотности системы *взаимодействующих электронов*:

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (14.3.39)$$

С учетом одноэлектронных функций $\varphi_i(r)$ детальное выражение для кинетической энергии $T[\rho]$ может быть записано так:

$$T[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (14.3.40)$$

Учитывая (14.3.38) – (14.3.40), **уравнение Кона–Шема** можно записать в форме, аналогичной уравнению Хартри–Фока (8.3.42):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (14.3.41)$$

где $V_{xc}(r)$ – обменно-корреляционный потенциал, определяющий соответствующую компоненту энергии E_{xc} , для которой можно записать формальное выражение:

$$E_{xc}[\rho] = \int V_{xc} \rho(r) dr. \quad (14.3.42)$$

Величины ε_i в (14.3.41) – собственные значения, которые соответствуют одноэлектронным функциям φ_i , определяющим одночастичную электронную плотность в (14.3.39). Следует подчеркнуть, что уравнение (14.3.41) является *формально точным*, в отличие от уравнения Хартри–Фока. Точное решение этого уравнения, однако, не достижимо, поскольку не известен точный вид обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}(r)$.

Решить уравнение Кона–Шема (14.3.41) можно, если ввести соответствующие приближения для потенциала $V_{xc}(r)$. Основным таким приближением является **приближение локальной плотности** (Local Density Approximation, LDA). В этом случае вводится обменно-корреляционная энергия одного электрона в данной точке пространства, которая, в свою очередь, зависит от плотности электронов в этой же точке: $\varepsilon_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$. Тогда для полной обменно-корреляционной энергии в приближении LDA можно записать формальное выражение:

$$E_{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(r) dr. \quad (14.3.43)$$

Чтобы найти явное выражение для энергии $\varepsilon_{xc}(r)$, используют различные физические модели, например модель однородного электронного газа (один из первых таких методов – X_{α}). Наибольшие успехи теории DFT в последнее время связаны с введением так называемого **обобщенного градиентного приближения** (Generalized Gradient Approximation, GGA). В этом случае обменно-корреляционная энергия электрона зависит не только от локальной электронной плотности в данной точке $\rho(r)$, но и от соответствующего градиента $\nabla\rho(r)$:

$$E_{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr. \quad (14.3.44)$$

Имеются также смешанные (гибридные) схемы, в которых обменно-корреляционная энергия имеет вид:

$$E_{hyb}[\rho] = \alpha E_{LDA} + (1 - \alpha) E_{GGA}, \quad (14.3.45)$$

величина α – подгоночный параметр.

Среди наиболее популярных обменно-корреляционных потенциалов методы GGA:

- BLYP (авторы: Becke, Lee, Yang, Parr – Бек, Ли, Янг, Парр);
- P86 (Perdue – Пэрдью);
- P96 (Becke).

Эффективные гибридные потенциалы используются в методах:

- B3LYP (трехпараметрический метод Becke, Lee, Yang, Parr);
- B3P86 (Becke, Perdue).

Метод DFT зарекомендовал себя как эффективный подход к описанию молекулярных систем. Типичная ошибка энергии связи составляет 0,2–0,3 эВ. В табл. 14.4 приведены величины абсолютных ошибок (Δ_{abs}) для теплот образования молекул по сравнению с экспериментальными величинами, а также Δ_+ – максимальное отклонение, превышающее эксперимент, и Δ_- – максимальное отклонение, недооценивающее экспериментальную величину. Очевидно, что метод B3LYP характеризуется значительной точностью в сравнении с другими методиками.

