

Введение.

Долгие годы в химии используется правило оболочечной электронной структуры атомов, в котором для каждого электрона определены три квантовых числа, значения которых задаются положением атома в периодической системе. Обычно, в общем курсе химии квантовые числа и правила построения электронных оболочек, также как атомные и молекулярные орбитали, вводятся эмпирически. Язык квантовой механики не слишком распространен среди химиков, хотя с ее помощью в настоящее время интерпретируются по существу большинство современных экспериментальных измерений. Кроме того, наличие достаточно дешевых мощных вычислительных машин (компьютеров) дает возможность с помощью квантовой механики рассчитывать многие физико-химические свойства как отдельных атомов и молекул, так и их совокупностей. Использование квантовой механики для решения химических проблем породило новый раздел химии, который стали называть «Квантовой химией». Анализ результатов точных квантовомеханических расчетов свойств молекул привел к пересмотру основных концепций, принятых в химии для объяснения возникновения химических связей. В ряде случаев трудно дать однозначное определение типа химической связи в молекуле, используя такие понятия как ковалентная, ионная или донорно-акцепторная связь. По этому поводу можно привести высказывание нобелевского лауреата, создателя теории молекулярных орбиталей Р. Малликена: «The more accurate the calculation become the more the concepts tend to vanish in to thin air».

Данное пособие посвящено основам квантовой химии и трактовке строения атомов, молекул и вещества в свете ее достижений. Структура изложения следующая. В первой главе кратко вводятся основные положения квантовой механики. Далее рассматриваются простейшие модельные задачи, которые позволяют перейти к решению химически важных проблем, а также понять, как решения уравнения Шредингера, т. е. волновые функции и соответствующие им собственные значения, связаны с экспериментально измеряемыми величинами. Последующее изложение включает рассмотрение основных методов квантовой химии и их использование для изучения структуры молекул. В последних разделах кратко обсуждается межмолекулярное взаимодействие и строение жидких и твердых тел.

Пособие рассчитано на студентов педагогических университетов, обучающихся по специальности учитель химии № 032300.

§ 1. Классическая теория химического строения.

Химия изучает вещества и их превращения. Вещества являются макроскопическими объектами, которые представляют собой газы, жидкости и твердые тела. Под термином «строение вещества» обычно понимают совокупность понятий о микроскопических частицах и их взаимодействиях, которые определяют свойства вещества. Понятие о строении вещества весьма существенно меняется в процессе развития науки. На каждом этапе истории естествознания оно суммирует конкретные знания о природе вещей, которые складываются в процессе их изучения. Представления о строении веществ, сложившиеся в Греции III века до нашей эры, представлены в поэме Лукреция «О природе вещей» [1]. По существу, предложенное в этой поэме понятие о том, что их свойства определяются составом или семенами вещей (материей), а также их взаимодействием, сохраняется до наших дней. При этом уже в это время частицы, образующие вещества, подразделяются на различные типы – круглые и более мелкие и, например, изменение с течением времени запаха веществ без изменения веса объясняется улетучиванием очень маленьких составных частей:

«Вдруг улетучится весь аромат благовонного масла,
Или же как-нибудь вкус из чего-либо весь удалится,
Нам не заметить на глаз уменьшения этих предметов,
Да и по весу они остаются нисколько не меньше.
Странного нет ничего, ибо множество семечек мелких
В целом составе вещей образуют и запах и цвет их.»

К середине XIX века в естествознании господствует гипотеза, что вещества состоят из атомов и молекул (химических частиц). На ее основе появляется классическая теория химического строения, сформулированная А. М. Бутлеровым [2] и другими учеными. Эта теория базируется на следующих постулатах [3]:

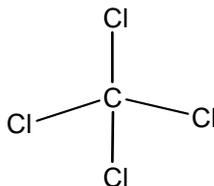
I. Вещества состоят из химических частиц. Под химической частицей подразумевается атом или совокупность атомов, которая может существовать как единое целое. Атом в этом постулате нужно рассматривать как «эффективный атом», ибо его свойства будут, вообще говоря, разные для разных молекул.

II. Коллективное взаимодействие атомов в химической частице (молекуле) приближенно можно описать как совокупность парных взаимодействий. Если в молекуле содержится K атомов, то коллективное взаимодействие представляет собой сумму $\frac{K(K-1)}{2} = C_K^2$ парных взаимодействий.

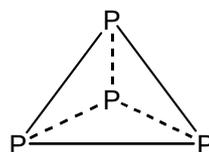
Например, в молекуле CCl_4 имеется 10 парных взаимодействий, из них 4 – взаимодействия $\text{C} - \text{Cl}$ и 6 - $\text{Cl} - \text{Cl}$ взаимодействия.

III. Все парные взаимодействия можно разделить на главные (сильные) взаимодействия, которые называют химическими связями и «слабые» взаимодействия непосредственно несвязанных атомов.

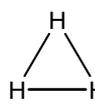
Вопрос о том, какие попарные взаимодействия следует считать главными, а какие дополнительными, является одним из самых сложных. В CCl_4 выделяют только 4 главных взаимодействия:



а в P_4 все парные взаимодействия ($C_4^2 = 6$) считаются главными.



Другой пример: линейная молекула $\text{H} - \text{H} - \text{H}$ (2 главных взаимодействия) и циклическая



$\text{H} - \text{H} - \text{H}$ (три главных взаимодействия). Главные взаимодействия в структурных формулах изображаются черточками: —, =, ≡.

IV. Главные взаимодействия или химические связи между двумя атомами могут быть классифицированы. Например, для связи $\text{C} \leftrightarrow \text{N}$ можно ввести три типа, существенно отличающихся по своим характеристикам (r , ΔE , ...): $\text{C} - \text{N}$; $\text{C} = \text{N}$; и $\text{C} \equiv \text{N}$. Для установления различий между отдельными возможными типами связей вводится понятие о валентности или единице сродства, а также понятие о кратности связи. Значение числа единиц сродства (валентности), которое нужно приписать атому в молекуле, теоретически установить невозможно. Валентность подбирается эмпирически, методом проб и ошибок на основе анализа огромного экспериментального материала.

Дополнительные постулаты.

V. Каждая химическая связь осуществляется любым атомом в любой частице (молекуле, ионе) целым числом единиц сродства, т.е. валентность – целое число.

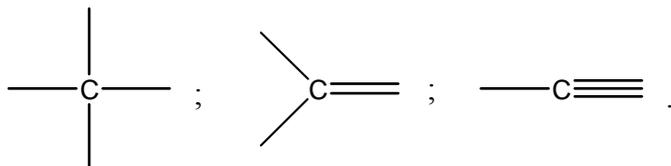
VI. Каждый из двух атомов, образующих химическую связь, затрачивает целое число единиц сродства.

Таким образом, появляется понятие о кратности связи.

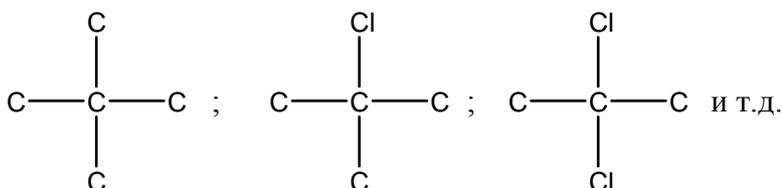
Современные методы исследования (спектроскопические, электронографические, оптические, нейтронографические) позволяют установить значения некоторых величин, которые приближенно характеризуют связи в молекулах. Наиболее важной характеристикой связи является межъядерное (межатомное) расстояние.

Понятно, что характеристики связи между двумя атомами будут зависеть от окружения этих атомов в молекуле. По этой причине можно ввести понятия о типах атомов в молекулах и подтипах атомов.

Типы:



Подтипы:



В рамках классической теории логично предположить, что свойства молекулы зависят от типов эффективных атомов, типов связей, определяющих главные взаимодействия эффективных атомов, и величин, характеризующих дополнительные взаимодействия эффективных атомов. Приближенно в рамках классической теории строения свойства вещества можно представить:

1. как функции парциальных свойств только эффективных атомов (типов атомов);
2. как функции парциальных свойств пар эффективных атомов (типов связей), осуществляющих главные взаимодействия;
3. как функции парциальных свойств эффективных атомов и химических связей;
4. как функции парциальных свойств химических связей и пар непосредственно несвязанных атомов.

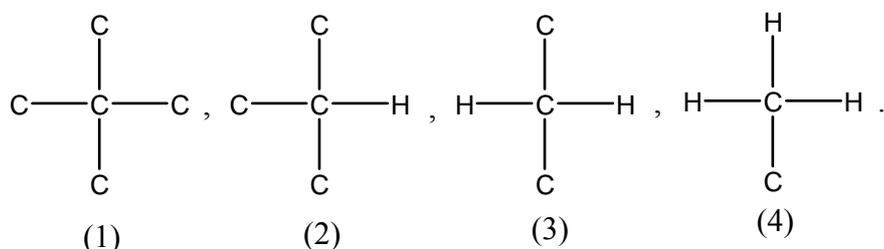
То есть некоторое свойство P (ΔH образования, сгорания, дипольный момент, плотность и т.д.) можно представить в виде:

$$P = \sum_{\mathfrak{A}} P_{\mathfrak{A}} + \sum_{\mathfrak{A} \leftrightarrow \mathfrak{B}} P_{\mathfrak{A} \leftrightarrow \mathfrak{B}},$$

где $P_{\mathfrak{A}}$ - величина (инкремент, вклад), приходящаяся на отдельный атом,

$P_{\mathfrak{A} \leftrightarrow \mathfrak{B}}$ - величина, сопоставляемая отдельной паре химически связанных атомов.

На этой основе строятся аддитивные схемы расчета различных свойств веществ. В аддитивных схемах расчета физико-химических свойств веществ, таких как теплоты образования, теплоты сгорания, плотности и т.д., выбирается класс веществ, составленных из одного и того же набора структурных фрагментов, под которыми можно понимать типы или подтипы атомов (связей), образующих молекулы веществ. Например, для углеводородов C_nH_{2n+2} (алканов) можно ввести следующие подтипы атомов:



Далее предполагается, что физико-химическое свойство P_i отдельной молекулы i можно представить в виде суммы парциальных свойств, приходящихся на отдельные фрагменты, то есть для отдельной молекулы i свойство P_i можно записать в виде:

$$P_i = n_{i1}x_1 + n_{i2}x_2 + n_{i3}x_3 + \dots + n_{iN}x_N, \quad (1.1)$$

где x_j есть величина (инкремент) рассматриваемого свойства, приходящаяся на фрагмент j , а n_{ij} - число, показывающее сколько раз данный фрагмент входит в молекулу. Если для M молекул известны величины свойства P , например, теплоты образования (ΔH_0°), то мы имеем M уравнений:

$$\begin{array}{r}
 n_{11}x_1 + n_{12}x_2 + \dots + n_{1N}x_N = P_1 \\
 n_{21}x_1 + n_{22}x_2 + \dots + n_{2N}x_N = P_2 \\
 \text{-----} \\
 n_{M1}x_1 + n_{M2}x_2 + \dots + n_{MN}x_N = P_M,
 \end{array} \quad (1.2)$$

из которых методом наименьших квадратов можно определить неизвестные величины парциальных свойств (инкрементов) x_i . Уравнения (х) можно записать в матричном виде:

$$\hat{A}\bar{x} = \bar{P}, \quad (1.3)$$

где \hat{A} - прямоугольная матрица размерности $M \times N$ с матричными элементами $A_{ij} = n_{ij}$, $i = 1 \div M$, $j = 1 \div N$ и $M \geq N$, а \bar{x} и \bar{P} - векторы, составленные из инкрементов x_j и известных величин P_i . Мы имеем систему линейных уравнений, где число неизвестных величин x_i ($i = 1 \div N$) меньше числа уравнений ($N \leq M$). Неизвестные величины x_i обычно находят, используя метод наименьших квадратов. В методе наименьших квадратов ищется такой вектор \bar{x} , при котором

достигается наилучшее приближение $\bar{P} = \hat{A}\bar{x}$ вектора \bar{P} по заданной норме. Если норма евклидова, то вектор \bar{x} определяется из системы уравнений:

$$\hat{A}^T \hat{A}\bar{x} = A^T \bar{P},$$

где \hat{A}^T - транспонированная матрица A , т.е. $A_{ij}^T = A_{ji}$.

При таком поиске x_j ($j = 1 \div N$) сумма квадратов отклонений $\left(\sum_j^N n_{ij} x_j - P_i \right)^2$ достигает минимума.

Более подробное описание аддитивных методов можно найти в книге [4]. Классическая теория химического строения по сей день широко используется в органической химии. При этом, как мы видели, в ней конкретизируется строение отдельных атомов и молекул, образующих вещество, и это понятно, так как к моменту ее создания исследования, позволяющие выяснить их структуру, еще не проводились. В начале XX века появляются опытные данные, позволяющие более глубоко на микроуровне выяснить структуру вещества, а именно проникнуть в строение отдельных атомов и молекул. Объяснение этих данных, среди которых можно выделить оптические спектры газообразных веществ, распределение интенсивности в спектрах излучения твердых тел, фотоэффект, изменение частоты рентгеновского излучения при рассеянии и другие, оказалось невозможным в рамках классической физики, и появилась необходимость создания новой теории.

В 1900 году Макс Планк (1858 – 1947 г.г.) выдвигает гипотезу о том, что обмен энергией между веществом и излучением происходит путем передачи дискретных порций энергии или квантов. Он показывает, что квант энергии ε пропорционален частоте излучения ν ,

$$\varepsilon = h\nu, \text{ где } h - \text{постоянная Планка, } h=6,626075 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{сек,}$$

и получает согласующееся с опытом выражение для спектрального распределения электромагнитного излучения «абсолютно черного тела». Далее Альберт Эйнштейн в 1905 году для объяснения фотоэлектрического эффекта постулирует, что само световое излучение представляет собой поток корпускул, фотонов, обладающих энергией $h\nu$ и скоростью света. В период 1923 – 1927 г.г. создается квантовая механика, которая сегодня является основной теорией, позволяющей объяснить экспериментальные данные о строении вещества и теоретически предсказывать его свойства. Квантовая механика сегодня является основой теоретической химии, и ее применение для расчетов свойств фрагментов вещества, в частности атомов, молекул, кластеров и т.д., породило новый раздел химии – квантовую химию.

Для современного учителя химии знание основ современной теории строения вещества, атомов и молекул является обязательным. В этой связи приведем цитату из книги А. С.

Компанейца «Что такое квантовая механика»: «Ведь до сих пор ученики в школах проходят безнадежно устаревшую теорию Бора с ее необъяснимыми орбитами, которых на самом деле не существует. Миллионы молодых людей из года в год учат неправильное на том основании, что учителя не могут объяснить им правильное!» [5].

Таким образом, термин «строение вещества» включает, прежде всего «строение атомов и молекул», в которое входят их электронное строение или структура и геометрическое строение, где оперируют с такими понятиями как длины связей, валентные углы и т.п. Зная основные характеристики отдельных атомов и молекул, можно перейти к строению макрообъектов – веществ (газов, жидкостей и твердых тел), рассматривая силы, действующие между ними (межмолекулярное взаимодействие) и уравнения их движения.

§ 2. Основные положения квантовой механики.

В квантовой механике постулируется, что любая система, состоящая из взаимодействующих частиц, полностью определяется волновой функцией $\Psi(r;t)$, где r – совокупность координат каждой из частиц, t – время. То есть все предсказания, которые могут быть сделаны относительно различных свойств системы в данный момент времени t , определяются значением функции Ψ в этот момент времени. В принципе, волновая функция может быть определена для любой совокупности частиц, например, для Вселенной или солнечной системы, однако делать это достаточно бессмысленно, так как если части большой системы практически не связаны между собой, то полная волновая функция может быть представлена как произведение волновых функций, описывающих те ее части, где частицы сильно взаимодействуют друг с другом. Обычно для описания макросистемы – вещества – рассматривают волновые функции, описывающие поведение ядер и электронов, сильно взаимодействующих между собой, т.е. волновые функции атомов, молекул или кластеров. Далее, учитывая взаимодействие атомов или молекул между собой, можно переходить к описанию всей макросистемы. Кроме того, не нужно использовать квантовые представления для описания макротел, так как для них можно использовать классическую механику, по той причине, что соответствующие им волны де Бройля очень малы. Действительно, если рассмотреть частицу с массой в 1 грамм ($m=1$ г), двигающуюся со скоростью $v = 1 \cdot 10^{-3}$ м/с, то длина волны де Бройля $\lambda = h/mv \approx 7 \cdot 10^{-23}$ м, будет во много раз меньше размеров частицы. В таких условиях волновые свойства частицы не могут быть выявлены с помощью экспериментов, т.е. проявляться не будут.

Уравнение, из которого может быть определена волновая функция системы частиц, не может быть получено путем логических рассуждений. Как и уравнение Ньютона в

классической механике, оно постулируется, и единственным доказательством его правильности служит сравнение теоретических предсказаний с экспериментальными результатами.

В 1926 году Э. Шрёдингер (E. Schrödinger) постулировал основное уравнение квантовой механики, которое называют уравнением Шрёдингера:

$$H\Psi(x, y, z; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z; t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

где x, y, z – координаты частицы, t – время, i – мнимая единица, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h – постоянная Планка),

H – оператор Гамильтона или гамильтониан. Оператором называют то, что надо сделать с волновой функцией. Например, если рассмотреть производную волновой функции по времени, $\partial\Psi/\partial t$, то можно сказать, что она получается в результате действия оператора $\partial/\partial t$ на волновую функцию Ψ . В общем случае оператор – это операция A , которая позволяет сопоставить каждой волновой функции Ψ в некотором функциональном пространстве другую вполне определенную функцию Ψ' , т.е. $A\Psi = \Psi'$.

В квантовой механике каждой измеряемой величине (энергии, импульсу, координате и т.д.) сопоставляется свой оператор A и значение измеряемой на опыте величины определяется как среднее значение этой величины $\langle A \rangle$, определяемой через интеграл:

$$\langle A \rangle = \iiint \Psi^*(x, y, z; t) A(x, y, z; t) \Psi(x, y, z; t) dx dy dz. \quad (2.2)$$

Например, если мы хотим вычислить среднее значение координаты частицы $\langle x \rangle$, описываемой функцией $\Psi(x, y, z; t)$, то необходимо взять интеграл

$$\langle x \rangle = \iiint \Psi^*(x, y, z; t) x \Psi(x, y, z; t) dx dy dz, \quad (2.3)$$

где интегрирование ведется по всей области изменения координаты x, y, z , которой сопоставляется оператор \hat{x} . Существенным отличием от классической механики является то, что в квантовой механике частица с волновой функцией $\Psi(x, y, z; t)$ может быть найдена в любой точке области изменения переменных с плотностью вероятности, задаваемой квадратом модуля $|\Psi(x, y, z; t)|^2 = \Psi^*(x, y, z; t) \Psi(x, y, z; t)$. Ограничимся для простоты одномерным случаем, то есть будем считать, что волновая функция частицы зависит лишь от одной переменной x . Если область изменения координаты x ($-\infty < x < \infty$ или $A < x < B$) разбить на маленькие отрезки Δx_i и считать, что в пределах данного отрезка $\Psi(x; t)$ является постоянной величиной, то вероятность обнаружить частицу в пределах отрезка Δx_i будет определяться как $\Psi^*(x; t) \Psi(x; t) \Delta x_i$, а полная вероятность обнаружить частицу где-либо, которая должна быть равна 1, т.е. соответствовать достоверному событию, будет задаваться суммой:

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\Psi(x_i; t)| \Delta x_i = 1. \quad (2.4)$$

Если мы теперь будем уменьшать отрезки Δx_i ($\Delta x_i \rightarrow 0$), то получим:

$$\lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} |\Psi(x_i; t)| \Delta x_i = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x; t) \Psi(x; t) dx = 1. \quad (2.5)$$

Таким образом, приходим к условию, что волновые функции, описывающие частицы, должны быть нормированы на 1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1. \quad (2.6)$$

В общем случае волновая функция, описывающая N частиц, зависит от координат каждой частицы x_j, y_j, z_j и условие ее нормировки должно быть записано как:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N; t) \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N; t) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (2.7)$$

где $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1, d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2 \dots d\tau_N = dx_N dy_N dz_N$.

Оператор H, входящий в уравнение Шрёдингера, соответствует полной энергии системы E, которая складывается из кинетической и потенциальной энергии $E = T + V$, и,

соответственно, гамильтониан есть сумма операторов кинетической и потенциальной энергии:

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Эти операторы строятся по аналогии с классической механикой, где кинетическая

энергия частицы определяется как $\frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$, где $\vec{p} = m\vec{v}$ есть импульс частицы с массой m ,

двигающейся со скоростью \vec{v} . Если мы имеем N частиц, то их кинетическая энергия $T = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$.