Таблица 14.4

**Ошибки в расчете теплоты образования молекул
в различных квантово-химических подходах
(выборка 148 молекул, кДж/моль)**

Метод	Δ_{abs}	Δ_+	Δ_-
LDA	381,4	956,9	–
BLYP	29,7	118,8	-103,8
B3P86	84,5	207,9	-26,3
B3LYP	13,01	34,3	-84,1
MNDO	39,0	115,5	488,3
AM1	32,7	177,8	-243,5
PM3	29,3	96,6	-134,7

Многоконfigurационный метод самосогласованного поля (Manyconfigurational Selfconsistent Field Method, MCSCF) занимает в неэмпирической квантовой химии особое место. Чтобы уяснить возможности метода, сравним результаты расчета молекулы Li_2 , полученные в рамках двух подходов – Хартри–Фока (HF) и MCSCF. В расчетах использован стандартный базис 6-31G (см. § 14.10). На рис. 14.7 представлена диаграмма энергетических уровней МО для молекулы Li_2 при двух межъядерных расстояниях, $R_e = 5,05$ а. е. и $R = 10,10$ а. е. (расчет HF). При равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 5,05$ а. е. существует определенное разделение МО по энергиям. Нижние орбитали $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ являются линейными комбинациями глубоких (остовных) орбиталей $1s$. Они не дают значитель-

ных вкладов в формирование σ -связи. Очевидно, что химическое связывание осуществляется за счет связывающей орбитали $2\sigma_g$. Нижняя вакантная орбиталь $2\sigma_u$ является разрыхляющей.

При увеличении межъядерного расстояния (растяжение химической связи) ($R = 2R_e$) наиболее значительные изменения в энергии происходят с орбиталями $2\sigma_g$ и $2\sigma_u$ (рис. 14.8). Они сближаются, и в пределе при $R \rightarrow \infty$ приобретают одинаковую энергию (вырождение). Ясно, что эти две орбитали являются наиболее важными при расчете энергии диссоциации молекулы Li_2 . Однако в методе HF электронами заселяется лишь орбиталь $2\sigma_g$, в то время как орбиталь $2\sigma_u$ остается вакантной при любых межъядерных расстояниях.

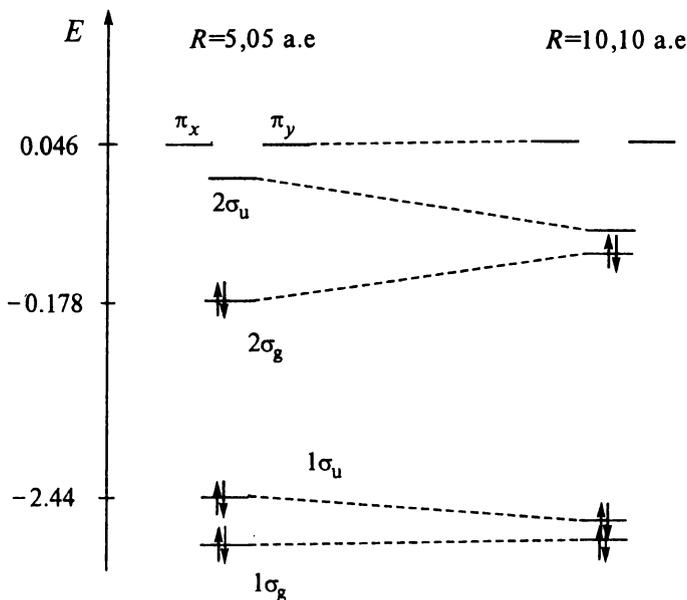


Рис. 14.8. Энергетическая диаграмма МО для молекулы Li_2 при двух межъядерных расстояниях:
 $R_e = 5,05$ а. е. и $R = 10,10$ а. е.