Для частиц с зарядами q_i потенциал взаимодействия будет определяться законом Кулона

$V = \sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$, где суммирование идет по всем парам взаимодействующих частиц, а

$|r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ - расстояние между частицами i и j.

Таким образом, оператор гамильтона \hat{H} для системы из N заряженных частиц, на которые не действуют внешние силы, можно записать как:

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}, \quad (2.8)$$

где ϵ_0 есть диэлектрическая постоянная вакуума.

Например, для молекулы воды H₂O в оператор Гамильтона будут входить импульсы трех ядер (два ядра водорода и одно кислорода) и 10 электронов, а также потенциалы

кулоновского взаимодействия всех пар частиц. Если индексом α обозначить номер ядра, соответственно M_α , P_α и Z_α – его масса, импульс и заряд, а индекс i использовать для идентификации электронов с зарядом e (m_e – масса электрона), то гамильтониан этой молекулы можно представить в следующем виде:

$$H(H_2O) = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_{i=1}^{10} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i| 4\pi\epsilon_0} + \sum_{\alpha,\beta,\alpha<\beta}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta| 4\pi\epsilon_0} + \sum_{i,j,i<j}^{10} \frac{e^2}{|r_i - r_j| 4\pi\epsilon_0},$$

где M_α – масса ядра α , m_e – масса электрона. Первую сумму в этом уравнении можно интерпретировать как оператор кинетической энергии ядер \hat{T}_α , вторую – как оператор кинетической энергии электронов \hat{T}_e , третий оператор соответствует потенциалу взаимодействия электронов и ядер $V_{eя}$, далее идут потенциалы парного взаимодействия ядер $V_{яя}$ и электронов V_{ee} , т.е.:

$$H = T_\alpha + T_e + V_{eя} + V_{яя} + V_{ee}.$$

Такая структура оператора сохранится для любой молекулы из N ядер и M электронов.

Отметим, что введенное правило соответствия для построения операторов квантовой механики по аналогии с классической механикой нужно использовать только для декартовых переменных частиц, так как оно не инвариантно по отношению к замене переменных, например, к замене декартовых координат на полярные. Следует, однако, иметь в виду, что существует много физических объектов, которые не имеют классических аналогов, и поэтому построение для них соответствующих гамильтонианов часто является наиболее трудной задачей. Отсутствие четкого рецепта для нахождения гамильтониана объекта является одним из главных недостатков современной квантовой механики.

Если оператор потенциальной энергии $V(r;t)$ не зависит от времени, т.е. $V(r;t) \equiv V(r)$ для любого t , то решение уравнения Шрёдингера можно искать в виде произведения $\Psi(r;t) = \Psi(r)\Xi(t)$. Подставив это произведение в уравнение (1.1) и разделив его правую и левую части на $\Psi(r)\Xi(t)$, получим:

$$\frac{1}{\Psi(r)} \left[-\frac{\hat{p}^2 \Psi(r)}{2m} + V(r) \Psi(r) \right] = \frac{i\hbar}{\Xi(t)} \frac{\partial \Xi(t)}{\partial t}. \quad (2.9)$$

Так как левая часть уравнения зависит только от переменной r , под которой мы подразумеваем координаты частиц, составляющих систему, а правая часть – только от времени t , обе части должны быть постоянной величиной (константой разделения), которую обозначим как E . Функция $\Xi(t)$ легко находится из уравнения:

$$\frac{i\hbar}{\Xi(t)} \frac{\partial \Xi(t)}{\partial t} = E. \quad (2.10)$$

Действительно, представив $\Xi(t) = e^{\alpha t}$ и подставив в уравнение, получим:

$$i\hbar \alpha e^{\alpha t} = E e^{\alpha t},$$

разделив обе части на $e^{\alpha t}$, находим, что $\alpha = \frac{E}{i\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}$, то есть

$$\Xi(t) = e^{-iEt/\hbar}.$$

Для функции $\Psi(r)$ получаем уравнение:

$$\frac{\widehat{H}\Psi(r)}{\Psi(r)} = E \text{ или } \widehat{H}\Psi(r) = E\Psi(r), \quad (2.11)$$

Которое называют стационарным уравнением Шрёдингера. Постоянная разделения E имеет физический смысл полной энергии системы, которая не меняется с течением времени t (случай консервативной системы в классической механике).

Таким образом, в случае постоянного во времени гамильтониана волновая функция $\Psi(r;t)$ может быть представлена в виде:

$$\Psi(r;t) = \Psi(r) e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \quad (2.12)$$

где энергия E находится из решения стационарного уравнения $\widehat{H}\Psi(r) = E\Psi(r)$.

Заметим, что плотность вероятности

$$\Psi^*(r;t)\Psi(r;t) = \Psi^*(r)\Psi(r) e^{\left(\frac{iE}{\hbar} - \frac{iE}{\hbar}\right)t} = \Psi^*(r)\Psi(r)$$

также не зависит от времени.

Уравнение $\widehat{H}\Psi(r) = E\Psi(r)$ представляет задачу на собственные значения оператора \widehat{H} . Функции $\Psi_n(r)$, которые удовлетворяют этому уравнению и соответствующие им E_n называют собственными функциями и собственными значениями оператора \widehat{H} . Все собственные функции можно разделить на два класса. Первый класс функций описывает локализованные частицы, т.е. частицы, удерживаемые силами в некоторой конечной области пространства. В этом случае решения уравнения Шрёдингера существуют только для отдельных значений энергии $E = E_1, E_2 \dots E_n \dots$, и мы имеем дискретный спектр собственных значений гамильтониана. Второй класс функций описывает делокализованные частицы, которым соответствует непрерывный спектр собственных значений. В квантовой механике также полагают, что все рассматриваемые операторы \widehat{A} являются линейными, т.е.:

$$\widehat{A}(c\Psi) = c\widehat{A}\Psi \text{ и } \widehat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \widehat{A}\Psi_1 + \widehat{A}\Psi_2,$$

где c – произвольная постоянная, а их собственные функции образуют полные наборы, т.е. любую волновую функцию можно представить в виде разложения по собственным функциям оператора \hat{A} :

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (2.13)$$

Далее ограничимся случаем, когда оператор \hat{H} обладает только дискретным спектром Ψ_n :

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (n=1 \dots \infty).$$

Тогда произвольная функция Ψ может быть записана в виде разложения по собственным функциям (Ψ_n), квадраты коэффициентов которого (c_n^2) будут задавать вероятность обнаружить у частицы значение энергии E_n .

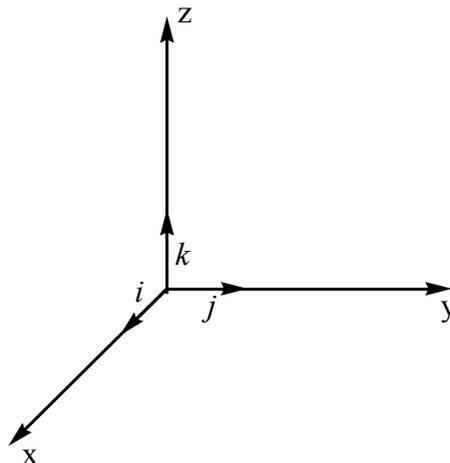
В квантовой механике оператор координаты x переводит волновую функцию в произведение $x\Psi$. Действие операторов $V(x)$, являющихся функциями координаты x , опять сводится к умножению функции на $V(x)$.

Оператор импульса \hat{p} в квантовой механике определяется следующим образом:

$$\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k},$$

где \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} - единичные векторы (орты) декартовой системы координат, а $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$;

$$p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$



Отсюда следует выражение для оператора квадрата импульса:

$$p^2 = (\vec{p} \cdot \vec{p}) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta.$$

Обычно в квантовой механике атомов и молекул используют вместо стандартной системы единиц (СИ) атомную систему единиц, в которой

- за единицу длины принять среднее расстояние электрона от ядра в атоме водорода $a_0 = 0,52917706 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,52917706 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,52917706 \text{ \AA}$;
- за единицу массы принята масса покоя электрона $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$;
- за единицу заряда принят элементарный заряд или абсолютное значение заряда электрона $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$;
- за единицу действия принята постоянная Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457267 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

В атомных единицах можно выразить другие единицы. Единицей энергии в атомной системе единиц является удвоенная энергия основного состояния электрона в атоме водорода, называемая Хартри. 1 Хартри (или 1 а. е. энергии) = $4,35974812 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. Скорость света в атомной системе единиц равна 137,04, а единица времени составляет $2,53556 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

Для удобства приведем таблицу перевода атомной единицы энергии в другие наиболее употребительные в химии и физике единицы.

В атомной системе единиц уравнение Шрёдингера для атомов и молекул записывается в более простом виде: $\hbar=1$ и $4\pi\epsilon_0=0$. Например, оператор Гамильтона для молекулы воды, выписанный ранее, будет иметь следующий вид:

$$\hat{H}(H_2O) = -\frac{1}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^3 \Delta_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} + \sum_{\alpha, \beta, \alpha < \beta}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i, j, i < j}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|}.$$

Таблица 1. Переход от атомной системы единиц к другим единицам.

	1 а.е.	1 Дж	1 эВ	1 ккал/ моль	1 см ⁻¹	1 МГц	1 К	1 кДж/ моль
1 а.е.	1,00000	4,35975·10 ⁻¹⁸	2,72114·10 ¹	6,27510·10 ²	2,19475·10 ⁵	6,57968·10 ⁹	3,15773·10 ⁵	2,62550·10 ³
1 Дж	2,29371·10 ¹⁷	1,00000	6,24151·10 ¹⁸	1,43933·10 ²⁰	5,03411·10 ²²	1,50919·10 ²⁷	7,24292·10 ²²	6,02214·10 ²⁰
1 эВ	3,67493·10 ⁻²	1,60218·10 ⁻¹⁹	1,00000	2,30605·10 ¹	8,06554·10 ³	2,41799·10 ⁸	1,16044·10 ⁴	9,64853·10 ¹
1 ккал/ моль	1,59360·10 ⁻³	6,94770·10 ⁻²¹	4,33641·10 ⁻²	1,00000	3,49755·10 ²	1,04854·10 ⁷	5,03217·10 ²	4,18400
1 см ⁻¹	4,55633·10 ⁻⁶	1,98645·10 ⁻²³	1,23984·10 ⁻⁴	2,85914·10 ⁻³	1,00000	2,99792·10 ⁴	1,43877	1,19627·10 ⁻²
1 МГц	1,51983·10 ⁻¹	6,62608·10 ⁻²⁸	4,13567·10 ⁻⁹	9,53708·10 ⁻⁸	3,33564·10 ⁻⁵	1,00000	4,79922·10 ⁻⁵	3,99031·10 ⁻⁷
1 К	3,16683·10 ⁻⁶	1,38066·10 ⁻²³	8,61739·10 ⁻⁵	1,98722·10 ⁻³	6,95039·10 ⁻¹	2,08367·10 ⁴	1,00000	8,31451·10 ⁻³
1 кДж/ моль	3,80880·10 ⁻⁴	1,66054·10 ⁻²¹	1,03643·10 ⁻²	2,39006·10 ⁻¹	8,35935·10 ¹	2,50607·10 ⁶	1,20272·10 ²	1,00000

§ 3. Модельные задачи.

Выпишем уравнение Шрёдингера для частицы массы m , двигающейся в потенциале $U(x,y,z)$.

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z) + U(x,y,z) \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z)$$

или
$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z) + (E - U(x,y,z)) \Psi(x,y,z) = 0. \quad (3.1)$$

1. $U(x,y,z)=0$, что соответствует свободному движению частицы.

Заметим, что волновую функцию $\Psi(x,y,z)$ можно представить в виде произведения

$\Psi(x,y,z) = \Psi(x) \cdot \Psi(y) \cdot \Psi(z)$, так что для каждой функции можно записать свое уравнение

Шрёдингера (переменные x, y, z разделяются).

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E_x \Psi(x);$$

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi(y) = E_y \Psi(y); \quad (3.2)$$

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) = E_z \Psi(z).$$

Таким образом, для решения задачи достаточно решить одно уравнение:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E \Psi(x). \quad (3.3)$$

В общем случае, если оператор \hat{H} записывается в виде суммы операторов, зависящих от переменных i, j, k, l и т.д., то есть

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N H(i), \quad (3.4)$$

волновая функция представляется произведением функций:

$$\Psi(1, 2, \dots, i, j, k, \dots, N) = \Psi_1(1) \Psi_1(2) \dots \Psi_i(i) \Psi_j(j) \Psi_k(k) \dots \Psi_N(N),$$

где функции $\Psi_i(i)$ определяются уравнением $H \Psi_i(i) = E_i \Psi_i(i)$, а полная энергия системы является

суммой энергий E_i : $E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + E_j + E_k \dots + E_N = \sum_{i=1}^N E_i$.

Уравнение (3.3) является дифференциальным уравнением второго порядка, и для нас интересны его ограниченные, непрерывные и дифференцируемые решения в интервале $(-\infty, +\infty)$.

Будем решение $\Psi(x)$ искать в виде $\Psi(x) = e^{i\alpha x}$. Заметим, что если такое решение существует, то всякое другое решение, получаемое умножением его на постоянный коэффициент, будет обладать теми же свойствами, поэтому мы не будем различать решения, отличающиеся на постоянный множитель. Если допустимы два решения, то всякая их линейная комбинация является также допустимым решением уравнения. В частности, если $\Psi(x)$ есть собственная функция \hat{H} , то ее действительная и мнимая части также являются собственными функциями.

Подставляя $e^{i\alpha x}$ в уравнение (3.3), получаем:

$$\frac{1}{2m}\alpha^2 e^{i\alpha x} = E e^{i\alpha x}, \quad (3.5)$$

откуда следует, что $\alpha^2 = 2mE$ или $\alpha = \pm\sqrt{2mE}$, где $E > 0$ и

$$\Psi(x) = e^{i\sqrt{2mE}x} = e^{ipx}, \quad (3.6)$$

так как $E = \frac{p^2}{2m}$ для свободного движения частицы. Решение $e^{-i\sqrt{2mE}x} = e^{-ip_x x}$ также годится и соответствует движению частицы в другую сторону по оси x .

Полное решение запишется как

$$\Psi(x, y, z) = A e^{ip_x x} e^{ip_y y} e^{ip_z z}, \quad (3.7)$$

где A – постоянный множитель.

Таким образом, в случае свободного движения частицы ее энергия E может принимать любые положительные значения, а волновая функция имеет вид (3.7). Такую функцию обычно называют плоской волной.

2. Рассмотрим теперь случай, когда потенциал $U(x, y, z) = 0$ только для определенных значений переменных в интервалах $0 < x < a$; $0 < y < a$; $0 < z < a$, а в остальных точках принимает бесконечные значения.

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x, y, z < a; \\ \infty, & \text{если } x, y, z \geq 0; \quad x, y, z \leq 0. \end{cases} \quad (3.8)$$

Как и в предыдущем случае, нам для решения этой задачи достаточно рассмотреть одномерный случай:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x). \quad (3.9)$$

Так как движение частицы в этом случае ограничено потенциальной функцией прямоугольной формы, то эту задачу обычно называют задачей движения частицы в «ящике с бесконечно высокими стенками». Общее решение уравнения (3.9) можно записать как

$$\Psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \text{ или}$$

$$\Psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x), \quad (3.10)$$

так как $e^{i\alpha x} = \cos \alpha x + i \sin \alpha x$ (формула Эйлера).

На решение $\Psi(x)$ в этом случае необходимо наложить граничные условия $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ (условия Коши), так как вероятность найти частицу на стенках и вне такого ящика должна быть равна нулю. Выполнение граничных условий ведет к следующему:

$$\Psi(0) = A \sin(\alpha 0) + B \cos(\alpha 0) = 0, \quad (3.11)$$

так как $\cos 0 = 1$, а $\sin 0 = 0$, коэффициент $B = 0$. Подставляя $x = a$, получаем

$A \sin(\alpha a) = 0$, что выполняется, если $\alpha a = n\pi$, где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Значение $n = 0$ нам не подходит,

так как в этом случае получаем нулевое решение. Таким образом, $\alpha = \frac{n\pi}{a}$, и решение уравнения (3.9) можно записать в виде:

$$\Psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (3.12)$$

Коэффициент A можно определяется из условия нормировки функции на единицу.

$$\int_0^a \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2} A^2; \quad (3.13)$$

Для взятия интеграла используем формулу $\sin^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{1 - \cos \alpha}{2}$.

$$\int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{n\pi} \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x d \frac{n\pi}{a} x = \frac{a}{n\pi} \int_0^a \frac{1}{2} d \frac{n\pi}{a} x - \frac{1}{4} \int_0^a \cos \frac{2n\pi}{a} x d \frac{2n\pi}{a} x = \frac{1}{2} \frac{an\pi}{n\pi} = \frac{a}{2}.$$

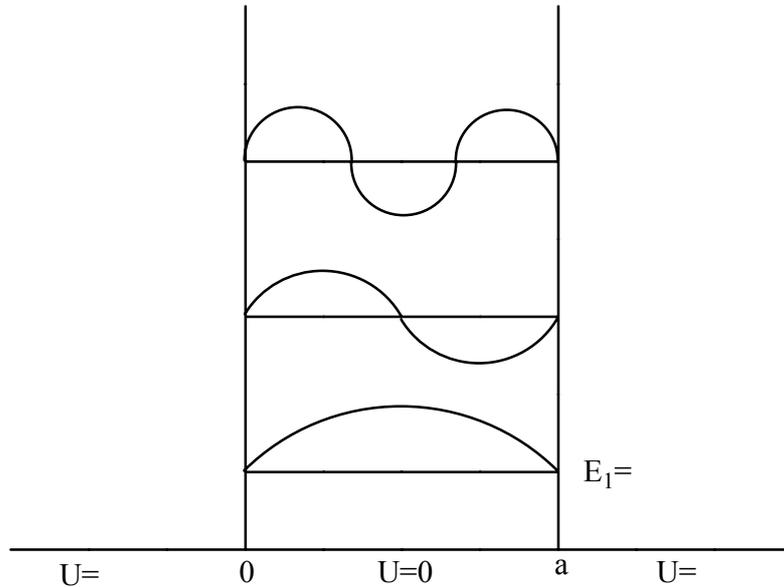
$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (3.14)$$

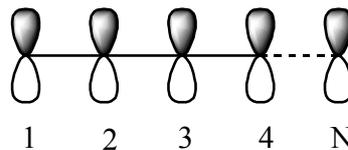
Энергия частицы E , как и в предыдущем случае, равна:

$$E = \frac{\alpha^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2}{2a^2 m}. \quad (3.15)$$

В результате мы получаем квантованные значения энергии частицы в ящике, что изображено на рисунке, где вместе с уровнями энергии приведены графики волновых функций для трех нижних состояний частицы.

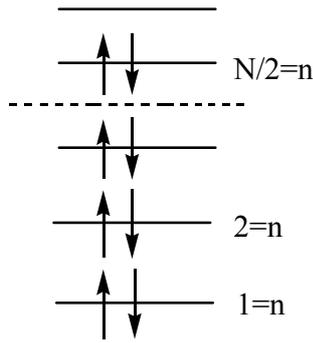


Отметим, что рассмотренная простая задача моделирует движение электрона в ряде химических задач. В частности, движение π -электрона в цепи полиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\dots\text{CH}=\text{CH}_2$ может быть описано как его одномерное движение в ящике с бесконечно высокими стенками, ширина которого определяется длиной цепи полиена. Если N – число атомов углерода в цепи полиена, то $a = R(N-1)$, где R – межъядерное расстояние между соседними ядрами углерода.



Если рассматривать все π -электроны в полиене как независимые, то они будут заселять энергетические уровни с разными n по 2 на каждом уровне. Таким образом, последний заселенный

уровень будет иметь энергию $\frac{N^2 \pi^2}{4 \cdot 2R(N-1)} = E_{N/2}$.

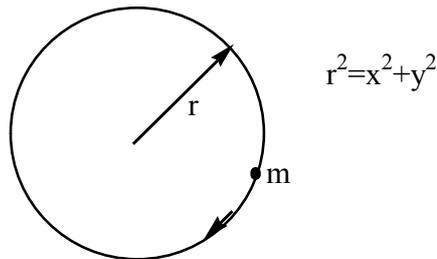


Первый свободный уровень будет иметь энергию $\frac{\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 \pi^2}{2R(N-1)}$, и энергия возбуждения электрона на этот уровень составит:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 \pi^2}{2R(N-1)} - \frac{N^2 \pi^2}{4 \cdot 2R(N-1)} = \frac{\pi^2}{2R(N-1)} \left(\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \frac{N^2}{4} \right) = \\ &= \frac{\pi^2}{2R(N-1)} \left(\frac{N^2}{4} + 2 \frac{N}{2} + 1 - \frac{N^2}{4} \right) = \frac{\pi^2 (N+1)}{2R(N-1)}. \end{aligned}$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E = \frac{\pi^2}{2R}. \quad (3.16)$$

3. Движение частицы с массой m по кругу радиуса r .



В этом случае уравнение Шрёдингера можно написать следующим образом:

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) + U(x^2 + y^2) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y). \quad (3.17)$$

Если $r^2 = const$, то потенциал U тоже является постоянной величиной, и уравнение запишется как:

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = (E - U) \Psi(x, y). \quad (3.18)$$

Перепишем это уравнение в полярных координатах: $x = r \cos \varphi$; $y = r \sin \varphi$.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}; \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}.\end{aligned}\quad (3.19)$$

Подстановка этих выражений в уравнение с учетом того, что $\frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0$, так как $r = const$, приводит к уравнению:

$$-\frac{1}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = (E - U) \Psi(\varphi). \quad (3.20)$$

Для того чтобы функция была однозначной и непрерывной, необходимо потребовать ее периодичности $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$. Если функцию искать в виде $Ae^{im\varphi}$, то

$$\frac{1}{2I} m^2 e^{im\varphi} = (E - U) e^{im\varphi}; \quad E - U = \frac{m^2}{2I} \quad \text{или} \quad E = \frac{m^2}{2I} + U.$$

При этом $Ae^{im\varphi} = Ae^{im(\varphi+2\pi)} = Ae^{im\varphi} e^{im2\pi}$, откуда следует $e^{im2\pi} = 1$, что выполняется только если $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

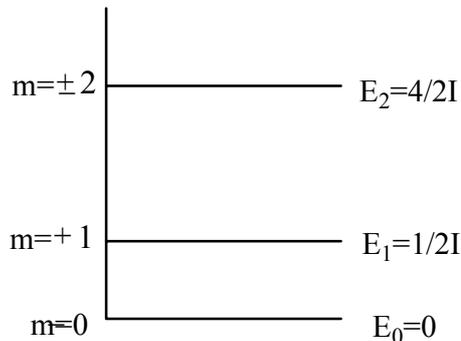
Таким образом, мы получаем квантование энергетических вращательных уровней, которое следует из граничных условий. Постоянная A определяется из условия нормировки функции на единицу:

$$\int_0^{2\pi} \Psi^*(\varphi) \Psi(\varphi) d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1 \quad (3.22)$$

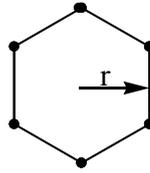
$$A^2 = \frac{1}{2\pi} \quad \text{и} \quad A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}.$$

$$\Psi_m = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

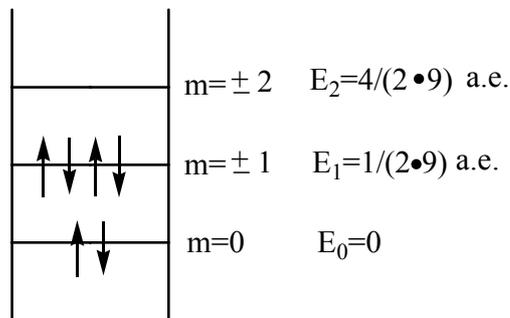
$$E_m = \frac{m^2}{2I} + U, \quad \text{где} \quad I = \mu r^2 \quad (\text{момент инерции}).$$



Рассмотренную модельную задачу можно использовать для определения энергии возбуждения молекулы бензола электромагнитным излучением. Будем считать, что шесть π -электронов в бензоле двигаются независимо друг от друга по окружности с радиусом $r = 1,4 \text{ \AA} \approx 3 a_0$.



Момент инерции электрона, $I = m_e r^2 = 9$, так как в атомных единицах масса электрона есть 1 и $r = 3$. Получаем следующие уровни энергии:



Первый уровень невырожден и может быть заселен двумя электронами с противоположными спинами. Следующий уровень вырожден дважды и может быть заселен четырьмя электронами.

Энергия возбуждения ΔE будет определяться как $E_2 - E_1 = \frac{4}{18} - \frac{1}{18} = \frac{3}{18} a.e. = \frac{3}{18} \cdot 27,2 \text{ эВ} = 6 \text{ эВ}$, что по порядку величины согласуется с экспериментальным значением 4,7 эВ.

§ 4. Гармонический осциллятор.

В классической механике гармоническим осциллятором называют частицу, которая может двигаться по некоторой оси и на которую действует возвращающая сила, пропорциональная смещению частицы от начала координат. Если q есть координата частицы на оси, $p = m\dot{q}$ - ее импульс, m - масса и $\frac{1}{2}kq^2$ - потенциальная функция, то функция Гамильтона записывается как:

$$E = \widehat{H} = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2. \quad (4.1)$$

В квантовой механике гармоническим осциллятором называют систему, для которой оператор $\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$ и соответственно волновые функции определяются из решения уравнения Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \Psi(q) - \frac{1}{2}kq^2 \Psi(q) = E\Psi(q). \quad (4.2)$$

Решение этого уравнения приведено практически во всех книгах, посвященных квантовой механике, поэтому мы здесь ограничимся лишь сводкой получаемых результатов.

1. Собственные значения E_v , определяющие энергетические уровни осциллятора, принимают значения $\left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_0$, где $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ и $v = 0, 1, 2, \dots$. Низший энергетический уровень при $v = 0$ имеет энергию $\frac{\omega_0}{2}$. Волновые функции гармонического осциллятора являются произведениями полиномов Эрмита и гауссовых функций:

$$\Psi_v(x) = \left(\frac{a}{2^v v! \pi^{1/2}}\right)^{1/2} H_v(\zeta) e^{-\frac{\zeta^2}{2}},$$

где $a = m\omega_0$, $\zeta = \sqrt{m\omega_0}x = a^{1/2}x$, $H_v(\zeta)$ - полином Эрмита,

$$H_v(\zeta) = (-1)^v e^{\zeta^2} \frac{d^v}{d\zeta^v} e^{-\zeta^2}.$$

Выпишем эти полиномы для $v = 0, 1, 2, 3$.

$$H_0(\zeta) = 1;$$

$$H_1(\zeta) = 2\zeta;$$

$$H_2(\zeta) = 4\zeta^2 - 2;$$

$$H_3(\zeta) = 8\zeta^3 - 12\zeta.$$

Графики волновых функций низших состояний гармонического осциллятора представлены ниже на рисунке.

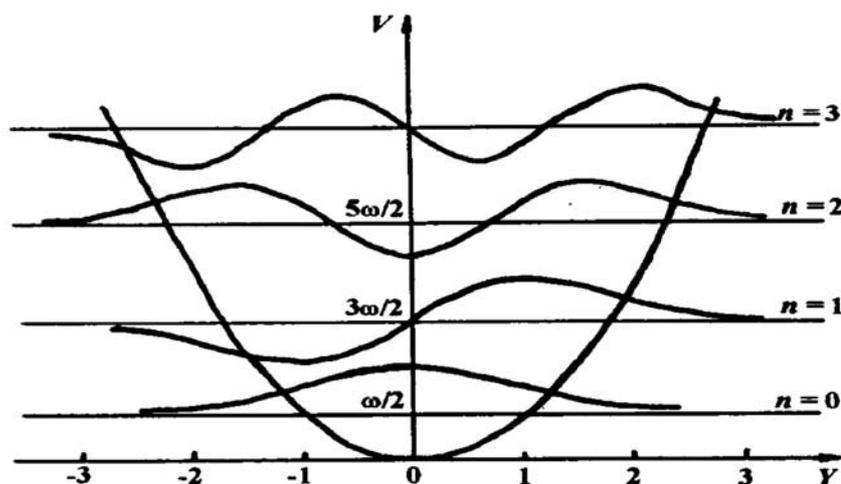
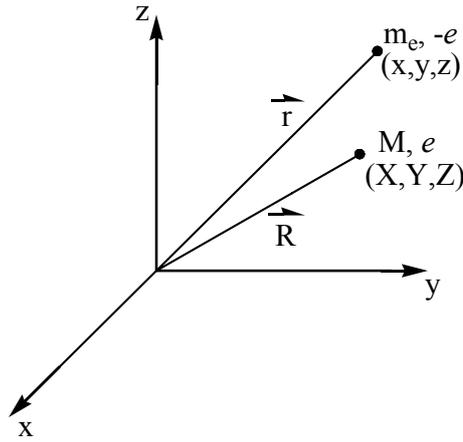


Рис. Волновые функции и энергетические уровни гармонического осциллятора.

Из графика видно, что в основном состоянии ($v = 0$) частица по большей части находится вблизи точки равновесия, так как максимум плотности вероятности $\rho(x) = \Psi_0^*(x)\Psi_0(x)$ достигается при $x = 0$. Следующий полином ($v = 1$) пропорционален x , поэтому его произведение на гауссовую функцию представляет собой волну с узлом при $x = 0$. Следующая функция ($v = 2$) опять имеет максимум в центре ($x = 0$), но также значительную величину в областях с более высоким потенциалом. При дальнейшем возбуждении гармонического осциллятора главные максимумы волновой функции смещаются к точкам поворота классического гармонического осциллятора, что в какой-то мере соответствует классическому результату, так как в точках поворота скорость частицы минимальна, а вероятность нахождения максимальна. Таким образом, при больших возбуждениях среднее распределение плотности вероятности приближается к классическому, тогда как для $v = 0$ наличие максимума $\rho(x)$ при $x = 0$ не согласуется с классическим результатом.

§ 5. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода.

Атом водорода состоит из ядра (протона) с зарядом $+e$, массой M и электрона с зарядом $-e$, массой m_e . Если использовать атомную систему единиц, в которой $e = 1$ и $m_e = 1$, то уравнение Шрёдингера запишется следующим образом:



$$\left\{ -\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\sqrt{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2}} \right\} \times \quad (5.1)$$

$$\times \Psi(X, Y, Z, x, y, z) = E \Psi(X, Y, Z, x, y, z)$$

где X, Y, Z и x, y, z – координаты ядра и электрона, соответственно. Как мы видим, волновая функция зависит от шести переменных, которые определяют положение ядра и электрона. Разумно полагать, что нас интересует относительное движение электрона и ядра, а не движение атома водорода как целого. По этой причине перейдем к новым переменным, в которых можно выделить движение атома как целого и относительное движение электрона и ядра. За «новые» переменные возьмем координаты центра масс атома:

$$X_{ц.м.} = \frac{MX + mx}{M + m}; \quad Y_{ц.м.} = \frac{MY + my}{M + m}; \quad Z_{ц.м.} = \frac{MZ + mz}{M + m} \quad (5.2)$$

$$\text{или } \bar{R}_{ц.м.} = \frac{M\bar{R} + m\bar{r}}{M + m}$$

и относительные координаты:

$$x' = X - x; \quad y' = Y - y; \quad z' = Z - z \quad (5.3)$$

$$\text{или } \bar{r}' = \bar{R} - \bar{r}$$

Используя общую формулу для производной при замене переменных, можем записать:

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial X_{ц.м.}}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X_{ц.м.}} + \frac{\partial x'}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x'}; \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial X_{ц.м.}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X_{ц.м.}} + \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'}$$

Аналогичные выражения будут иметь место для производных по производным от Y, y и Z, z . Так как

$$\begin{aligned}\frac{\partial X_{у.м.}}{\partial X} &= \frac{M}{M+m}; & \frac{\partial x'}{\partial X} &= 1; \\ \frac{\partial X_{у.м.}}{\partial x} &= \frac{m}{M+m}; & \frac{\partial x'}{\partial x} &= -1,\end{aligned}\tag{5.5}$$

то, подставляя эти выражения в предыдущие равенства, получим запись производных по «старым» переменным через «новые»:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial X} &= \frac{M}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{\partial}{\partial x'}; \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{m}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} - \frac{\partial}{\partial x'}.\end{aligned}\tag{5.6}$$

Для вторых производных получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial X^2} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X} = \left(\frac{M}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{\partial}{\partial x'} \right) \left(\frac{M}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{\partial}{\partial x'} \right) = \\ &= \frac{M^2}{(M+m)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{у.м.}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{M}{M+m} \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{M}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} \frac{\partial}{\partial x'}; \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{m^2}{(M+m)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{у.м.}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} - \frac{m}{M+m} \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} - \frac{m}{M+m} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} \frac{\partial}{\partial x'}.\end{aligned}\tag{5.7}$$

Аналогичные выражения можно получить для частных вторых производных $\frac{\partial^2}{\partial Y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2}{\partial Z^2}$,

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Подставляя выражения «старых» производных через «новые» в оператор $\hat{T} = \hat{T}_x + \hat{T}_y + \hat{T}_z$, получим:

$$\begin{aligned}\hat{T}_x &= -\frac{M}{(M+m)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{у.м.}^2} - \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} - \frac{1}{M+m} \left(\frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} \frac{\partial}{\partial x'} \right) - \\ &- \frac{m}{(M+m)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{у.м.}^2} - \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{1}{M+m} \left(\frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} + \frac{\partial}{\partial X_{у.м.}} \frac{\partial}{\partial x'} \right) = \\ &= -\frac{1}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial X_{у.м.}^2} - \left(\frac{M+m}{M \cdot m} \right) \frac{\partial^2}{\partial x'^2}.\end{aligned}\tag{5.8}$$

Аналогичные выражения получим для \hat{T}_y и \hat{T}_z . Для \hat{H} теперь можно выписать выражение в «новых» координатах:

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= -\frac{1}{M+m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_{ц.м.}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{ц.м.}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{ц.м.}^2} \right) - \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} = \\ &= -\frac{1}{M+m} \Delta_{ц.м.} - \frac{1}{\mu} \Delta' + U(x', y', z') = \widehat{H}(\bar{R}_{ц.м.}) + \widehat{H}(\bar{r}'),\end{aligned}\quad (5.9)$$

где $\mu = \frac{M \cdot m}{M + m}$ есть приведенная масса.

Оператор Гамильтона разделяется на два оператора, зависящих от переменных центра масс $(\bar{R}_{ц.м.})$, от относительных переменных (\bar{r}') . В этом случае волновую функцию $\Psi(\bar{R}_{ц.м.}, \bar{r}')$ можно искать в виде произведения:

$$\Psi(\bar{R}_{ц.м.}, \bar{r}') = X(\bar{R}_{ц.м.}) \Psi(\bar{r}'). \quad (5.10)$$

Подставляя функцию в виде произведения в уравнение Шрёдингера и разделив его на $\Psi(\bar{R}_{ц.м.}, \bar{r}')$, получим:

$$\frac{\widehat{H}(\bar{R}_{ц.м.}) X(\bar{R}_{ц.м.})}{X(\bar{R}_{ц.м.})} - E + \frac{\widehat{H}(\bar{r}') \Psi(\bar{r}')}{\Psi(\bar{r}')} = 0 \quad (5.11)$$

или

$$-\frac{\widehat{H}(\bar{R}_{ц.м.}) X(\bar{R}_{ц.м.})}{X(\bar{R}_{ц.м.})} + E = \frac{\widehat{H}(\bar{r}') \Psi(\bar{r}')}{\Psi(\bar{r}')} = \varepsilon, \quad (5.12)$$

где ε – постоянная величина, так как левая и правая части уравнения равны при произвольных значениях переменных $\bar{R}_{ц.м.}$ и \bar{r}' .

Таким образом, мы приходим к двум уравнениям:

$$\begin{aligned}\widehat{H}(\bar{r}') \Psi(\bar{r}') &= \varepsilon \Psi(\bar{r}'); \\ \widehat{H}(\bar{R}_{ц.м.}) X(\bar{R}_{ц.м.}) &= (E - \varepsilon) X(\bar{R}_{ц.м.}) = E' X(\bar{R}_{ц.м.}).\end{aligned}\quad (5.13)$$

Второе уравнение соответствует свободному движению частицы с массой $(M + m)$, так как

$$\widehat{H}(\bar{R}_{ц.м.}) = -\frac{1}{2(M+m)} \Delta_R. \text{ Эта задача нами уже была рассмотрена, и мы получили, что энергия}$$

$$E' \geq 0. \quad X(\bar{R}_{ц.м.}) = e^{i \frac{1}{\sqrt{2mE'}} \bar{R}_{ц.м.}}.$$

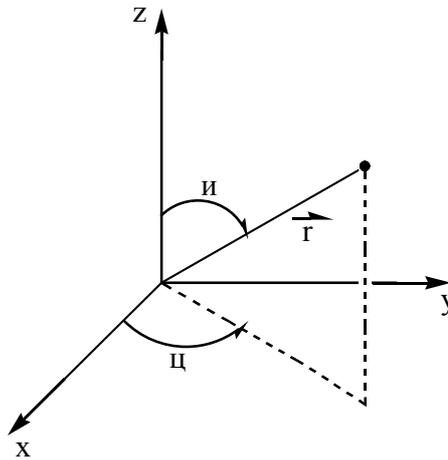
Первое уравнение соответствует движению частицы с приведенной массой μ в центральном поле:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) - \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} \right\} \Psi(x', y', z') = \varepsilon \Psi(x', y', z'). \quad (5.14)$$

Так как масса протона M примерно в 1840 раз превосходит массу электрона m_e , а $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m_e}$, то для не слишком точных расчетов можно считать, что $\mu = m_e = 1$, и уравнение Шрёдингера атома водорода записывается в виде:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{|\vec{r}|} \right) \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}),$$

где \vec{r} - радиус-вектор электрона в системе координат, centered на ядре. Решение этого уравнения удобно проводить в сферической системе координат:



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi; \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned}$$

Будем далее рассматривать более общую задачу, в которой заряд ядра равен Z и соответственно потенциальная функция записывается как $-\frac{Z}{|r|}$.

В сферических координатах оператор Лапласа имеет вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda,$$

$$\text{где } \Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Получить это выражение можно, записывая:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \end{cases} \quad (5.15)$$

Решая полученную систему уравнений, получим выражения для производных по x, y, z через производные по r, θ, φ . Далее, подставляя их в лапласиан, придем к выше выписанному выражению.

Таким образом, уравнение Шрёдингера для одноэлектронного атома с зарядом ядра Z в сферических координатах имеет следующий вид:

$$\left\{ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\Lambda}}{2r^2} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (5.16)$$

Для разделения переменных запишем волновую функцию как произведение радиальной функции на угловую функцию.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi).$$

Подставляя волновую функцию в виде произведения в уравнение (4.16), приходим к двум уравнениям:

$$\Lambda Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi); \quad (5.17)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\lambda}{2r^2} + U(r) \right] R(r) = ER(r). \quad (5.18)$$

Заметим, что уравнение (4.17) не включает потенциал взаимодействия электрона с ядром, т.е. угловая часть $Y(\theta, \varphi)$ не зависит от заряда ядра одноэлектронного атома и записывается одинаково для всех одноэлектронных атомов или ионов.

Оператор $\hat{\Lambda} = -\hat{M}^2$, где \hat{M}^2 - оператор квадрата момента импульса (количества движения). Под моментом импульса в механике понимают векторное произведение радиуса-вектора \vec{r} , проведенного от некоторой избранной точки к частице, на импульс \vec{p} :

$$\hat{M} = [\vec{r} \vec{p}]. \quad (5.19)$$

Особое значение эта величина имеет для случая движения частицы в поле центральных сил, так как она является интегралом движения. Операторы проекций момента импульса на оси координат в соответствии с определениями векторного произведения и оператора импульса есть:

$$\begin{aligned} M_x &= p_x y - p_y z = i \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right); \\ M_y &= p_x z - p_z x = i \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right); \\ M_z &= p_y x - p_x y = i \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Оператор квадрата момента импульса записывается как:

$$\widehat{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = - \left\{ \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right\}.$$

При переходе от декартовой системы координат к сферической получаем:

$$M^2 = -\Lambda = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (5.21)$$

Решение уравнения на собственные значения для оператора \widehat{M}^2 хорошо известны. Это так называемые шаровые функции $Y_{em}(\theta, \varphi)$, которые определяются двумя целыми числами l и m . При этом l может принимать любые целые значения от 0 до ∞ , а $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Собственные значения оператора \widehat{M}^2 принимают значения $l(l+1)$, то есть:

$$\widehat{M}^2 Y_{em}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{em}(\theta, \varphi), \quad (5.22)$$

где $Y_{em}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_e^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$.