Значение вакантной орбитали $2\sigma_u$ в проблеме описания диссоциации молекулы Li_2 можно понять, если проанализировать результаты расчета в рамках метода FCI. В этом методе учитываются все возможные способы распределения электронов по молекулярным орбиталям. Волновая функция FCI при $R_e = 5,05$ а. е. имеет следующую структуру:

$$|\Psi_{FCI}(R = R_e)\rangle = 0,959|0\rangle - 0,102 \left| \begin{matrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{matrix} \right\rangle - 0,135 \left\{ \left| \begin{matrix} \pi_x \pi_x \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} \pi_y \pi_y \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{matrix} \right\rangle \right\} + \dots \quad (14.3.46)$$

где $|0\rangle$ – слейтеровский детерминант, соответствующий хартри-фоковскому состоянию системы. Его вклад при равновесном межъядерном рас-

стоянии $R_e = 5,05$ а. е. наиболее значителен и составляет 0,959. Вклад двукратно возбужденной конфигурации $\left| \begin{smallmatrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle$, в которой пара электронов переносится с орбитали $2\sigma_g$ на орбиталь $2\sigma_u$, относительно невелик, он составляет $-0,102$. Таким образом, хартри-фоковское описание молекулы Li_2 оказывается качественно верным при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 5,05$ а. е.

При увеличении межъядерного расстояния в два раза ($R = 2R_e$) структура волновой функции изменяется:

$$|\Psi_{FCI}(R = 2R_e)\rangle = 0,809|0\rangle - 0,516 \left| \begin{smallmatrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle - 0,044 \left\{ \left| \begin{smallmatrix} \pi_x \pi_x \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} \pi_y \pi_y \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle \right\} + \dots \quad (14.3.47)$$

Теперь вклады хартри-фоковского детерминанта $|0\rangle$ и двукратно возбужденной конфигурации $\left| \begin{smallmatrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle$ оказываются сопоставимыми. А при разведении атомов на бесконечность ($R \rightarrow \infty$) вклады этих конфигураций становятся равными:

$$|\Psi_{FCI}(R \rightarrow \infty)\rangle \approx 0,707|0\rangle - 0,707 \left| \begin{smallmatrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \dots \quad (14.3.48)$$

Таким образом, принципиальный недостаток метода HF проявляется при увеличении межъядерного расстояния. При $R \rightarrow \infty$ точная волновая функция должна включать два детерминанта, с близкими или равными вкладами, в то время как метод HF учитывает только один детерминант. Это обстоятельство приводит к тому, что кривая диссоциации, полученная в методе HF, имеет *качественно неверное* поведение при $R \rightarrow \infty$ (рис. 14.9). Важно подчеркнуть, что в области равновесной геометрии метод HF *качественно верно* передает форму энергетической кривой молекулы Li_2 (ср. с рис. 9.7).

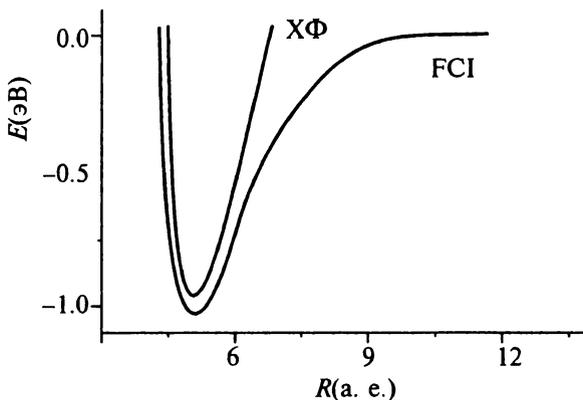


Рис. 14.9. Кривая диссоциации молекулы Li_2 в методах HF и FCI

Напомним, что эффекты электронной корреляции связаны с выходом за рамки однодетерминантного приближения. Таким образом, включение большого числа детерминантов (из некоторого набора) ведет к эффективному учету корреляционных эффектов. Однако, как это видно из рассмотренного примера, не все электронно-возбужденные детерминанты играют равно важную роль в решении проблемы. В связи с этим существует полезная **систематика корреляционных эффектов**.

- *Динамические корреляции* осуществляются суперпозициями большого количества детерминантов, каждый из которых вносит относительно малые вклады в энергию корреляции. А поскольку таких детерминантов обычно очень много, результирующий эффект за счет всех возбуждений может быть велик.
- *Нединамические корреляции* формируются небольшим числом электронно-возбужденных детерминантов. Однако вклад каждого из них значителен. Именно корректный учет нединамических корреляций (включение некоторого ограниченного числа детерминантов) гарантирует качественно верное решение задачи.