Знаком $|m|$ обозначено абсолютное значение числа m . Функции $P_e^{|m|}(\cos \theta)$ называются присоединенными полиномами Лежандра и определяются как:

$$P_e^{|m|}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{d^m}{(d \cos \theta)^m} P_e(\cos \theta), \quad (5.23)$$

где $P_e(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos \theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l$.

Выпишем явные выражения шаровых функций (сферических гармоник) для $l=0, 1, 2$.

$$\begin{aligned}
Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \\
Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}; \\
Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \varphi e^{\pm i\varphi}; \quad Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}.
\end{aligned} \tag{5.24}$$

Уравнения для радиальной части $R(r)$ для каждого значения орбитального квантового числа с учетом условия (5.22) имеют вид:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + U(r) \right] R_{nl}(r) = E_n R_{nl}(r), \tag{5.25}$$

где $U(r) = -\frac{Z}{r}$.

Для каждого значения $l = 0, 1, 2, \dots$

Если решить это уравнение, то собственные значения энергии иона E_n будут определяться формулой:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots), \tag{5.26}$$

а собственные функции $R_{nl}(r)$ запишутся в виде произведения полинома степени r^{n-1} и экспоненты $e^{-\zeta r}$, где ζ есть численный множитель.

Если ввести новую переменную $\sigma = Zr$ (для атома водорода $\sigma = r$), то выражения функций $R_{nl}(r)$ для $n = 1, 2, 3$; $l = 0, 1, 2$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
R_{1s} &= R_{10} = Z^{3/2} 2e^{-\sigma}; \\
R_{2s} &= R_{20} = Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\sigma \right) e^{-\sigma/2}; \\
R_{3s} &= R_{30} = Z^{3/2} \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\sigma + \frac{2}{27}\sigma^2 \right) e^{-\sigma/3}; \\
R_{2p} &= R_{21} = Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \sigma e^{-\sigma/2}; \\
R_{3p} &= R_{31} = Z^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \sigma \left(1 - \frac{1}{6}\sigma \right) e^{-\sigma/3}; \\
R_{3d} &= R_{32} = Z^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \sigma^2 e^{-\sigma/3}.
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Плотность вероятности обнаружить электрон в точке r, θ, φ определяется как:

$$\rho(r, \theta, \varphi) = \Psi^*(r, \theta, \varphi) \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^*(r) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

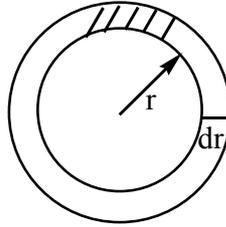
Для определения вероятности найти электрон в объеме $dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ будем иметь выражение:

$$dw = \rho(r, \theta, \varphi) dV. \quad (5.28)$$

Если нужна вероятность присутствия электрона в конечном объеме, то необходимо проинтегрировать dw по заданному элементу объема:

$$w_v = \oint_V \rho(r, \theta, \varphi) dV = \int_{r_1}^{r_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (5.29)$$

Можно определить вероятность обнаружить электрон в шаровом слое толщины dr на расстоянии r от ядра.



Для этого необходимо проинтегрировать dw по переменным θ и φ .

$$\begin{aligned} w(r) &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^*(r, \theta, \varphi) \Psi(r, \theta, \varphi) = \\ &= R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Таким образом, получаем функцию вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра, которую принято называть радиальной функцией распределения. На рисунках 5.1 и 5.2 приведены графики радиальных функций $R_{nl}(r)$ и радиальных функций распределения электронного заряда для $n = 1, 2$; $l = 0, 1$. На рисунке 5.3 изображены граничные поверхности атомных орбиталей типов s, p, d и f.

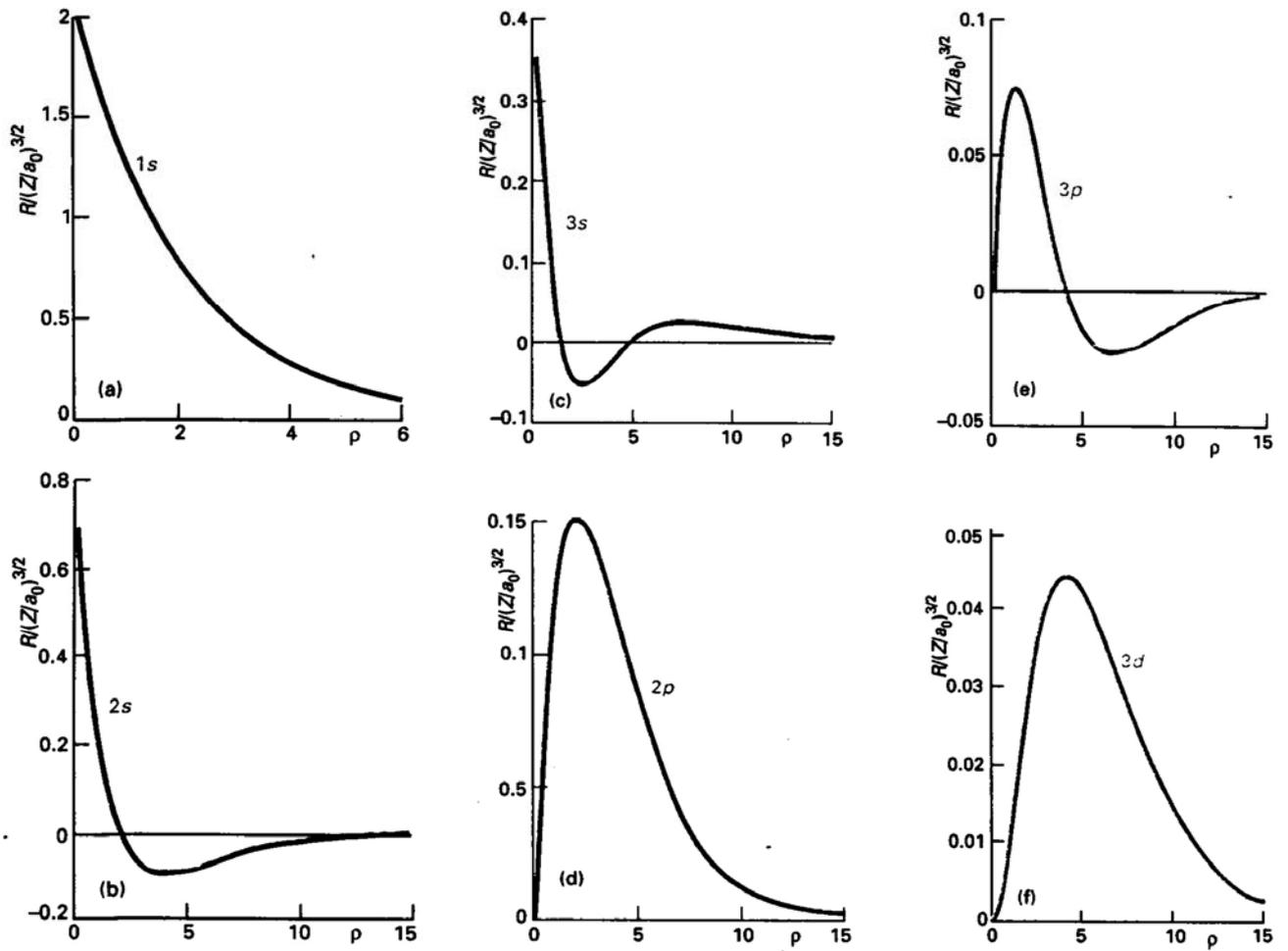


Рис.5.1 Графики радиальных функций водородоподобного атома с зарядом ядра Z .

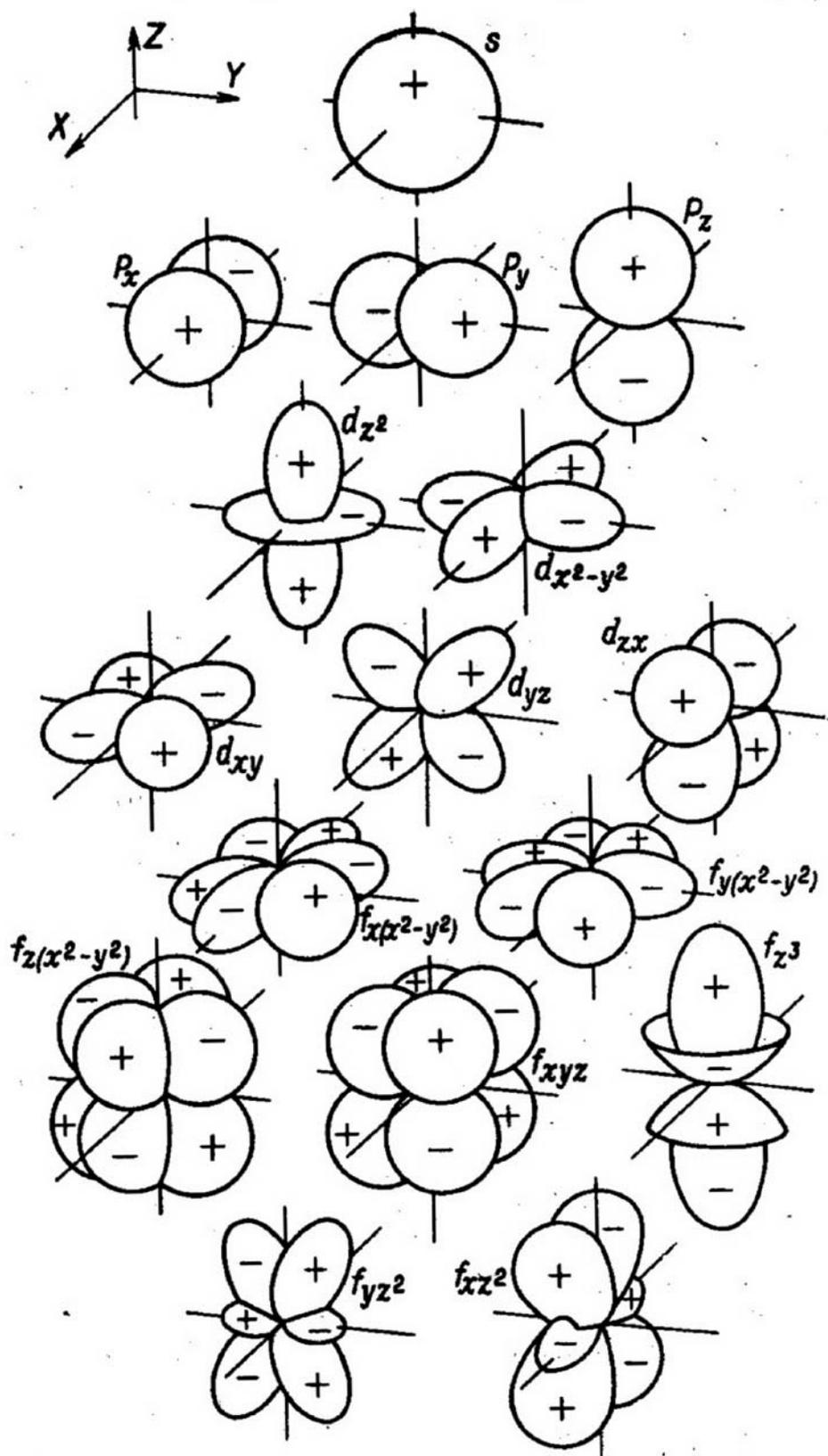


Рис.5.2 Граничные поверхности атомных орбиталей типов s, p,d и f.

Рисунки.

Рассмотрим более подробно угловые части волновых функций электрона, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. В атоме водорода одноэлектронная энергия определяется только значением главного квантового числа, так что все функции с разными значениями l и m для заданного значения n относятся к одному и тому же энергетическому уровню, т.е. этот уровень вырожден n раз по l , так как l меняется от 0 до $n-1$ и $2m+1$ раз для каждого значения m ($m = -l \div +l$). Наличие вырождения позволяет перейти от комплексных функций $Y_{lm}(\theta, \varphi) = N \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$ к действительным функциям. В случае вырождения собственному значению гамильтониана соответствует несколько волновых функций и любая их линейная комбинация является также собственной функцией гамильтониана, что позволяет избавиться от мнимой единицы в угловых функциях.

Рассмотрим случай $l=1$, где имеются три функции:

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}; \quad Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}. \quad (5.31)$$

Если вместо функций Y_{11} и Y_{1-1} перейти к линейным комбинациям $\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1})$ и

$\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1})$, записывая экспоненциальные части через синусы и косинусы переменной φ ,

используя формулу Эйлера: $e^{im\varphi} = \cos(m\varphi) + i \sin(m\varphi)$, то новые функции, которые будем обозначать как P_x , P_y и P_z запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi; \\ P_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi; \\ P_z &= Y_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Соответственно, полные волновые функции для $l=1$ и главного квантового числа n запишутся как:

$$\begin{aligned} \Psi_x &= R_n(r) \sin \theta \cos \varphi = \frac{R_n(r)}{r} (r \sin \theta \cos \varphi) = \frac{R(r)}{r} \cdot x; \\ \Psi_y &= R_n(r) \sin \theta \sin \varphi = \frac{R_n(r)}{r} (r \sin \theta \sin \varphi) = \frac{R(r)}{r} \cdot y; \\ \Psi_z &= R_n(r) \cos \theta = \frac{R_n(r)}{r} (r \cos \theta) = \frac{R(r)}{r} \cdot z. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Таким образом, три волновые функции вырожденного уровня $l=1$ можно представить как произведение полинома от $r - \frac{R(r)}{r}$ на декартова координаты x, y, z , вспоминая их запись через сферические координаты r, θ, φ :

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi; \\y &= r \sin \theta \sin \varphi; \\z &= r \cos \theta.\end{aligned}$$

Из записи (5.33) понятно, почему линейные комбинации сферических гармоник Y_{lm} можно относить к орбиталям, направленным по осям декартовой системы координат. Если нарисовать графики зависимости волновых функций Ψ_{nx}, Ψ_{ny} и Ψ_{nz} от угла θ , то они будут выглядеть следующим образом: орбиталь Ψ_{nz} имеет вид объемной косинусоиды, вытянутой вдоль оси Z , и ее знак функции определяется знаком $\cos \theta$. При этом Ψ_{nz} обращается в нуль при $\theta = 90^\circ$, т.е. плоскость xy является ее узловой плоскостью. Сечение Ψ_{nz} в плоскости zx (или zy) имеет вид, изображенный на рисунке 1а. Аналогичные диаграммы можно нарисовать для Ψ_{nx} и Ψ_{ny} - b и c на рисунке 5.3.

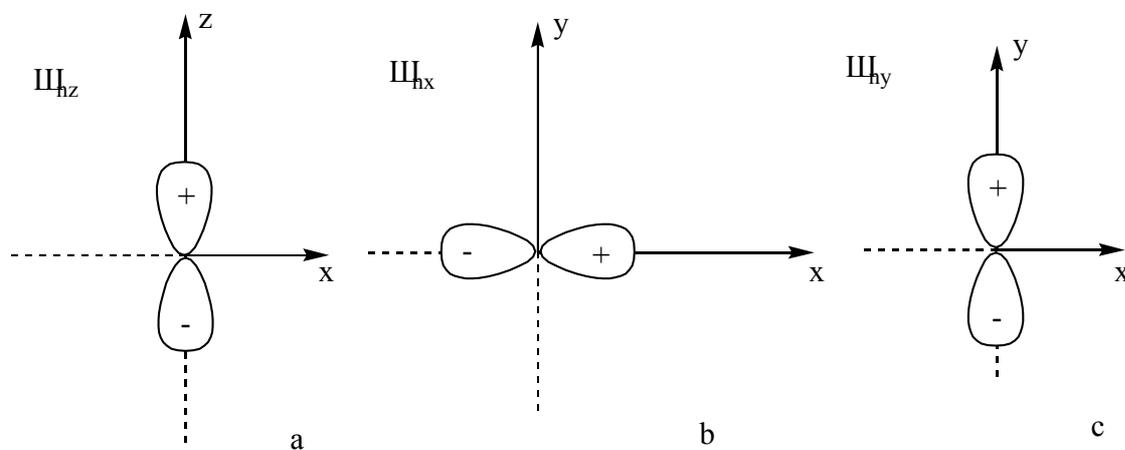
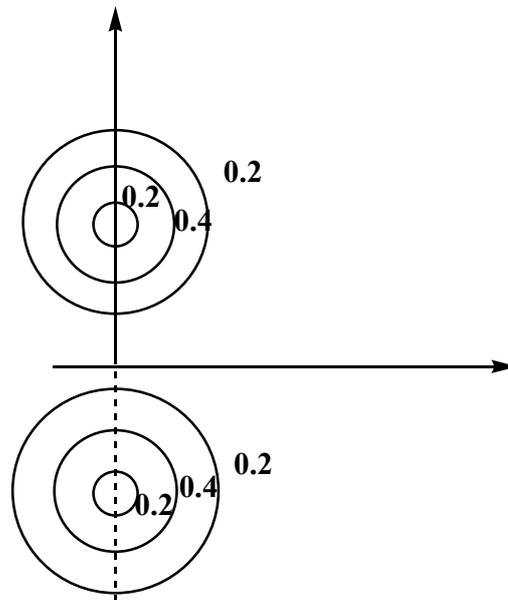


Рис.5.3 Сечения граничных поверхностей

По аналогии с изображением высоты горы на географических картах можно нарисовать граничные поверхности (поверхности, соединяющие точки одинаковых значений функций $\Psi_{2px,y,z}$), а также их сечения (контуры) в плоскостях xy, xz и yz . Например, контуры функции Ψ_{nz} будут иметь следующий вид в плоскости xz :



Графическое представление функции позволяет наглядно представить вероятность найти электрон в некоторой точке пространства, так как плотность вероятности определяется квадратом модуля функции - $\Psi^* \Psi$.

§ 6. Многоэлектронные системы.

В прошлом параграфе было решено уравнение Шрёдингера для атома водорода. Как было показано, при его решении приближенно можно полностью разделить движение электрона и ядра, считая, что приведенная масса атома практически равна массе электрона. Для многоэлектронных атомов также разумно рассматривать отдельно ядерную и электронную задачу, так как массы ядер на несколько порядков отличаются от масс электронов. В этом приближении для N электронов в атоме с ядром заряда Z можно записать электронное уравнение Шрёдингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z}{|r_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (6.1)$$

где \vec{r}_i - векторы, задающие положения электронов. Удобно в случае атома поместить начало координат на ядре и использовать при поиске решения уравнения сферические координаты r, θ, φ . В молекулярном уравнении Шрёдингера также желательно разделить электронные и ядерные переменные. Приближение, в котором такая ситуация реализуется, называют адиабатическим приближением или приближением Борна-Оппенгеймера. В этом приближении предполагается, что

электронную функцию молекулы можно искать, считая ядра молекулы неподвижными. Данное предположение основано на том факте, что массы электронов на несколько порядков меньше масс ядер. Действительно, при большом различии масс ядер и электронов электронная плотность практически мгновенно меняется при изменении ядерной конфигурации, а ядра мало чувствительны к ее быстрым изменениям. Таким образом, волновую функцию молекулы можно искать в виде произведения электронной функции на ядерную функцию. При этом электронная функция зависит от ядерных переменных как от параметров и для каждого расположения ядер определяется решением электронного уравнения. Для решения ядерного уравнения необходимо решить электронное уравнение при всех положениях ядер и таким образом найти потенциал, создаваемый для ядер движением электронов. Если молекула состоит из M ядер с зарядами Z_α и N электронов, то уравнение Шрёдингера для электронов записывается аналогично атомному:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\bar{R}_\alpha - \bar{r}_i|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \right\} \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = E \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N), \quad (6.2)$$

где \bar{R}_α и \bar{r}_i - векторы, определяющие положение ядер и электронов, соответственно. Заметим, что ядерные переменные \bar{R}_α входят в это уравнение как параметры, так что электронная энергия E есть функция $E(R_1 \dots R_M)$. Для движения ядер молекулы необходимо записать свое волновое уравнение:

$$\left\{ \sum_{\alpha}^M -\frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + E(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M) \right\} \chi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M) = E_\gamma(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_M), \quad (6.3)$$

в котором оператор потенциальной энергии, кроме членов кулоновского взаимодействия ядерных зарядов, содержит потенциал $E(R_1 \dots R_M)$, определяемый как собственное значение электронного гамильтониана при фиксированных положениях ядер. Таким образом, в адиабатическом приближении можно решить электронное уравнение для различных положений ядер и получить потенциальную функцию, определяющую движение ядер в поле электронных зарядов. Графики этой функции называют **потенциальными поверхностями молекул**. В общем случае молекулярная потенциальная поверхность строится в многомерном пространстве $(3M-6)$ переменных, задающих относительное расположение ядер в молекуле. Понятно, что на бумаге или на экране компьютера можно изобразить лишь различные сечения этой поверхности, зависящие не более чем от двух ядерных переменных. Для двухатомной молекулы потенциал $E(R)$ зависит

только от межъядерного расстояния $R = |R_\alpha - R_\beta|$, и график этой функции называют **потенциальной кривой**.