Следовательно, чтобы верно описать процесс диссоциации молекулы Li_2 , необходимо построить волновую функцию с учетом двух (как минимум) детерминантов. Обобщенный метод самосогласованного поля, в котором волновая функция формируется как суперпозиция некоторого ограниченного числа детерминантов, называют **многоконфигурационным методом, MCSCF**. Волновая функция такого метода имеет вид:

$$|\Psi_{\text{MCSCF}}\rangle = \sum_k A_k |\Phi_k\rangle, \quad (14.3.49)$$

где $|\Phi_k\rangle$ – электронно-возбужденные детерминанты, а A_k – коэффициенты, определяющие их вклады в полную волновую функцию. При этом, в отличие от метода конфигурационного взаимодействия, молекулярные орбитали в методе MCSCF находят одновременно с A_k . Как известно, каждая орбиталь записывается в виде разложения:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (14.3.50)$$

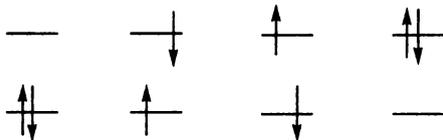
Следовательно, полная электронная энергия системы является функцией и коэффициентов A_k и коэффициентов $C_{\mu i}$, $E_{\text{MCSCF}} = E_{\text{MCSCF}}(A_k, C_{\mu i})$.

Одним из наиболее распространенных вариантов метода MCSCF является метод в полном активном пространстве (**Complete Active Space Self Consistent Field, CASSCF**). Основная идея метода заключается в разделении орбитального набора (рис. 14.10). При этом наиболее важные МО (как связывающие, так и разрыхляющие) входят в набор *активных орбиталей*. Распределение электронов среди активных орбиталей образует набор наиболее важных конфигураций, которые необходимы для качественно верного описания задачи. Занятые орбитали, которые оказываются заселенными во всех конфигурациях, называют *неактивными* основными МО. Орбитали, которые остаются вакантными во всех конфигурациях, называют *внешними неактивными орбиталями*.



Рис. 14.10. Разделение МО в теории CASSCF

В простейшем случае пространство активных орбиталей включает две орбитали, на которых распределены два электрона. Такой вариант метода обозначают CASSCF(2,2). Полный набор конфигураций метода CASSCF(2,2) может быть изображен в виде:



Непосредственный CASSCF(2,2) расчет молекулы Li_2 дает следующую волновую функцию (при равновесном межъядерном расстоянии):

$$|\Psi_{\text{CASSCF}(2,2)}(R = R_e)\rangle = 0,976|0\rangle - 0,224 \left| \begin{matrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{matrix} \right\rangle, \quad (14.3.51)$$

что качественно верно описывает точную FCI волновую функцию. При увеличении межъядерного расстояния CASSCF(2,2) волновая функция приобретает вид, качественно сходный с (14.3.47):

$$|\Psi_{\text{CASSCF}(2,2)}(R = 2R_e)\rangle = 0,806|0\rangle - 0,591 \left| \begin{matrix} 2\sigma_u 2\sigma_u \\ 2\sigma_g 2\sigma_g \end{matrix} \right\rangle. \quad (14.3.52)$$

Эффективность различных методик, приближенно учитывающих корреляцию электронов, может быть продемонстрирована с помощью множества примеров. (Каждый заинтересованный исследователь может проделать это, используя различные доступные программные комплексы, например Gaussian, GAMESS.) В табл. 14.5 приведены результаты расчета гармонических частот колебаний для молекулы озона O_3 . В скобках указаны отклонения расчетных величин от соответствующих экспериментальных.

Очевидно, наилучшие результаты (и относительная устойчивость ошибки) достигаются в методе DFT (BLYP).