Рисунок.

На рисунке 1 изображены два типа потенциальных кривых двухатомной молекулы, $E(R)$ и $E'(R)$. Потенциальная кривая $E(R)$ соответствует стабильной молекуле с энергией диссоциации на разделенные атомы D_e и равновесным расстоянием R_e . Форма $E'(R)$ указывает на то, что данное электронное состояние «отталкивательное», т.е. молекула в этом состоянии имеет малое время жизни, по истечении которого диссоциирует.

Поскольку все электроны одинаковы, постольку электронный гамильтониан \hat{H} инвариантен (не меняется) относительно перестановки координат любой пары частиц, из чего следует, что волновая функция, описывающая N электронов, может быть симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки координат пары частиц. Выбор того или иного состояния, т.е. симметричного или антисимметричного, диктуется только природой частиц. Из опытных данных следует, что электроны описываются антисимметричными функциями, т.е.

$$P_{ij}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N), \quad (6.4)$$

где P_{ij} – оператор перестановки координат электронов i и j .

Таким образом, для атомов и молекул решение электронной задачи приближенно можно отделить от решения ядерной задачи, а полную волновую функцию записать в виде произведения антисимметричной электронной функции на ядерную:

$$\Psi(r_i, R_\alpha) = \Phi(r_i, R_\alpha)X(R_\alpha), \quad (6.5)$$

где функция $\Phi(r_i, R_\alpha)$ зависит от переменных ядер R_α как от параметров.

Для получения какой-либо информации об атоме или молекуле необходимо решить электронное уравнение (6.1 или 6.2). В случае нескольких электронов его решение без использования приближений (аналитически) невозможно из-за наличия многих переменных в волновой функции. Наиболее часто для получения электронной волновой функции используют одноэлектронное приближение. Это приближение предполагает, что для каждого из N электронов в атоме или молекуле существует свой собственный гамильтониан:

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + U_{эфф.}, \quad (6.6)$$

в котором $U_{эфф.}$ есть эффективная потенциальная функция, задаваемая всеми остальными частицами рассматриваемой системы, так что приближенно полный гамильтониан N электронов представляет сумму одноэлектронных гамильтонианов:

$$\widehat{H}(1,2,\dots,N) = \widehat{H}(1) + \widehat{H}(2) + \dots + \widehat{H}(N) = \sum_i^N \widehat{H}(i), \quad (5.6)$$

где $1, 2, \dots, N$ обозначают переменные 1-ого, 2-ого ... N -ого электронов. Если предположить, что решения одноэлектронного уравнения $\widehat{H}(r)\Psi_n(r) = \varepsilon_n\Psi_n(r)$ известны, то волновая функция, образованная как произведение одноэлектронных функций: $\Psi(1,2,\dots,N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(N)$ будет собственной функцией полного гамильтониана $\widehat{H}(1,2,\dots,N)$ с собственным значением $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$. Действительно, простой подстановкой убеждаемся, что

$$\{\widehat{H}(1) + \widehat{H}(2) + \dots + \widehat{H}(N)\}\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(N) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(N). \quad (5.7)$$

Также можно убедиться, что любая линейная комбинация произведений одночастичных функций, образованных перестановками координат пар электронов, будет собственной функцией $\widehat{H}(1,2,\dots,N)$ с тем же собственным значением. Например, в случае двух электронов волновая функция $\Psi(1,2) = a\Psi_1(1)\Psi_2(2) + b\Psi_1(2)\Psi_2(1)$ есть собственная функция гамильтониана $\widehat{H}(1,2) = \widehat{H}(1) + \widehat{H}(2)$.

$$\begin{aligned} & \{\widehat{H}(1) + \widehat{H}(2)\}\{a\Psi_1(1)\Psi_2(2) + b\Psi_1(2)\Psi_2(1)\} = \\ & = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)a\Psi_1(1)\Psi_2(2) + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)b\Psi_1(2)\Psi_2(1) = \\ & = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\{a\Psi_1(1)\Psi_2(2) + b\Psi_1(2)\Psi_2(1)\}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Так как волновая функция, описывающая неразличимые электроны, должна быть антисимметрична относительно перестановок пар частиц, то это условие будет выполняться, если положить $a = 1$, а $b = -1$. Действительно,

$$\begin{aligned} & P_{12}\{\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)\} = \\ & = \Psi_1(2)\Psi_2(1) - \Psi_1(1)\Psi_2(2) = \\ & = -(\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)). \end{aligned}$$

Полученную антисимметризованную функцию можно представить в виде детерминанта (определителя) и записать $\Psi(1,2)$ в виде:

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix} = \det\{\Psi_1(1)\Psi_2(2)\}. \quad (6.9)$$

Аналогично в общем случае для N электронов волновую функцию $\Psi(1,2,\dots,N)$ можно в одноэлектронном приближении записать в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \det\{\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)\} = \sum_P (-1)^P P\{\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)\}, \quad (6.10)$$

где суммирование ведется по всем перестановкам P , действующим на координаты частиц, а $(-1)^P$ есть 1 или -1 в зависимости от четности перестановки.

Таким образом, в одноэлектронном приближении волновая функция взаимодействующих электронов может быть представлена в виде детерминанта Слейтера от одноэлектронных функций. Необходимо заметить, что каждый электрон характеризуется не только координатами центра тяжести (x, y, z или \vec{r}), а также собственным механическим и магнитным моментом, как если бы он являлся не материальной точкой, а вращающимся заряженным волчком. Это следует из опытных фактов, в частности из опытов Штерна и Герлаха, которые наблюдали расщепление надвое пучка атомов серебра в магнитном поле. Расщепление только на два пучка показывает, что проекция собственного магнитного момента электрона может принимать два значения. Расщепление спектральных линий в магнитном поле (эффект Зеемана) также требует предположения о существовании собственного момента количества движения электрона, который называют спиновым моментом. В квантовой механике вводится линейный самосопряженный векторный оператор спина \hat{S} с компонентами S_x, S_y, S_z , для которых выполняются те же коммутационные соотношения, что и для компонент орбитального момента.

$$\begin{aligned} S_x S_y - S_y S_x &= iS_z; \\ S_y S_z - S_z S_y &= iS_x; \\ S_z S_x - S_x S_z &= iS_y. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Спиновое состояние электрона должно характеризоваться двумя величинами: абсолютным значением вектора спина $|s|$ и проекцией этого вектора на какое-либо выбранное направление $-s_z$. Таким образом, наряду с тремя пространственными переменными электрона (x,y,z) появляется еще одна переменная σ , определяющая спин электрона и принимающая только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Следовательно, одноэлектронная волновая функция зависит от четырех переменных $-x,y,z$ и σ . Если считать, что спиновый момент электрона не взаимодействует с его орбитальным моментом,

то волновая функция электрона может быть представлена в виде произведения координатной функции на спиновую:

$$\Psi(x_i, y_i, z_i, \sigma) = \Phi(x_i, y_i, z_i) S(\sigma). \quad (6.12)$$

Спиновая функция $S(\sigma)$ должна быть собственной для оператора \widehat{S}_z с собственным значением $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Соответственно, спиновую функцию для $S_z = +\frac{1}{2}$ и $S_z = -\frac{1}{2}$ обозначают как $\alpha(\sigma)$ и $\beta(\sigma)$.

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z \alpha(\sigma) &= \frac{1}{2} \alpha(\sigma); \\ \widehat{S}_z \beta(\sigma) &= -\frac{1}{2} \beta(\sigma). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Спиновые функции считаются ортогональными и нормированными:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{и} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0, \quad (6.14)$$

где интегрирование подразумевает суммирование по спиновой переменной σ , принимающей два значения. Одноэлектронные функции Ψ_i (5.12) называют спин-орбиталями (для атомов – атомными спин-орбиталями, а для молекул – молекулярными спин-орбиталями).

Пространственные части $\Phi_i(x_i, y_i, z_i) = \Phi_i(r_i) = \varphi(i)$ спин-орбиталей именуют атомными орбиталями (АО) или молекулярными орбиталями (МО). Если одноэлектронные операторы $\widehat{H}(i)$ не содержат спиновых переменных, то уравнение Шрёдингера

$$\widehat{H}(x_i, y_i, z_i) \varphi(x_i, y_i, z_i) | \alpha(\sigma_i) \rangle = \varepsilon_i \varphi(x_i, y_i, z_i) | \alpha(\sigma_i) \rangle \quad (6.15)$$

можно умножить слева на $\alpha^*(\sigma) = \langle \alpha |$ и проинтегрировать по спиновой переменной, что приводит к уравнению для АО или МО:

$$\widehat{H}(x_i, y_i, z_i) \varphi_n(x_i, y_i, z_i) = \varepsilon_n \varphi_n(x_i, y_i, z_i).$$

В детерминанте Слейтера орбиталь φ_n может встретиться максимум два раза – со спиновой частью α или β , так как в противном случае детерминант будет содержать две одинаковые строки (или столбца) и обращаться в нуль. Соответственно на каждом одноэлектронном энергетическом уровне ε_i может находиться не более двух электронов, если этот уровень не вырожден, т.е. если ему соответствует только одна орбиталь. В случае k -вырожденного уровня он может быть заселен $2k$ электронами. Одноэлектронные уровни в атомах и молекулах заполняются в порядке

возрастания ε_k (принцип построения или принцип «aufbau»), если они находятся в основных электронных состояниях. Соответственно число электронов на каждом из одноэлектронных уровней определяет электронную конфигурацию атома или молекулы. Одной электронной конфигурации в случае вырожденных орбиталей может соответствовать несколько разных электронных состояний, характеризующихся определенными значениями спинового и орбитального момента.

Для атомов в одноэлектронном приближении каждая атомная орбиталь (АО), φ_i , определяется из решения одноэлектронного уравнения, которое в сферических координатах имеет решения, характеризующиеся, также как и в атоме водорода, тремя квантовыми числами n , l , и m ($n = 1, 2, \dots, \infty$; $l = -(n-1) \div (n-1)$ и $m = -l \div l$). Также как в атоме водорода АО с $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначают буквами s, p, d, f ...

Например, для $n = 1$, $l = 0$ и $m = 0$ $\Psi_{100} = 1s$;

$$n = 2, l = 0 \text{ и } m = 0 \quad \Psi_{200} = 2s;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = 1 \quad \Psi_{211} = 2p_1;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = 0 \quad \Psi_{210} = 2p_0;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = -1 \quad \Psi_{21-1} = 2p_{-1} \text{ и т.д.}$$

Соответственно электронная конфигурация:

$$H \rightarrow (1s)^1 \rightarrow \Psi_{1s}(1);$$

$$He \rightarrow (1s)^2 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\Psi_{1s}(2)\beta(2)\};$$

$$Li \rightarrow (1s)^2(2s)^1 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\Psi_{1s}(2)\beta(2)\Psi_{2s}(3)\alpha(3)\};$$

$$\nearrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_0}(5)\alpha(5)\}$$

$$B \rightarrow (1s)^2(2s)^2(2p)^1 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_1}(5)\alpha(5)\}.$$

$$\searrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_{-1}}(5)\alpha(5)\}$$

Как видно, электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ могут соответствовать несколько электронных состояний (волновых функций), различающихся магнитными квантовыми числами m , вырожденных по энергии. Заметим, что одноэлектронные уровни в многоэлектронном атоме имеют разные энергии для разных l , то есть не вырождены по l , так как это было в атоме водорода. Вырождение по m для атомных уровней остается.

Атомное электронное состояние или терм характеризуют электронной конфигурацией и значениями суммарного орбитального момента $L = \sum_i \bar{l}_i$ и суммарного спинового момента $\sum_i \bar{s}_i$.

Также как и в случае АО, для обозначения $L = 0, 1, 2, \dots$ используют буквы S, P, D, F, G. Суммарное значение спина S определяет мультиплетность термина $2S+1$, которая указывается в верхнем левом углу. Дополнительно терм характеризуется полным моментом количества движения $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$, значения которого указываются в правом нижнем углу $^{2s+1}L_J$, например: 1S ($L = 0, S = 0$);

$$^2S \left(L = 0, S = \frac{1}{2} \right);$$

$$^2P \left(L = 1, S = \frac{1}{2} \right);$$

$$^3S \left(L = 0, S = 1 \right) \text{ и т.д.}$$

Как уже отмечалось, для решения атомной или молекулярной задачи необходимо знать суммарный эффективный потенциал $U_{эфф.}(i)$, действующий на каждый отдельный электрон i , который нам неизвестен. Этот потенциал можно задать приближенно, например, используя модель равномерно распределенной электронной плотности (модель электронного газа) или найти из экспериментальных данных. Обычно АО или МО определяют из решения уравнений Хартри-Фока, которые получают следующим образом.

Пусть электронная волновая функция N -электронной системы задана в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi(1\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \},$$

где спин-орбитали Ψ_i неизвестные нам функции. Воспользуемся вариационным принципом квантовой механики для их поиска.

Согласно вариационному принципу, энергия системы, вычисленная с использованием произвольной волновой функции Ψ , не может быть меньше ее истинной минимальной энергии. По

правилам квантовой механики энергия системы $E = \frac{\int \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx}{\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx}$, где $\Psi(x)$ есть собственная

функция оператора: $\hat{H} \Psi = E \Psi$. Вариационный принцип утверждает, что для произвольной

(пробной) функции $\Psi'(x)$ аналогичная величина $\varepsilon = \frac{\int \Psi'^*(x) \widehat{H} \Psi'(x) dx}{\int \Psi'^*(x) \Psi'(x) dx} \geq E$. Из этого принципа

следует, что если мы выберем ряд пробных функций различного вида, то та из них, которая будет соответствовать наименьшей энергии ε , будет лучше других походить на истинную собственную функцию. Если пробную функцию для N-электронной системы выбрать в виде детерминанта Слейтера, составленного из спин-орбиталей, то их можно искать из условия минимума величины ε , подбирая наилучшим образом параметры, задающие орбиталь. Так как оператор \widehat{H} не содержит спиновых операторов, то выражение ε , называемое функционалом энергии, можно проинтегрировать по спиновым переменным, после чего искать его минимум, подбирая параметры АО или МО наилучшим образом. Одноэлектронные функции φ_i (АО или МО) можно искать в виде линейных комбинаций некоторых заданных функций χ_n , т.е. в виде:

$$\varphi_i(r) = \sum_k c_{ik} \chi_k(r),$$

где c_{ik} - численные коэффициенты. Набор функций $\{\chi_n\}$ в этом случае называют базисом представления орбитали.

Понятно, что если в детерминант Слейтера подставить $\varphi_i(r) = \sum_k c_{ik} \chi_k(r)$, то для поиска минимума функционала ε нужно потребовать равенство нулю всех его первых частных производных по переменным c_{ik} :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{ik}} = 0. \quad (5.16)$$

Так как орбитали $\varphi_i(r)$ должны быть ортогональны и нормированы - $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, то при поиске минимума необходимо учесть эти дополнительные условия. Если в детерминант Слейтера каждая МО (АО) входит дважды – со спиновой частью α и β , то для N-электронной функции

$\varepsilon = \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle$, где

$$\Psi(1\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\varphi_2(4)\beta(4)\dots\varphi_{\frac{N}{2}}(N-1)\alpha(N-1)\varphi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \right\}$$

можно выразить через интегралы от φ_i следующим образом:

$$\varepsilon = 2 \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | \widehat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(2 \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \right), \quad (5.17)$$

где $\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$, $\langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \iiint \varphi_i^*(x, y, z) \hat{h}(x, y, z) \varphi_i(x, y, z) dx dy dz$, а

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle = \iiint \iiint \varphi_i^*(x_1, y_1, z_1) \varphi_j^*(x_2, y_2, z_2) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \varphi_i(x_1, y_1, z_1) \varphi_j(x_2, y_2, z_2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2,$$

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle = \iiint \iiint \varphi_i^*(x_1, y_1, z_1) \varphi_j^*(x_2, y_2, z_2) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \varphi_j(x_1, y_1, z_1) \varphi_i(x_2, y_2, z_2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2. \quad (5.18)$$

Двухэлектронные интегралы $\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle$ и $\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle$ называют кулоновским и обменным интегралами, соответственно. Если вместо орбиталей φ_i подставить их разложения по базисным функциям, то эти интегралы можно выразить через интегралы от известных базисных функций и коэффициентов разложений орбиталей по ним. В этом случае функционал энергии ε будет иметь вид:

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{p,r} c_{ip}^* c_{ir} \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{p,r,q,s} c_{ip}^* c_{jr}^* c_{iq} c_{js} (2 \langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle - \langle \chi_p \chi_r | \chi_s \chi_q \rangle). \quad (6.19)$$

Из условия равенства нулю всех частных производных $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{ip}} = 0$ с учетом дополнительного условия

$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum c_{ir}^* c_{jp} \langle \chi_r | \chi_p \rangle = \delta_{ij}$ получим следующую систему уравнений:

$$\sum_r c_{ir} F_{pr} = \varepsilon_i \sum_r c_{ir} S_{pr} \quad (p = 1, 2, \dots, M), \quad (6.20)$$

которую удобно записать в матричном виде:

$$\hat{F} \bar{c}_i = \varepsilon_i \hat{S} \bar{c}_i, \quad (6.21)$$

где $F_{pr} = \langle p | h | r \rangle - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{q,s=1}^M c_{iq}^* c_{is} (2 \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle)$, $S_{pr} = \langle \chi_p | \chi_r \rangle$ и \bar{c}_i есть вектор-столбец,

составленный из c_{ir} ($r = 1, \dots, M$).

Полученную систему уравнений (5.21) решают итерационным методом или методом самосогласования, который включает следующую процедуру. На первом шаге итераций задают начальные значения c_{ir}^0 ($i = 1 \div N/2$; $r = 1 \div M$) и вычисляют матричные элементы F_{pr} . Поскольку в этом случае матрица \hat{F} известна, постольку собственные значения ε_i определяются из условия:

$$\det(\hat{F} - \varepsilon S) = 0, \quad (6.22)$$

так как только в этом случае система линейных однородных уравнений имеет нетривиальное (ненулевое) решение. Уравнение (6.22) имеет M корней $\varepsilon_1^0, \varepsilon_2^0, \dots, \varepsilon_M^0$, при которых полином от ε обращается в нуль. Далее, подставляя поочередно ε_i^0 в систему линейных уравнений, находим M собственных векторов c_i^1 ($i = 1 \div M$). Найденные c_i^1 опять используют для построения матрицы \widehat{F} , после чего находят ε_i^1 ($i = 1 \div M$) и c_i^2 , с которыми всю процедуру повторяют.

§ 6а. Одноэлектронное (одночастичное) приближение. Понятие об электронной оболочке атома или молекулы.

Рассмотрим систему одинаковых частиц, взаимодействующих между собой по некоторому закону. Это могут быть электроны, протоны или какие-либо другие частицы. Гамильтониан, описывающий N эквивалентных частиц $\widehat{H}(r_1, r_2, \dots, r_N)$, где r_1, r_2, \dots, r_N обозначают их координаты, включая спиновую переменную, не меняется при перестановке двух частиц, т.е. $P(i, j)H = H$. Таким образом, если $\Psi(r_1 \dots r_N)$ есть решение стационарного уравнения $\widehat{H}(r_1 \dots r_N)\Psi(r_1 \dots r_N) = E\Psi(r_1 \dots r_N)$, то и $P(ij)\Psi(r_1 \dots r_N)$ есть его собственная функция и может отличаться от $\Psi(r_1 \dots r_N)$ лишь постоянным множителем λ .

$$P(i, j)\Psi(r_1 \dots r_N) = \lambda\Psi(r_1 \dots r_N).$$

Если теперь опять поменять местами частицы i и j , то будем иметь:

$$P^2(ij)\Psi(r_1 \dots r_N) = \Psi(r_1 \dots r_N) = \lambda P(ij)(r_1 \dots r_N) = \lambda^2\Psi(r_1 \dots r_N),$$

откуда следует $\lambda^2 = 1$ или $\lambda = \pm 1$.

Таким образом, волновые функции, описывающие одинаковые частицы, могут быть двух типов: симметричные относительно перестановок $P(ij)$, $\lambda = 1$ и антисимметричные ($\lambda = -1$), т.е. меняющие знак при перестановках. Соответственно, частицы с антисимметричной функцией называются фермионами, а частицы, у которых функция не меняет знака при перестановке координат двух частиц – бозонами. Электроны являются фермионами и следовательно, должны описываться антисимметричной функцией.