Таблица 14.5

Частоты колебаний молекулы O_3 (в cm^{-1})

Метод	ω_1	ω_2	ω_3
HF	1537 (402)	1418 (329)	867 (151)
MP2	1166 (31)	2241 (1152)	743 (27)
MP4	1106 (29)	1592 (503)	695 (21)
CCSD	1278 (143)	1267 (178)	762 (46)
CISD	1407 (272)	1535 (466)	816 (100)
CASSCF(2,2)	1189 (54)	1497 (408)	799 (83)
BLYP	1130 (5)	980 (109)	683 (33)
B3LYP	1252 (117)	1194 (105)	746 (30)
Эксперимент	1135	1089	716

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО РАСЧЕТА

Проведите квантово-химические расчеты молекул доступными для вас методами и выполните следующие задания.

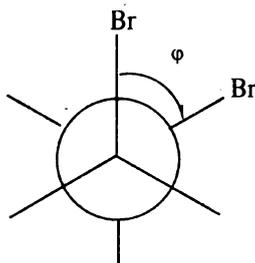
- Сравните энергии высшей занятой и нижней свободной МО и предскажите, какие из следующих систем будут сильными акцепторами электронов:



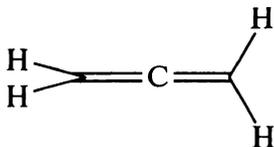
- На основании значений заселенностей орбиталей атомов бора и алюминия $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ объясните, почему следующие молекулы являются сильными акцепторами электронов:



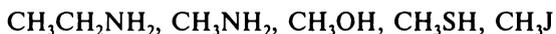
- Постройте график потенциальной функции $E(\varphi)$ (зависимость энергии от торсионного угла) в молекуле 1,2-дибромэтана:



- Изучите зависимость полной энергии молекулы гидразина N_2H_4 от угла внутреннего вращения и предскажите для нее наиболее устойчивую конфигурацию. Согласуется ли полученный результат с Гош-правилом?
- Постройте потенциальную кривую, описывающую вращение концевой группы CH_2 , в молекуле аллена (C_3H_4 , группа симметрии D_{2d}).

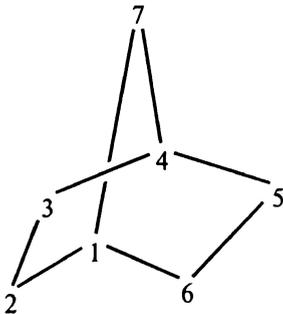


- Получите разложение высшей занятой МО радикала NO_2 и сравните значения орбитальных коэффициентов. Предскажите, по какому атому радикала NO_2 (азот или кислород) присоединяются радикалы R. Какие продукты при этом образуются?
- Сравните длину волны электронных спектров поглощения в соединениях



с длиной волны соответствующих насыщенных соединений без гетероатомов.

- Сравните геометрию исходных молекул NH_3 и BF_3 с геометрией молекулярного комплекса $NH_3 \cdot BF_3$. Вычислите величину переноса заряда от атома азота к молекуле BF_3 . Какая часть заряда локализована на атомах бора и фтора?
- Вычислите длины связей и валентные углы для молекулы норборнана (C_7H_{12})



Полученные данные сравните с соответствующими экспериментальными величинами (длины связей в \AA и углы в град.). Какие методы и какие базисы лучше описывают экспериментальные данные?

Координата	Эксперимент
$C_1 - C_2$	1,56
$C_2 - C_3$	1,55
$C_1 - C_7$	1,56

C–H	1,13
C ₁ –C ₂ –C ₃	104,2
C ₃ –C ₄ –C ₅	103,5
H–C ₇ –H	108,0
H–C ₂ –H	108,0
C ₁ –C ₇ –C ₄	96,0
C ₂ –C ₁ –C ₄ –C ₅	113,1

10. Предположите, что молекула метана является плоской. Сравните ее электронную структуру с электронной структурой тетраэдрической формы. Будут ли отличаться их химические свойства?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
2. *Грибов Л. А., Муштакова С. П.* Квантовая химия. М.: Гардарика, 1999.
3. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 519 с.
4. *Жоголев Д. А.* Использование гауссовых функций в квантовохимических расчетах молекул. Физика молекул, 1975. Вып. 1. С. 27–46.
5. *Грибов Л. А.* Полуэмпирика или *ab initio* – антагонизм или дополнительность? // Журн. физ. химии. – 2006. – Том 79, № 4. – С. 688–692.
6. *Чувылкин Н. Д., Смоленский Е. А., Зефирова Н. С.* Квантово-химические методы построения волновых функций многоэлектронных систем, альтернативные приближению Хартри–Фока // Успехи химии. – 2005. – Том 74. – №11. – С. 1118–1131.
7. *Encyclopedia of Computational Chemistry.* Vol. 1–5. (Eds P. V. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schlaefel III, P. R. Schreiner). Wiley, Chichester, 1998.
8. *Young D. C.* Computational Chemistry, Wiley Interscience. New York, 2001. 370 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Скорость света в вакууме (c, c_0)	$2,997\ 924\ 58 \cdot 10^8$ м/с
Заряд электрона (E)	$-1,602\ 176\ 53(14) \cdot 10^{-19}$ Кл
Число Фарадея (F)	$96\ 485,3383(83)$ Кл/моль
Постоянная Больцмана (k)	$1,380\ 650\ 5(24) \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Газовая постоянная (R)	$8,314\ 472(15)$ Дж/(К · моль)
Постоянная Планка (h)	$6,626\ 0693(11) \cdot 10^{-34}$ Дж · с
	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054\ 571\ 68(18) \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Авогадро (N_A, L)	$6,022\ 1415(10) \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Единица атомной массы (U)	$1\ u = m_u$
	$m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 10^{-3}$ кг · моль ⁻¹ / N_A
	$1,660\ 538\ 86(28) \cdot 10^{-27}$ кг
Масса электрона (m_e)	$9,109\ 3826(16) \cdot 10^{-31}$ кг $5,485\ 799\ 0945(24) \cdot 10^{-4}$ u
Масса протона (m_p)	$1,672\ 621\ 71(29) \cdot 10^{-27}$ кг $1,007\ 276\ 466\ 88(13)$ u
Масса нейтрона (m_n)	$1,674\ 927\ 28(29) \cdot 10^{-27}$ кг $1,008\ 664\ 915\ 60(55)$ u
Магнетон Бора $\left(\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \right)$	$927,400\ 949(80) \cdot 10^{-26}$ Дж/Т
Ядерный магнетон $\left(\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \right)$	$5,050\ 783\ 43(43) \cdot 10^{-27}$ Дж/Т
Радиус Бора (a_0)	$0,529\ 177\ 2108(18) \cdot 10^{-10}$ м
Постоянная Ридберга (R_∞^{-1})	$10\ 973\ 731,568\ 525(73)$ м ⁻¹
Энергия Хартри (E_h)	$4,359\ 744\ 17(75) \cdot 10^{-18}$ Дж $27,211\ 3845(23)$ эВ
g -фактор электрона (g_e)	$-2,002\ 319\ 3043719(75)$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ

(Соотношения между физическими величинами)

$$E = mc^2 = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = kT$$

$$1 \text{ Дж} = 1,112650056 \cdot 10^{-17} \text{ кг} = 5,03411762(39) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-1} = \\ = 1,50919050(12) \cdot 10^{33} \text{ с}^{-1} = 6,24150974(24) \cdot 10^{18} \text{ эВ} = 2,29371276(18) \cdot 10^{17} E_h$$

$$1 \text{ м}^{-1} = 1,98644544(16) \cdot 10^{-25} \text{ Дж} = 2,21021863(17) \cdot 10^{-42} \text{ кг} = \\ = 299792458 \text{ с}^{-1} = 1,239841857(49) \cdot 10^{-6} \text{ эВ} = 4,556335252750(35) \cdot 10^{-8} E_h$$