Предположим теперь, что N электронов не взаимодействуют между собой. Тогда их гамильтониан будет суммой гамильтонианов каждой из частиц:

$$\widehat{H}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \widehat{H}(r_1) + \widehat{H}(r_2) + \dots + \widehat{H}(r_N).$$

Если $\Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2), \Psi_3(r_3), \dots, \Psi_N(r_N)$ есть собственные функции $\widehat{H}(r_1), \widehat{H}(r_2), \dots, \widehat{H}(r_N)$ с собственными значениями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$, то собственной функцией $\widehat{H}(r_1 \dots r_N)$ будет являться произведение $\Psi = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N)$ с собственными значениями $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$, что легко проверить простой подстановкой $\Psi = \prod_i \Psi_i(r_i)$ в уравнение Шрёдингера. Этому же собственному значению будут соответствовать функции, полученные перестановками пар частиц: $P(i, j)\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, а также любые их линейные комбинации. Условию антисимметричности волновой функции $\Psi(r_1 \dots r_N)$ N невзаимодействующих электронов отвечает антисимметризованное произведение $\Psi(r_1 \dots r_N) = \sum_p (-1)^p P \left(\prod_i \Psi_i(r_i) \right) = \det \{ \Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2), \dots, \Psi_N(r_N) \}$, которое называют детерминантом Слейтера, где $(-1)^p$ принимает значения 1 или -1 в зависимости от четности перестановки, а суммирование ведется по всем возможным перестановкам пар частиц. (Число перестановок из N частиц $P(N) = N!$).

Для примера рассмотрим случай двух невзаимодействующих электронов с гамильтонианом $\widehat{H}(r_1, r_2) = \widehat{H}(r_1) + \widehat{H}(r_2)$. Если $\Psi_1(r_1)$ и $\Psi_2(r_2)$ суть собственные функции одноэлектронного гамильтониана, и им соответствуют собственные значения ε_1 и ε_2 , то антисимметризованная волновая функция этой двухэлектронной системы будет:

$$\Psi(r_1, r_2) = \det \{ \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) - \Psi_1(r_2)\Psi_2(r_1).$$

Заметим, что перестановкой $P(i, j)$ можно действовать как на нижние индексы одноэлектронных функций, так и на координаты частиц.

Если предположить, что для взаимодействующих между собой электронов имеются одноэлектронные эффективные гамильтониана, в которых взаимодействие со всеми другими электронами описывается некоторым потенциалом $U(r_i)$, так что $\widehat{H}_{эфф.}(r_i) = T(r_i) + U_{эфф.}(r_i)$, и решениями одноэлектронного уравнения являются функции $\{ \Psi_i(r_i) \}$, то полная волновая функция этой системы будет детерминантом Слейтера, также как в случае невзаимодействующих частиц, так как формально эти задачи эквивалентны. Вся проблема состоит в нахождении эффективного потенциала $U_{эфф.}(r_i)$. Этот потенциал может быть задан, исходя из каких-либо физических

предположений, например, из модели однородного электронного газа или другой приближенной модели. В параграфе «Модельные задачи» мы уже использовали одноэлектронное приближение, рассматривая независимо движение электронов в молекуле бензола и молекуле полиена, предполагая для них существование потенциалов, заставляющих электроны двигаться по окружности радиуса r или в ограниченной области потенциального ящика, соответственно.

Таким образом, приближенную функцию N -электронной системы в одноэлектронном приближении можно записать в виде определителя (детерминанта Слейтера), составленного из одноэлектронных функций, называемых спин-орбиталями.

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2, \dots, N) &= \sum_p^{N!} (-1)^p \hat{P} \{ \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \} = \\ &= \det \{ \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \} = \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix}.\end{aligned}$$

Каждая спин-орбиталь Ψ_i зависит от трех декартовых координат электрона x_j, y_j, z_j и от спиновой переменной σ_j , принимающей два значения. Так как спиновые переменные не входят в нерелятивистских одноэлектронный гамильтониан, то спин-орбитали Ψ_i могут быть записаны в виде произведения пространственной части $\Psi_i(x_j, y_j, z_j)$ на спиновую функцию $S(\sigma_j)$:

$$\Psi_i(j) = \varphi_i(\vec{r}_j) S_i(\sigma_j).$$

Пространственную часть спин-орбитали, $\varphi_i(r_j)$, называют в случае атомов атомной орбиталью (АО), а в случае молекулы молекулярной орбиталью (МО). Для одного электрона спиновая функция может быть двух типов $\alpha = |\alpha\rangle$ либо $|\beta\rangle$ $\left(\hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \right)$, и спин-орбитали могут быть записаны в виде $\varphi_j \alpha$, $\varphi_j \beta$ или в общем случае $\varphi_j (c_1 \alpha + c_2 \beta)$, где c_1 и c_2 произвольные числа. Если каждая орбиталь φ_i встречается в определителе Слейтера дважды, со спиновой частью α ($\varphi_i \alpha$) и β ($\varphi_i \beta$), то много электронная функция

$\Psi(1 \dots N) = \det \left\{ \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \varphi_2(3) \alpha(3) \varphi_2(4) \beta(4) \dots \varphi_{N/2}(N-1) \alpha(N-1) \varphi_{N/2}(N) \beta(N) \right\}$ будет собственной функцией спиновых операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z с собственными значениями $S(S+1) = 0$ и

$S_z = 0$, соответственно. То есть такой детерминант Слейтера будет описывать синглетное состояние атома или молекулы. Этот случай наиболее важен для описания молекул, для большинства которых основным электронным состоянием является синглетное состояние. Набор пространственных частей одноэлектронных функций, входящих в детерминант, называют конфигурацией. Понятно, что для одной конфигурации можно построить разные детерминанты Слейтера. Например, для двухэлектронной задачи с конфигурацией $(\varphi_1)^1(\varphi_2)^1$ можно построить детерминанты: $\Psi_1(1,2) = \det\{\varphi_1\alpha, \varphi_2\beta\}$, $\Psi_2(1,2) = \det\{\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha\}$, $\Psi_3(1,2) = \det\{\varphi_1\beta, \varphi_2\beta\}$ и $\Psi_4(1,2) = \det\{\varphi_1\beta, \varphi_2\alpha\}$. Построенные таким образом детерминанты не обязательно являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 , и если нам нужно описать состояние системы с определенным спином, то из них необходимо построить линейные комбинации, собственные для спиновых операторов (см. §.....).

С термином «электронная конфигурация» вы встречались при обсуждении периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомные орбитали φ_i , характеризуются набором квантовых чисел (n, l, m) , где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число и m – магнитное квантовое число, которые могут принимать следующие значения:

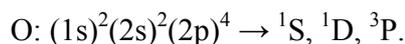
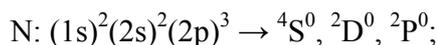
$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty; \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{или } s, p, d, f, \dots); \\ m &= l, l-1, \dots, -l \quad (\text{всего } 2l+1 \text{ значения}). \end{aligned}$$

Одноэлектронные энергии или собственные значения одноэлектронного оператора Шрёдингера образуют последовательность:

$$\varepsilon_{1s} < 2s < 2p < 3s < 3d \quad (\text{или } 4s).$$

Полные волновые функции атомов записываются в виде слейтеровских детерминантов, составленных из спин-орбиталей $\varphi_i\alpha$ или $\varphi_i\beta$. Если спин-орбиталь встретится дважды в детерминанте, то он обратится в нуль, так как будет иметь два одинаковых столбца или строки, что соответствует принципу Паули, согласно которому в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми наборами квантовых чисел n, l, m, m_s . Спиновое число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$, так что на энергетическом уровне, соответствующем φ_{nlm} , может быть $(2l+1) \cdot 2$ электронов, так как он вырожден по квантовому числу m . Электронные конфигурации атомов имеют следующий вид: Li – $(1s)^2(2s)^1$; Be – $(1s)^2(2s)^2$; ... F – $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$; Ne – $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$; ... Ti $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^2$ и т.д. Если электронная конфигурация соответствует

максимально возможному числу электронов, заполняющих вырожденный уровень ε_{lm} , $(2l+1) \cdot 2$ электронов, например, $(1s)^2(2s)^2$ или $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, то каждая АО встречается в детерминанте Слейтера дважды, со спиновой частью α и β , и волновая функция в виде одного детерминанта будет являться собственной для операторов орбитального момента L^2, L_z и операторов спинового момента S^2, S_z с нулевыми собственными значениями. Такая электронная оболочка называется замкнутой, и ей всегда соответствует электронное состояние 1S , где большая буква S обозначает, что полный орбитальный момент атома равен нулю, а верхний индекс слева указывает, что мультиплетность этого состояния (терма) $2S+1$ равна единице. В случае незамкнутой электронной оболочки можно построить различные линейные комбинации детерминантов Слейтера, собственные для операторов $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$. Например, электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ соответствуют три линейные комбинации детерминантов, отвечающие различным энергетическим состояниям атома углерода (термам): $^3P, ^1D$ и 1S . Большие буквы S, P, D ... указывают полное значение орбитального момента атома 1, 2, 3..., а верхние индексы обозначают мультиплетность $(2S+1)$ состояния. Таким образом, термы или электронные состояния атома обозначают, как $^{2S+1}L_J^{\square}$, где L есть суммарное значение орбитального момента атома, $2S+1$ – его мультиплетность, $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ - суммарный момент атома и \square - четность. Четность состояния определяется четностью суммы $\sum_i l_i$, где l_i – орбитальные числа заполненных одноэлектронных уровней атома. В обозначениях терма в верхнем правом углу для нечетных состояний ставится индекс «0», например, $^2P^0$. Для четных состояний это угол остается пустым. Например,



По аналогии с атомами вводится понятие о молекулярной электронной оболочке, где вместо АО используются МО с определенными числами заполнения.

Пусть у нас есть N-электронная молекула (атом) с гамильтонианом $\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i<j}^N U(i, j)$,

где $h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$ есть одноэлектронная часть гамильтониана и $U(i, j) = \frac{1}{|r_i - r_j|}$

двухэлектронная часть, определяющая взаимодействие электронов между собой. Если волновая функция этой молекулы (атома) записана в виде одного детерминанта Слейтера:

$\Psi(1...N) = A \det \{ \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \}$, то полная энергия системы будет определяться как

среднее значение оператора \hat{H} , т.е. $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ при условии, что волновая функция нормирована на 1, т.е. $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Если предположить ортогональность спин-орбиталей Ψ_i - $\langle \Psi_i(r) | \Psi_j(r) \rangle = \delta_{ij}$, то условием нормировки будет являться выбор $A = \frac{1}{\sqrt{N!}}$.

Среднее значение оператора \hat{H} на волновой функции $\Psi(1...N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \Psi_1(1) \dots \Psi_N(N) \}$, т.е. $(N!)^{-1} \langle \det \{ \Psi_1(1) \dots \Psi_N(N) \} | \det \{ \Psi_1(1) \dots \Psi_N(N) \} \rangle$ можно записать через интегралы от спин-орбиталей следующим образом:

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_i^N \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_{i < j}^N (\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle - \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle) = \\ &= \sum_i^N \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle - \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle). \end{aligned}$$

Здесь матричный элемент $\langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle$ есть интеграл от одноэлектронного оператора $\hat{h}(i)$, т.е.

$$\langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle = \int \Psi_i^*(x, y, z, \sigma) \hat{h}(x, y, z) \Psi_i(x, y, z, \sigma) dx dy dz d\sigma.$$

Заметим, что для вычисления интеграла, неважно координаты какого электрона будут использоваться, так как $\langle \Psi_i(j) | \hat{h}(j) | \Psi_i(j) \rangle = \langle \Psi_i(k) | \hat{h}(k) | \Psi_i(k) \rangle$. Интеграл

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle &= \langle ij | ij \rangle = \\ &= \iiint \iiint \iiint \Psi_i^*(x_1, y_1, z_1, \sigma_1) \Psi_j^*(x_2, y_2, z_2, \sigma_2) \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \times \\ &\times \Psi_i(x_1, y_1, z_1, \sigma_1) \Psi_j(x_2, y_2, z_2, \sigma_2) dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\sigma_2 = \\ &= \iint \iint \Psi_i^*(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j^*(\bar{r}_2, \sigma_2) \frac{1}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_i(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j(\bar{r}_2, \sigma_2) dV_1 dV_2 d\sigma_1 d\sigma_2. \end{aligned}$$

Интеграл $\langle ij | ij \rangle$ называют кулоновским интегралом, так как его можно рассматривать как кулоновское взаимодействие заряда $\rho_i(r_1, \sigma_1) = \Psi_i^* \Psi_i$ с зарядом $\rho_j(r_2, \sigma_2) = \Psi_j^* \Psi_j$. Интеграл $\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle = \langle ij | ji \rangle$ называют обменным интегралом, и он записывается как:

$$\langle ij | ji \rangle = \int \Psi_i^*(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j^*(\bar{r}_2, \sigma_2) \frac{1}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_j(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_i(\bar{r}_2, \sigma_2) dV_1 dV_2 d\sigma_1 d\sigma_2.$$

Также как и в случае одноэлектронных интегралов значения двухэлектронных интегралов не зависят от того, какие пары электронных переменных будут использованы для его вычисления, т.е.

$$\langle \Psi_i(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j(\bar{r}_2, \sigma_2) | \Psi_i(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j(\bar{r}_2, \sigma_2) \rangle = \langle \Psi_i(\bar{r}_1, \sigma_1) \Psi_j(\bar{r}_k, \sigma_k) | \Psi_i(\bar{r}_l, \sigma_l) \Psi_j(\bar{r}_k, \sigma_k) \rangle \quad (k \neq l).$$

Если детерминант Слейтера включает каждую МО дважды, т.е. со спиновой функцией α и со спиновой функцией β , или имеется $N/2$ МО: $\varphi_1, \dots, \varphi_{N/2}$, так, что

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \varphi_1(1)\alpha(1) \varphi_1(2)\beta(2) \dots \varphi_{N/2}(N-1)\alpha(N-1) \varphi_{N/2}(N)\beta(N) \right\} = \Psi(1, 2, \dots, N),$$
 то выражение

$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ можно проинтегрировать по спиновым переменным, считая, что

$$\langle \varphi_i \alpha | \hat{h} | \varphi_i \alpha \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle, \text{ так как } \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \text{ и}$$

$$\langle \varphi_i \beta | \hat{h} | \varphi_i \beta \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \langle \beta | \beta \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle, \text{ и аналогично, что}$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i \alpha \varphi_j \beta | \varphi_i \alpha \varphi_j \beta \rangle &= \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle = \\ &= \langle \varphi_i \alpha \varphi_j \alpha | \varphi_i \alpha \varphi_j \alpha \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \end{aligned}$$

и $\langle \varphi_i \alpha \varphi_j \beta | \varphi_i \beta \varphi_j \alpha \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ получим выражение $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ через пространственные части спин-орбиталей, АО или МО в виде:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N/2} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle).$$

Здесь число обменных интегралов в два раза меньше числа кулоновских за счет того, что часть обменных интегралов обратилась в нуль при спиновом интегрировании. Полученное нами выражение для среднего значения гамильтониана на заданной функции в виде детерминанта Слейтера используется для получения уравнений, определяющих АО или МО, к чему мы и переходим в следующем параграфе.

§6 Спин.

Как следует из опытов Штерна и Герлаха (1922 г.) по расщеплению пучка атомов серебра в магнитном поле, компоненты магнитного момента атома в направлении внешнего магнитного поля имеют дискретные значения, что можно объяснить, если предположить, что электрон обладает кроме орбитального момента (оператор $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$) еще собственным моментом (спином), который проявляет себя так, как если бы электрон был вращающимся твердым телом. Величина возможной проекции этого дополнительного момента равна $\hbar/2$ (в атомных единицах $1/2$). Соответствующий этому момент, магнитный момент, который определяет энергию взаимодействия электрона с

магнитным полем (эффект Зеемана) равен $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$. При этом отношение магнитного момента к механическому вдвое больше для спина электрона, чем для орбитального движения.

Оператор спина \widehat{S} имеет компоненты $\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z$, для которых, также как для компонент оператора орбитального момента $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$, выполняются коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_x \widehat{S}_y - \widehat{S}_y \widehat{S}_x &= i\hbar \widehat{S}_z; \\ \widehat{S}_y \widehat{S}_z - \widehat{S}_z \widehat{S}_y &= i\hbar \widehat{S}_x; \\ \widehat{S}_z \widehat{S}_x - \widehat{S}_x \widehat{S}_z &= i\hbar \widehat{S}_y.\end{aligned}$$

Так как оператор \widehat{H} коммутирует с операторами $S^2 = \widehat{S} \cdot \widehat{S}$ и \widehat{S}_z , то волновая функция, собственная для \widehat{H} , должна быть также собственной функцией этих операторов с собственными значениями $S(S+1)$ и S_z , соответственно, если S – спин частицы ($\hbar/2$ в случае электрона), а S_z – величина проекции спина на ось z . Обычно в нерелятивистской квантовой механике вводят две спиновые функции α и β , собственные для оператора S_z с собственными значениями $+\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$ ($+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ в атомных единицах). Так что

$$\widehat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle; \quad \widehat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta\rangle.$$

При этом если ввести формально интегрирование по спиновой переменной, которая в случае электрона принимает два значения, то

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle \quad \text{и} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

Теперь волновая функция, описывающая электрон, может быть записана как произведение координатной части $\Phi(x_1, y_1, z_1)$ на спиновую $\alpha(1)$ или $\beta(1)$: $\Psi(1) = \Phi(1)\alpha(1) = \Phi(1)\beta(1)$ (в общем случае $\Phi(1)(c_1\alpha(1) + c_2\beta(1))$). Если у нас имеется система из N частиц, то оператор

$$\widehat{S}(1, 2, \dots, N) = \widehat{S}(1) + \widehat{S}(2) + \dots + \widehat{S}(N) \quad \text{и}$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_z(1\dots N) &= \widehat{S}_z(1) + \widehat{S}_z(2) + \dots + \widehat{S}_z(N); \\ \widehat{S}_x(1\dots N) &= \widehat{S}_x(1) + \widehat{S}_x(2) + \dots + \widehat{S}_x(N); \\ \widehat{S}_y(1\dots N) &= \widehat{S}_y(1) + \widehat{S}_y(2) + \dots + \widehat{S}_y(N).\end{aligned}$$

Введем два новых оператора:

$$\widehat{S}^+ = (S_x + iS_y), \quad \widehat{S}^- = (S_x - iS_y).$$

Эти операторы называются операторами повышения и понижения, так как они, действуя на функцию с собственным значением S_z для оператора \widehat{S}_z дают собственную функцию \widehat{S}_z с собственным значением на единицу больше или меньше, соответственно.

$$\widehat{S}^+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad \text{и} \quad \widehat{S}^+ |\alpha\rangle = 0;$$

$$\widehat{S}^- |\beta\rangle = 0 \quad \text{и} \quad \widehat{S}^- |\alpha\rangle = |\beta\rangle.$$

Действительно, пусть оператор $(S_x + iS_y)$ действует на спиновую функцию $|\beta\rangle$, $(S_x + iS_y)|\beta\rangle$.

Поддействуем на эту функцию оператором \widehat{S}_z и учтем коммутационные соотношения.

$$\begin{aligned} S_z S_x &= iS_y + S_x S_z, & S_z S_y &= -iS_x + S_y S_z; \\ S_z (S_x + iS_y) \beta &= (S_z S_x + iS_z S_y) \beta = (iS_y + S_x S_z + S_x + iS_y S_z) \beta = \\ &= \{(S_x + iS_y) + (S_x + iS_y) S_z\} \beta = (S_x + iS_y)(1 + S_z) \beta = \\ &= (S_x + iS_y) \left(1 - \frac{1}{2}\right) \beta = \frac{1}{2} (S_x + iS_y) \beta. \end{aligned}$$

Т.е. $(S_x + iS_y) \beta = \alpha$, $(S_x + iS_y) \alpha = 0$.

Также можно показать, что

$$(S_x - iS_y) \alpha = \beta \quad \text{и} \quad (S_x - iS_y) \beta = 0.$$

В общем случае, если функция является собственной для оператора \widehat{S}_z с собственным значением m , то оператор $(S_x + iS_y)$ переводит ее в собственную функцию \widehat{S}_z с собственным значением $m+1$, соответственно оператор $(S_x - iS_y)$, действуя на эту функцию, переводит ее в волновую функцию, собственную для \widehat{S}_z с собственным значением $m-1$. По этой причине эти операторы называют операторами повышения и понижения, соответственно.