$$1 \text{ с}^{-1} = 6,62606876(52) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} = 7,37249578(58) \cdot 10^{-51} \text{ кг} = \\ = 3,335640952 \cdot 10^{-9} \text{ м}^{-1} = 4,13566727(16) \cdot 10^{-15} \text{ эВ} = 1,519829846003(12) \cdot 10^{-16} E_h$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602176462(63) \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,782661731(70) \cdot 10^{-36} \text{ кг} = \\ = 8,06554477(32) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1} = 2,417989491(95) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 3,67493260(14) \cdot 10^{-2} E_h$$

$$1 E_h = 4,35974381(34) \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 4,85086919(38) \cdot 10^{-35} \text{ кг} = \\ = 2,194746313710(17) \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} = \\ = 6,579683920735(50) \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 27,2113834(11) \text{ эВ}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mohr P. J., Taylor B. N. CODATA Values of the Fundamental Constants 2002. Rev. Mod. Phys., Vol. 77, № 1, 2005.*

Учебное издание
ИВАНОВ Владимир Венедиктович
СЛЕТА Людмила Алексеевна
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Главный редактор *Н. Е. Фомина*
Ответственный за выпуск *А. Ю. Хорошевский*
Художественный редактор *Б. Ф. Бублик*
Технический редактор *А. С. Таран*
Компьютерная верстка: *С. И. Удалов*
Корректор *Л. И. Вакуленко*

Подписано в печать 27.08.07. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Тип Таймс. Печать офсетная
Усл. печ. л. 28,33. Усл. кр.-отг. 29,45. Уч.-изд. л. 31,74.
Тираж 1500 экз. Заказ № *111 - 9*

ТОВ «Видавництво Фоліо»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 502 від 21.06.2001

ТОВ «Фоліо»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 683 від 21.11.2001
61057, Харків, вул. Донець-Захаржевського, 6/8

Електронна адреса:
www.folio.com.ua
E-mail: realization@folio.com.ua
Інтернет-магазин:
www.bookpost.com.ua
Надруковано з готових позитивів
у ТОВ «Видавництво Фоліо»,
61057, м. Харків, вул. Донець-Захаржевського, 6/8
Свідоцтво про реєстрацію
ДК № 502 від 21.06.2001

Иванов В.В., Слета Л.А.

И20 Квантовая химия / Худож.-оформитель Л.Д. Киркач-Осипова. — Харьков: Фолио, 2007. — 443 с.

ISBN 978-966-03-3957-6.

Квантовая химия решает принципиальные для химика вопросы — почему образуется химическая связь, почему атомы соединяются в молекулы определенного состава, почему существует многообразие форм химических соединений, почему различаются их свойства и реакционная способность. Предлагаемое учебное пособие написано авторами, которые на протяжении многих лет преподают дисциплину «Квантовая механика и квантовая химия» в Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина.

Пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, а также для студентов-дипломников и аспирантов, использующих в своей работе квантово-химические методы исследования. Его можно также рекомендовать студентам и аспирантам, специализирующимся в области биохимии, медицинской химии, молекулярной биофизики.

ББК 24.5

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантовая химия решает принципиальные для химика вопросы — почему образуется химическая связь, почему атомы соединяются в молекулы определенного состава, почему существует многообразие форм химических соединений, почему различаются их свойства и реакционная способность. Предлагаемое учебное пособие написано авторами, которые на протяжении многих лет преподают дисциплину «Квантовая механика и квантовая химия» в Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина. Пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, а также для студентов-дипломников и аспирантов, использующих в своей работе квантово-химические методы исследования. Его можно также рекомендовать студентам и аспирантам, специализирующимся в области биохимии, медицинской химии, молекулярной биофизики.

ISBN 978-966-03-3957-6



9 789660 339576