Используя операторы \widehat{S}^+ и \widehat{S}^- , можно действовать оператором \widehat{S}^2 на собственные функции оператора \widehat{S}_z .

$$(S_x + iS_y)(S_x - iS_y) = S_x^2 + S_y^2 + iS_y S_x - iS_x S_y = S_x^2 + S_y^2 + i(-iS_z) = S_x^2 + S_y^2 + S_z.$$

С другой стороны, $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$. Подставляя $S_x^2 + S_y^2 = S^+ S^- - S_z$, получаем:

$$S^2 = S^+ S^- + S_z^2 - S_z \quad \text{или} \quad S^2 = S^- S^+ + S_z^2 + S_z.$$

Заметим, что если у нас есть N электронов, то $S_x(1, 2, \dots, N) = S_x(1) + S_x(2) + \dots + S_x(N)$ и $S^+(1, 2, \dots, N) = S^+(1) + S^+(2) + \dots + S^+(N)$.

Для построения многочастичной функции, собственной для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z , имеется несколько способов, как то: метод проекционных операторов, метод Яманучи, метод спаривания, метод перестановок, диагонализация матриц \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z .

Разберем некоторые из них. Пусть у нас есть волновая функция $|\Psi\rangle$, представляющая собой линейную комбинацию собственных функций $|\Psi^{S_i}\rangle$ оператора \widehat{S}^2 с собственными значениями $S_1(S_1 + 1)$, $S_2(S_2 + 1)$, $S_i(S_i + 1)$, ... $S_M(S_M + 1)$, так что $|\Psi\rangle = c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle + \dots + c_M|\Psi_M\rangle$. Построим оператор \widehat{P}^{S_i} , вырезающий из $|\Psi\rangle$ только компоненту с собственным значением $S_i(S_i + 1)$ в виде следующего произведения:

$$\widehat{P}^{S_i} = \prod_{k \neq i} \frac{\widehat{S}^2 - S_k(S_k + 1)}{S_i(S_i + 1) - S_k(S_k + 1)}.$$

Подействуем этим оператором на функцию $|\Psi\rangle$.

$$P^{S_i}|\Psi\rangle = P^{S_1}c_1|\Phi_1\rangle + \dots + P^{S_i}c_i|\Phi_i\rangle + \dots + P^{S_M}c_M|\Phi_M\rangle.$$

Очевидно, что в этой сумме останется только компонента $P^{S_i}c_i|\Phi_i\rangle = c_i P^{S_i}|\Phi_i\rangle$, так как при действии P^{S_i} на любую функцию $|\Phi_j\rangle$ с $j \neq i$ будет получаться ноль, так как в числителе

обязательно будет присутствовать нулевой сомножитель $[S_j(S_j + 1) - S_j(S_j + 1)] = 0$. При действии

P^{S_i} на $c_i|\Phi_i\rangle$ мы будем иметь $\prod_{k \neq i} \frac{S_i(S_i + 1) - S_k(S_k + 1)}{S_i(S_i + 1) - S_k(S_k + 1)} \cdot c_i|\Phi_i\rangle = c_i|\Phi_i\rangle$, то есть $P^{S_i}|\Psi\rangle = c_i|\Phi_i\rangle$.

Таким образом, оператор P^{S_i} проектирует функцию $|\Psi\rangle$ на направление $|\Phi_i\rangle$. Оператор P^{S_i} называют проекционным оператором. Понятно, что с его помощью можно построить собственные функции оператора \widehat{S}^2 , используя запись \widehat{S}^2 через операторы понижения-повышения, и оператор \widehat{S}_z :

$$S^2 = S^+ S^- + S_z^2 - S_z = S^- S^+ + S_z^2 + S_z,$$

где $S^+ = S_x + iS_y$; $S^- = S_x - iS_y$ и

$$S_x = S_x(1) + S_x(2) + \dots + S_x(N);$$

$$S_y = S_y(1) + S_y(2) + \dots + S_y(N);$$

$$S_z = S_z(1) + S_z(2) + \dots + S_z(N);$$

$$S^\pm = S^\pm(1) + S^\pm(2) + \dots + S^\pm(N),$$

если у нас имеется N частиц.

Для этого нужно построить спиновые функции с различными значениями проекции спина, т.е. собственные для оператора \widehat{S}_z , а затем получить из них собственные функции оператора \widehat{S}^2 .

Например, для двух электронов можно построить следующие собственные функции оператора \widehat{S}_z : $|\alpha\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle$, действуя на них оператором проектирования:

$$P^{S_1} = \frac{S^2 - S_2(S_2 + 1)}{S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)}, \quad \text{где} \quad \begin{matrix} S_1 = 0 \\ S_2 = 1 \end{matrix}$$

мы получим функцию $|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$, собственную для \widehat{S}^2 с собственным значением ноль. Заметим, что в этом случае оператором P^{S_1} имеет смысл действовать лишь на функции $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$, т.е. на те, у которых $S_z = 0$, так как проекция вектора на определенное направление не может быть больше его модуля.

При действии P^{S_2} на функции $|\alpha\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle$ мы получим три функции, собственные для оператора \widehat{S}^2 с собственным значением $S_2(S_2 + 1) = 2$:

$$|\alpha\alpha\rangle = P^{S_2} |\alpha\alpha\rangle;$$

$$|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle = P^{S_2} |\alpha\beta\rangle = P^{S_2} |\beta\alpha\rangle;$$

$$|\beta\beta\rangle = P^{S_2} |\beta\beta\rangle.$$

Действовать оператором P^{S_1} в случае многих частиц достаточно утомительно, хотя данный метод легко программируется для построения собственных функций \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z на ЭВМ.

Для построения собственных функций \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z без использования вычислительных машин можно рекомендовать метод спиновых спариваний, который лежит в основе метода валентных схем. Методика построения всего набора собственных функций операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z для системы из N частиц состоит из следующих шагов.

Строим все возможные функции, у которых значение спина совпадает с его проекцией, т.е. $S = S_z$. Это построение начинаем с функции с максимальным значением S_z . Такую функцию легко построить:

$$\Phi_1 = |\alpha(1)\alpha(2)\dots\alpha(N)\rangle = |\alpha\alpha\dots\alpha\rangle.$$

Это функция собственная для \widehat{S}_z с собственным значением $S_z = \frac{1}{2}N$ и собственная для \widehat{S}^2 с собственным значением $\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}+1\right)$.

Далее, из этой функции получаем все функции мультиплета, $\frac{2N}{2}+1 = N+1$ функций, действуя последовательно оператором \widehat{S}^- .

$$\begin{aligned} \widehat{S}^-\Phi_1 &= \Phi_2 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2}-1 \right); \\ \widehat{S}^-\Phi_2 &= \Phi_3 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2}-2 \right); \\ \widehat{S}^-\Phi_3 &= \Phi_4 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2}-3 \right); \\ &\dots\dots\dots \\ \widehat{S}^-\Phi_N &= \Phi_{N+1} \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = -\frac{N}{2} \right). \end{aligned}$$

На следующем шаге мы получаем собственную функцию \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z с $S = S_z = \frac{N}{2}-1$, используя одну спиновую скобку, или спаривая спины у 1-ой и 2-ой частицы:

$$\Phi'_1 = \left| \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \alpha(3)\alpha(4)\dots\alpha(N) \right\rangle.$$

Из этой функции, действуя оператором \widehat{S}^- , получаем N-1 функций мультиплета:

$$\begin{aligned} \widehat{S}^-\Phi'_1 &= \Phi'_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \widehat{S}^-\Phi'_{N-2} &= \Phi'_{N-1}. \end{aligned}$$

Далее строим Φ''_1 с $S = S_z = \frac{N}{2}-2$, образуя две спиновые скобки:

$$\Phi''_1 = \left| \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \left[\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4) \right] \alpha(5)\dots\alpha(N) \right\rangle,$$

и из нее с помощью \widehat{S}^- получаем весь мультиплет из N-3 функций и т.д.

Примеры. Построение всех собственных функций операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z для четырех частиц.

$$\Phi_1 = |\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)\rangle \quad S_z = 2, \quad S = 2.$$

Построение квинтета.

$$\Phi_1 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$$

$$S^- = S_x - iS_y.$$

$$S^-(\alpha\alpha\alpha\alpha) = S^-(1) + S^-(2) + S^-(3) + S^-(4).$$

$$S^-\Phi_1 = \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\alpha\beta) \quad S_z = 1;$$

$$S^-\Phi_2 = \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\beta) \quad S_z = 0;$$

$$S^-\Phi_3 = \Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta) \quad S_z = -1;$$

$$S^-\Phi_4 = \Phi_5 = |\beta\beta\beta\beta\rangle \quad S_z = -2;$$

$$S^-\Phi_5 = 0.$$

Для построения элементов триплета используем одну спиновую скобку (спаривание спинов у первой и второй частиц).

$$\Phi_6 = |(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha\alpha\rangle = |(\alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)\rangle \quad S_z = 1;$$

$$S^-\Phi_6 = \Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta) \quad S_z = 0;$$

$$S^-\Phi_7 = \Phi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta) \quad S_z = -1;$$

$$S^-\Phi_8 = (\beta\beta\beta\beta - \beta\beta\beta\beta) = 0.$$

Для построения элементов синглета используем две спиновые скобки.

$$\Phi_9 = |(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)\rangle = |(\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)\rangle \quad S_z = 0;$$

$$S^-\Phi_9 = 0 \quad \text{и} \quad S^+\Phi_9 = 0.$$

Аналогичное построение можно провести для трех электронов.

$$\Phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = |\alpha\alpha\alpha\rangle \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = \frac{3}{2};$$

$$\Phi_2 = S^-\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = \frac{1}{2};$$

$$\Phi_3 = S^- \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta) \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_4 = S^- \Phi_3 = |\beta\beta\beta\rangle \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = -\frac{3}{2}.$$

Мы получили элементы квартета. Далее для построения элементов дублета используем спиновую скобку.

$$\Phi_5 = (\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad S = \frac{1}{2}, \quad S_z = \frac{1}{2};$$

$$\Phi_6 = S^- \Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta) \quad S = \frac{1}{2}, \quad S_z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_7 = S^- \Phi_6 = (\beta\beta\beta - \beta\beta\beta) = 0.$$

Вместо Φ_5 можно построить $\Phi'_5 = \alpha(\alpha\beta - \beta\alpha) = (\alpha\alpha\beta) - (\alpha\beta\alpha)$ и $\Phi''_5 = \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha$. Φ_5 , Φ'_5 , Φ''_5 - линейно зависимые функции. Из них можно построить две линейно независимые и ортогональные линейные комбинации:

$$\begin{aligned} \Phi_5 &= \Phi_5 \\ \Phi_{51} &= \Phi'_5 + c\Phi''_5. \end{aligned}$$

c определим из условия $\langle \Phi_5 | \Phi_{51} \rangle = 0$.

$$\langle (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) | (\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + c\alpha\alpha\beta - c\beta\alpha\alpha) \rangle = -1 + c = 0;$$

$$c = 1.$$

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha);$$

$$\Phi_{51} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle).$$

Две функции для $S = \frac{1}{2}$, $S_z = \frac{1}{2}$.

Таким е путем получим еще две ортогональные и линейно независимые функции для $S = \frac{1}{2}$

и $S_z = -\frac{1}{2}$.

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta);$$

$$\Phi_{61} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\rangle - |\beta\beta\alpha\rangle).$$

§7. Уравнение Хартри-Фока. Метод МО-ЛКАО. π -электронное приближение.
 Принципы построения полуэмпирических вариантов метода молекулярных орбиталей.

В предыдущем параграфе было получено выражение для среднего значения гамильтониана многоэлектронной системы, волновая функция которой записана в виде детерминанта Слейтера:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle), \quad (7.1)$$

если ψ_i - спин-орбитали.

Аналогичное выражение для E возникает для специфического задания детерминантной функции, в которой все спин-орбитали можно разделить на пары с одной и той же пространственной частью $\varphi_i(r)$, умноженной на спиновую функцию α или β . В этом случае, который отвечает замкнутой электронной оболочке молекулы или атома:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 2 \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{N/2} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle), \quad (7.2)$$

где φ_i - атомная (АО) или молекулярная (МО) орбиталь.

Для поиска уравнений, определяющих спин-орбитали или орбитали, воспользуемся вариационным принципом квантовой механики, который лежит в основе большей части приближенных методов решения уравнения Шрёдингера для многочастичных систем.

Вариационный принцип утверждает, что среднее значение гамильтониана \hat{H} на произвольно выбранной функции Ψ , называемое функционалом энергии E , всегда больше или равно

наименьшему собственному значению гамильтониана \hat{H} , т.е. $E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$ или

$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$, если $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, для любой пробной функции Ψ .

Действительно, если \hat{H} имеет дискретный спектр, т.е.

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad E_0 < E_1 < E_2 \dots, \quad (7.3)$$

то согласно постулатам квантовой механики собственные функции Ψ_n образуют полный набор

$\left(\sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| = 1\right)$ и любую функцию Ψ можно представить в виде разложения по собственным функциям $|\Psi_n\rangle$:

$$\Psi = \sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle, \quad (7.4)$$

где коэффициенты c_n суть проекции Ψ на базисные векторы пространства, натянутого на

собственные функции \hat{H} . Если теперь разложение Ψ подставить в интеграл

$\langle\Psi|\hat{H} - E_0|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E_0$, получим:

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\hat{H} - E_0|\Psi\rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\Psi_i|\hat{H} - E_0|\Psi_j\rangle = \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j (E_j - E_0) \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0) \geq 0, \end{aligned} \quad (7.5)$$

так как $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$, $E_i \geq E_0$ и $|c_i|^2 \geq 0$. Из последнего неравенства следует, что $\langle\Psi|\hat{H} - E_0|\Psi\rangle \geq 0$ или $E \geq E_0$.

Таким образом, пользуясь вариационным принципом, мы можем подбирать функцию Ψ таким образом, чтобы максимально приблизиться к наименьшему собственному значению \hat{H} или к энергии основного состояния рассматриваемой системы. Можно доказать полную эквивалентность вариационного принципа и уравнения Шрёдингера (более подробно см. С.Эпштейн «Вариационный метод в квантовой химии», «Мир», Москва, 1977, 362 с.).

Используя вариационный принцип, можно подобрать оптимальным образом спин-орбитали или орбитали в выражениях функционала энергии (7.1) и (7.2), найденных для волновых функций, заданных в виде антисимметризованного произведения или детерминанта Слейтера. Для поиска наилучших орбиталей, т.е. минимизирующих функционал энергии, используют методы вариационного исчисления, которое устанавливает условия, при которых функционал достигает экстремума. В математике под термином «функционал» понимают следующее. Если имеется множество функций $\{M\}$ и для каждой из функций, принадлежащей этому множеству $(\Psi(x) \in M)$, поставлено в соответствие число, то говорят, что на множестве M задан функционал. Например, $\{M\}$ есть функции $y(x)$, заданные на отрезке $[a, b]$, $a \leq x \leq b$, имеющие непрерывные

производные y' , тогда длина линии $l(y) = \int_a^b \sqrt{1+(y'(x))^2} dx$ есть функционал. По аналогии с первой и второй производными функций в математическом анализе вводят понятие о первой и второй вариации функционала. Поясним это следующим образом. Пусть на отрезке $[x_1, x_2]$ задан функционал:

$$Y(\hat{y}) = \int_{x_1}^{x_2} F(x, y, y') dx. \quad (7.6)$$

РИСУНОК

Введем функции $\hat{y} = y + \alpha\eta(x)$, где $\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0$ и α – некоторый параметр. В этом случае функционал $Y(\hat{y})$ является функцией от α :

$$Y(\hat{y}) = \Phi(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} F(x, y + \alpha\eta, y' + \alpha\eta') dx \quad (7.7)$$

и $\Phi'(0) = 0$ и $\Phi''(0) \geq 0$, т.е. $Y(\hat{y}) = \Phi(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} F(x, y(x, \alpha), y'(x, \alpha)) dx$ есть функция от α , имеющая минимум при $\alpha = 0$. Дифференциал этой функции называется первой вариацией функционала и обозначается δY ,

$$\delta Y = \left(\frac{d\Phi}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} \alpha. \quad (7.8)$$

Частный дифференциал функции $y = \hat{y}(x, \alpha)$ при $\alpha = 0$ называется вариацией функции y и обозначается как δy :

$$\delta y = \left(\frac{\partial \hat{y}(x, \alpha)}{\partial \alpha} \right)_0 \alpha. \quad (7.9)$$

Необходимым условием минимума (максимума) является:

$$\delta Y = 0, \quad \delta^2 Y \geq 0 \quad (\delta^2 Y \leq 0). \quad (7.10)$$

Таким образом, для поиска минимума функционала энергии E необходимо приравнять к нулю его первую вариацию.

$$\delta E = 0. \quad (7.11)$$

В качестве варьируемых функций в функционале энергии выбираются спин-орбитали Ψ_i . При поиске минимума E необходимо также учесть дополнительные условия ортогональности и

нормировки $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ варьируемых функций, что можно сделать, используя метод неопределенных множителей Лагранжа (см. мат. дополнение). При использовании этого метода необходимо переопределить функционал энергии, что приводит к необходимому условию минимума:

$$\delta E - \sum_{i \neq j}^N \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle + \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle) = 0, \quad (7.12)$$

где λ_{ij} есть неопределенные множители Лагранжа. Из последнего условия, приравняв нулю коэффициенты при независимых вариациях $|\delta \psi_j\rangle$ и $\langle \delta \psi_i|$, можно получить уравнения Хартри-Фока для спин-орбиталей в виде:

$$\widehat{F}\Psi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \psi_j \quad \text{или} \quad \widehat{F}|\Psi_i\rangle = \sum_j^N \lambda_{ij} |\psi_j\rangle. \quad (7.13)$$

Оператор Хартри-Фока или фокиан \widehat{F} записывается как

$$\widehat{F} = \widehat{h} + \sum_j^N (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j). \quad (7.14)$$

Здесь, также как и раньше, \widehat{h} есть одноэлектронный оператор, включающий оператор кинетической энергии электрона и его взаимодействие с ядрами $\widehat{h} = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$, а

кулоновский оператор \widehat{I}_j и обменный оператор \widehat{K}_j определены как интегральные операторы, следующим образом действующие на функцию Ψ :

$$\begin{aligned} \widehat{I}_j \Psi_i(2) &= \int \frac{\Psi_j(1) \Psi_j(1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_i(2), \\ \widehat{K}_j \Psi_i(2) &= \int \frac{\Psi_j(1) \Psi_i(1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_j(2). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Используя эти операторы, выражение функционала энергии (7.1) можно записать в виде:

$$E = \sum_i^N \langle \Psi_i | \widehat{h} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle \Psi_i | \widehat{I}_j | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i | \widehat{K}_j | \Psi_i \rangle). \quad (7.16)$$

Так как матрица неопределенных множителей Лагранжа в нашем случае является эрмитовой $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, то ее можно с помощью унитарного преобразования \widehat{U} спин-орбиталей, входящих в слейтеровский детерминант, привести к диагональному виду. При этом многоэлектронная волновая функция, заданная в виде детерминанта Слейтера, не меняется, а также остается

неизменным фокиан \widehat{F} . Эта процедура позволяет записать уравнения Хартри-Фока в виде задачи на собственные значения оператора \widehat{F} :

$$\begin{aligned}\widehat{F}\Psi_i &= \varepsilon_i\Psi_i, \\ \widehat{F} &= \widehat{h} + \sum_j^N (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j).\end{aligned}\quad (7.17)$$

Если при выводе уравнений использовать функционал энергии, проинтегрированный по спину, в частности функционал (7.2), то можно в случае замкнутой электронной оболочки получить аналогичные уравнения для орбиталей φ_i , являющихся пространственными частями спин-орбиталей:

$$\begin{aligned}\widehat{F}\varphi_i &= \varepsilon_i\varphi_i, \\ \widehat{F} &= \widehat{h} + \sum_j^{N/2} (2\widehat{I}_j - \widehat{K}_j).\end{aligned}\quad (7.18)$$

Каждая спин-орбиталь Ψ_i может быть получена решением уравнений (7.17), если известен оператор Фока \widehat{F} . Однако, фокиан \widehat{F} зависит от спин-орбиталей всех других $n-1$ электронов, так что для его построения необходимо знать заранее эти спин-орбитали. Данное затруднение можно обойти, используя итерационный метод решения уравнений, в котором выбирается некоторый начальный набор занятых спин-орбиталей $\{\Psi_i^0\}$, на котором строится оператор \widehat{F}^0 . После решения задачи на собственные значения для \widehat{F}^0 получают новый набор $\{\Psi_i^1\}$, с которым записывается \widehat{F}^1 , и этот процесс повторяется до тех пор, пока спин-орбитали $\{\Psi_i^k\}$, использованные для построения \widehat{F}^k , будут практически совпадать с набором $\{\Psi_i^{k+1}\}$, полученным на следующем шаге итераций. Конечно, такой метод решения уравнений возможен, если итерационный процесс сходится, т.е. если $|\Psi_i - \Psi_{i+1}| \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$. Во многих практических случаях такой сходимости не наблюдается. Такой процесс решения уравнений Хартри-Фока называют методом самосогласованного поля (ССП). В общем случае решение уравнений (7.17) и (7.18) дает нам бесконечное число спин-орбиталей (орбиталей). Орбитали, входящие в детерминант Слейтера, называют занятыми орбиталями. Их будет N штук для случая спин-орбиталей и $N/2$ для орбиталей замкнутой электронной оболочки. Оставшиеся орбитали называют виртуальными (вакантными). В качестве занятых орбиталей выбирают те функции, которым

соответствуют наименьшие значения ε_i (принцип построения или принцип «aufbau»). Такой выбор обусловлен тем обстоятельством, что собственные значения фокиана ε_i физически соответствуют потенциалам ионизации рассматриваемой системы. Действительно, разность энергий N -электронной системы и $(N-1)$ -электронной, для построения волновых функций которых используется один и тот же набор спин-орбиталей $\{\Psi_i\}$, и $(N-1)$ -электронная система не содержит спин-орбитали Ψ_k :

$$\Delta E = E(N) - E(N-1) = \langle \Psi_k | \hat{h} | \Psi_k \rangle + \sum_j^N (\langle \Psi_i \Psi_k | \Psi_i \Psi_k \rangle - \langle \Psi_i \Psi_k | \Psi_k \Psi_i \rangle), \quad (7.19)$$

это выражение совпадает с матричным элементом оператора \hat{F} ,

$$\langle \Psi_k | \hat{F} | \Psi_k \rangle = \langle \Psi_k | \hat{h} + \sum_j (\hat{I}_j - \hat{K}_j) | \Psi_k \rangle = \varepsilon_k. \quad (7.20)$$

Полученный результат называют теоремой Купмэнса. Собственные значения фокиана, соответствующие виртуальным орбиталям Ψ_j ($j > N$) можно трактовать как приближенные величины сродства рассматриваемой системы к электрону, так как:

$$E(N) - E(N+1) = -\varepsilon_j. \quad (7.21)$$

Заметим, что в приближении Хартри-Фока (уравнения (7.17)) виртуальные спин-орбитали и соответствующие им собственные значения однозначно не определены, так что, строго говоря, они не имеют физического смысла.

Полная энергия атома или молекулы в приближении Хартри-Фока не является простой суммой одноэлектронных энергий. Действительно:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i \langle \Psi_i | \hat{F} | \Psi_i \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i,j}^N (\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle). \quad (7.22)$$

Сравнивая это выражение с (7.1), получаем:

$$E_{X\Phi} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \quad (7.23)$$

В случае замкнутой электронной оболочки:

$$E_{X\Phi} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N/2} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \quad (7.24)$$

§8. Метод МО ЛКАО. Молекулы H_2^+ и H_2 .

$$\det|\widehat{F} - \varepsilon\widehat{S}| = 0. \quad (8.5)$$

Из решения уравнения (8.5), которое является уравнением M -ой степени относительно ε , можно найти M корней: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_M$, подстановка которых в (8.4) позволит получить соответствующие им МО φ_i ($i=1, 2, \dots, M$) в виде разложений:

$$\varphi_i = \sum_j^M c_{ij} \chi_j. \quad (8.6)$$

Если ε_i расположены в порядке возрастания, то первые $N/2$ корней будут орбитальными энергиями занятых МО, а оставшиеся ($M - N/2$) - энергии виртуальных состояний.

Для решения (8.5) необходимо знать матричные элементы $F_{pq} = \langle \chi_p | \widehat{F} | \chi_q \rangle$ и $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$. Матричные элементы F_{pq} будут выражаться следующим образом через интегралы от базисных функций:

$$\begin{aligned} F_{pq} &= \langle \chi_p | \widehat{h} + \sum_k^{N/2} (2\widehat{I}_k - \widehat{K}_k) | \chi_q \rangle = \\ &= \langle \chi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} | \chi_j \rangle + \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{r,s}^M c_{kr}^* c_{ks} (2\langle pr | qs \rangle - \langle pr | sq \rangle). \end{aligned} \quad (8.7)$$

Решение уравнения на псевдосообственные значения фокиана \widehat{F} , записанного в матричной форме, можно найти методом итераций. На первом шаге задаются некоторые начальные значения коэффициентов $\{c_{kr}^1\}$, с которыми вычисляются матричные элементы F_{pq}^1 . С найденной матрицей получают набор ε_i^1 и новые значения $\{c_{kr}^2\}$, с которыми опять вычисляют матричные элементы F_{pq}^2 и находят следующий набор $\{c_{kr}^3\}$ и т.д. Этот процесс повторяют до тех пор, пока коэффициенты $\{c_{kr}^n\}$ на n -ой итерации практически не будут отличаться от коэффициентов $n+1$ -ой. Число итераций будет зависеть от конкретной задачи и от параметра сходимости δ , который обычно выбирается как 10^{-5} - 10^{-7} и задает остановку итерационного процесса, если $|c_{kr}^n - c_{kr}^{n+1}| \leq \delta$ для всех значений k и r . Число итераций, необходимое для получения \overline{c}_k с заданной точностью, определяет скорость сходимости процесса, которая зависит от многих причин, среди которых можно упомянуть выбор начальных значений $\{c_{kr}^0\}$, число базисных функций, величины интегралов S_{pq}

между базисными функциями, энергетическая щель, отделяющая занятые МО от виртуальных, и другие. Часто для выбора начального приближения $(\bar{c}_1^0, \dots, \bar{c}_{N/2}^0)$ используют решения, полученные с матрицей фокиана, в которой опущены члены электрон-электронного взаимодействия или решения, найденные для эмпирически заданных значений F_{pq} , например, в методе Хюккеля (см. §).

Для получения матриц \hat{F} и \hat{S} необходимо рассчитать следующие интегралы.

1. Интегралы перекрытия между базисными функциями $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int \chi_p^*(\mu) \chi_q(\mu) d\tau$. Если $\chi_p(\mu)$ и $\chi_q(\mu)$ есть АО, то эти функции могут относиться к одному и тому же атому, либо к различным атомам. В первом случае мы имеем дело с одноцентровыми интегралами, вычисление которых просто выполняется в сферической системе координат. Если же χ_p и χ_q центрированы на ядрах разных атомов, расстояние между которыми R , то мы имеем так называемые двухцентровые интегралы $\langle \chi_{ap} | \chi_{bq} \rangle$, для вычисления которых необходимо задать функции χ_a и χ_b в одной и той же системе координат.

Рассмотрим простейший случай, когда χ_{ap} и χ_{bq} есть нормированные АО водорода 1s-типа, центрированные на ядрах а и b, расстояние между которыми R :

$$\chi_{ap} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ra} = \chi_a; \quad \chi_{bq} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-rb} = \chi_b \quad \text{и} \quad S_{pq} = \int \chi_a(x, y, z) \chi_b(x, y, z) d\tau.$$

Входящие в интеграл функции χ_a и χ_b нам известны в разных сферических системах координат, $(r_a, \vartheta_a, \varphi_a)$ и $(r_b, \vartheta_b, \varphi_b)$, что не позволяет провести интегрирование. Взять этот интеграл возможно, если перейти к эллипсоидальной (эллиптической) системе координат μ, ν и φ , в которой ядра а и b лежат в фокусах эллипса (рис. 1).

РИСУНОК.

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (1 \leq \mu \leq \infty);$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (-1 \leq \nu \leq +1);$$

$$\varphi \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi).$$

Элемент объема в эллипсоидальных координатах есть

$$d\tau = \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi.$$

В этих координатах:

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^\infty (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R} d\mu d\nu d\varphi = \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2\right) e^{-R}.$$

В молекуле H_2 межъядерное расстояние $R = 0,74 \text{ \AA}$ или в атомных единицах $R = 1,40 \text{ а.е.}$, и величина S_{ab} составляет $0,75 \text{ а.е.}$, то есть АО сильно перекрываются. Очевидно, что интеграл S_{ab} будет уменьшаться при увеличении R .

2. Интегралы кинетической энергии:

$$\langle \chi_p | -\frac{1}{2} \Delta | \chi_q \rangle = -\frac{1}{2} \int \chi_p(x, y, z) \Delta \chi_q(x, y, z) d\tau,$$

где Δ - оператор Лапласа $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ и χ_p, χ_q есть АО свободного атома.

В сферической системе координат с центром на атомном ядре АО имеет следующий вид:

$$\chi_p = \chi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N \cdot R(r^{n-1}) e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi),$$

где N - нормировочный множитель, $R(r^{n-1})$ - полином $n-1$ -ой степени от r и $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ - сферическая функция.

Если функции χ_p и χ_q относятся к одному ядру, то интегрирование можно выполнить в сферических координатах, задав оператор Δ (лапласиан) в виде:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1 \cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta}.$$

Для функций χ_p и χ_q , центрированных на разных ядрах, взять этот двухцентровый интеграл можно, перейдя к эллипсоидальной системе координат, также как для S_{pq} .

3. Интегралы взаимодействия электронов с ядрами.

$\langle \chi_p | \frac{Z_\alpha}{|r - R_\alpha|} | \chi_q \rangle$, где Z_α - заряд ядра α , $|r - R_\alpha| = r_\alpha$ - расстояние от электрона до ядра α . Интегралы

электрон-ядерного взаимодействия можно разделить на три группы:

- одноцентровые, в которых χ_p^a, χ_q^a и r_α относятся к одному центру, $\langle \chi_a | \frac{Z_a}{r_a} | \chi_a' \rangle$,
- двухцентровые: $\langle \chi_a | \frac{Z_a}{r_a} | \chi_b \rangle$, $\langle \chi_a | \frac{Z_b}{r_b} | \chi_b \rangle$ и $\langle \chi_a | \frac{Z_b}{r_b} | \chi_a \rangle$,
- трехцентровые: $\langle \chi_a | \frac{Z_c}{r_c} | \chi_b \rangle$, в которых χ_a, χ_b и r_c относятся к разным центрам.

Одноцентровые и двухцентровые интегралы можно вычислить, используя сферическую и эллипсоидальную системы координат, а для взятия трехцентровых интегралов необходимо использовать более изощренные подходы (более подробно см. Слейтер « » и оригинальные работы).

4. Интегралы электрон-электронного взаимодействия:

$$\langle \chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s \rangle = \iint \chi_p^*(1) \chi_q^*(2) \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2, \text{ в которых интегрирование ведется по}$$

координатам первого (1) и второго (2) электронов и $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r_{12}$ есть расстояние между этими электронами. Среди этих двухэлектронных интегралов принято выделять одноцентровые, в которых все четыре АО относятся к одному центру, т.е. $\langle \chi_a \chi'_a | \chi''_a \chi'''_a \rangle$, двухцентровые кулоновские

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \chi_b | \chi'_a \chi'_b \rangle &= \iint \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi'_a(1) \chi'_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \iint \chi_a^*(1) \chi'_a(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b^*(2) \chi'_b(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Из последней записи интеграла можно видеть, что интеграл можно интерпретировать как энергию кулоновского взаимодействия двух зарядовых распределений $\chi_a \chi'_a$ и $\chi_b \chi'_b$, двухцентровые гибридные интегралы $\langle \chi_a \chi'_a | \chi''_a \chi_b \rangle$, двухцентровые обменные $\langle \chi_a \chi'_a | \chi_b \chi'_b \rangle$ и трехцентровые и четырехцентровые, в которых встречаются АО трех центров (χ_a, χ_b, χ_c) или четырех центров ($\chi_a, \chi_b, \chi_c, \chi_d$). Если вычисление одноцентровых и двухцентровых кулоновских и гибридных интегралов от АО можно выполнить аналитическими методами, то расчет обменных двухцентровых и многоцентровых интегралов можно выполнить только численно (более подробно см. Слейтер и оригинальные работы, цитированные в этой книге).

Расчет интегралов является наиболее сложным этапом квантовохимических расчетов.

Количество двухэлектронных интегралов $\langle pq | rs \rangle$ есть $\sim \frac{M^4}{8}$, где M – число базисных функций и быстро растет с увеличением M . По этой причине выбор базисных функций необходимо выполнять оптимальным способом, учитывая как число рассчитываемых интегралов, так и степень сложности их расчета.

§9. Молекулярный ион H_2^+ и молекула H_2 .

Рассмотрим электронное уравнение Шрёдингера для молекулярного иона H_2^+ при фиксированном межъядерном расстоянии R :

$$\widehat{H}\Psi(x, y, z, s) = E\Psi(x, y, z, s), \quad (9.1)$$

где $\widehat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|r_a|} - \frac{1}{|r_b|}$;

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ (оператор Лапласа) и}$$

$|r_a| = \sqrt{(X_a - x)^2 + (Y_a - y)^2 + (Z_a - z)^2}$, $|r_b| = \sqrt{(X_b - x)^2 + (Y_b - y)^2 + (Z_b - z)^2}$ - расстояния от электрона до ядра а и b, соответственно.

РИСУНОК.

Здесь \overline{R}_a есть радиус-вектор, определяющий положение ядра а,

\overline{R}_b - ядра b и

\overline{r} - электрона.

Так как в ионе водорода имеется всего один электрон, то в гамильтониане не содержится членов межэлектронного взаимодействия, и оператор \widehat{H} совпадает с фокианом \widehat{F} . Решения уравнения Шрёдингера будут являться спин-орбиталями $\Psi_i(x, y, z, s)$ молекулярного иона H_2^+ и могут быть представлены как произведения молекулярной орбитали $\varphi(x, y, z)$ на спиновую функцию $\sigma(s)$:

$$\Psi(x, y, z, s) = \varphi(x, y, z)\sigma(s).$$

Так как оператор \widehat{H} не содержит спиновых переменных, то уравнение (9.1) можно умножить на $\sigma^*(s)$ и проинтегрировать по спиновой переменной s , принимающей два значения $\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$. Учитывая, что $\langle \sigma | \sigma \rangle = 1$, получим уравнения для МО $\varphi(x, y, z)$.

$$\widehat{H}\varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z). \quad (9.2)$$

Если функцию $\varphi(x, y, z)$ искать в виде ЛКАО и ограничиться только двумя атомными орбиталями χ_a и χ_b атома водорода, то

$$\varphi = c_1\chi_a + c_2\chi_b, \quad (9.3)$$

а уравнение (9.2) сведется к системе линейных уравнений (см. 8.3 в предыдущем разделе):

$$\begin{cases} H_{aa}c_1 + H_{ab}c_2 = ES_{aa}c_1 + ES_{ab}c_2 \\ H_{ba}c_1 + H_{bb}c_2 = ES_{ba}c_1 + ES_{bb}c_2 \end{cases}, \quad (9.4)$$

или

$$\begin{cases} (H_{aa} - ES_{aa})c_1 + (H_{ab} - ES_{ab})c_2 = 0 \\ (H_{ba} - ES_{ba})c_1 + (H_{bb} - ES_{bb})c_2 = 0 \end{cases}, \quad (9.4')$$

где $H_{aa} = \langle \chi_a | \widehat{H} | \chi_a \rangle = H_{bb} = \langle \chi_b | \widehat{H} | \chi_b \rangle$ и $H_{ba} = H_{ab} = \langle \chi_a | \widehat{H} | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \widehat{H} | \chi_a \rangle$,

$S_{aa} = \langle \chi_a | \chi_a \rangle = \langle \chi_b | \chi_b \rangle = S_{bb} = 1$, если АО выбраны нормированными функциями

$\langle \chi_a | \chi_a \rangle = \langle \chi_b | \chi_b \rangle = 1$ и $S_{ab} = S_{ba} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle$.

С учетом равенства матричных элементов ($H_{aa} = H_{bb}$, $H_{ab} = H_{ba}$ и $S_{aa} = S_{bb} = 1$, $S_{ab} = S_{ba} = S$)

получим:

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_1 + (H_{ab} - SE)c_2 = 0 \\ (H_{ab} - SE)c_1 + (H_{aa} - E)c_2 = 0 \end{cases}. \quad (9.4'')$$

Для того, чтобы решение этой системы однородных линейных уравнений было нетривиальным, т.е. чтобы c_1 и c_2 одновременно не были равны нулю, необходимо потребовать равенство нулю определителя, составленного из коэффициентов перед ними:

$$\det \begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (9.5)$$

Раскрывая детерминант, получаем уравнение второй степени относительно E :

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - SE)^2 = 0 \quad (9.6)$$

Используя формулу $a^2 - b^2 = (a+b)(a-b)$, получим:

$$(H_{aa} - E + H_{ab} - SE)(H_{aa} - E - H_{ab} + SE) = 0,$$

или

$$\begin{aligned} H_{aa} + H_{ab} - E(1+S) &= 0 \\ H_{aa} - H_{ab} - E(1-S) &= 0, \end{aligned}$$

откуда находим два корня:

$$E_1^c = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}, \quad E_2^c = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}, \quad (9.7)$$

которые являются оценками сверху энергий двух низших электронных состояний иона H_2^+ . Волновые функции (МО), соответствующие этим собственным значениям легко получить, подставив поочередно E_1 и E_2 в уравнения (9.5) и учтя нормировку $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$.

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\chi_a + \chi_b), \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\chi_a - \chi_b).$$

Для χ_a и χ_b , выбранных как решения (АО) задачи об атоме водорода, легко рассчитать матричные элементы $S = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$, $H_{aa} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle$ и $H_{ab} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \chi_b \rangle$. Выражение для S уже было нами получено в предыдущем параграфе. Матричный элемент H_{aa} можно представить как:

$$H_{aa} = E_{1s}(\text{H}) \langle \chi_a | \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle,$$

где $E_{1s}(\text{H}) = -0,5$ а.е. есть энергия атома водорода в основном состоянии. Интеграл

$\langle \chi_a | \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle = \int \frac{\chi_a^* \chi_a}{r_b} d\tau$ легко вычислить, используя эллиптические координаты, также как это было сделано для интеграла S :

$$\begin{aligned} \langle \chi_a | \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2) e^{-\frac{(\mu+\nu)R}{2}}}{\frac{R}{2}(\mu-\nu)} d\mu d\nu d\varphi = \\ &= \frac{R^2}{2} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\mu+\nu) e^{-\frac{(\mu+\nu)R}{2}} d\mu d\nu = \frac{1}{R} (1 - (1+R)e^{-2R}). \end{aligned} \quad (9.8)$$

Для вычисления матричного элемента H_{ab} можно использовать тот факт, что АО χ_b есть собственная функция гамильтониана атома водорода $\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_b}\right)\chi_b = E_{1s}(\text{H})\chi_b$. Получим:

$$H_{ab} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_b} | \chi_b \rangle - \langle \chi_a | \frac{1}{r_a} | \chi_b \rangle = E_{1s}(\text{H}) \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \langle \chi_a | \frac{1}{r_a} | \chi_b \rangle.$$

Интеграл перекрывания $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = S_{ab} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)$.

Резонансный интеграл электронно-ядерного взаимодействия можно также взять, перейдя к эллиптическим координатам (см. мат. дополнение).

$$\langle \chi_a | \frac{1}{r_a} | \chi_b \rangle = e^{-R} (1 + R).$$

Используя выражения (9.7), полученные для оценки электронной энергии иона водорода в основном и первом возбужденном состояниях и учитывая, что полная энергия системы в приближении Борна-Оппенгеймера есть сумма электронной и ядерной энергии $\left(\frac{Z_A Z_B}{R}\right)$, получим:

$$E_1 = E_1^c + \frac{1}{R}; \quad E_2 = E_2^c + \frac{1}{R}$$

или

$$E_1 = E_{1s}(\text{H}) + \frac{1}{R} - \left(\frac{A+B}{1+S}\right);$$

$$E_2 = E_{1s}(\text{H}) + \frac{1}{R} + \left(\frac{A-B}{1-S}\right),$$

где $A = \langle \chi_a | \frac{1}{r_a} | \chi_a \rangle$, $B = \langle \chi_a | \frac{1}{r_b} | \chi_b \rangle$, $S = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$.

Так как интегралы A, B больше нуля и можно показать, что $A > B$, то энергия $E_1^n < E_2^n$ и можно нарисовать следующую энергетическую диаграмму:

РИСУНОК.

При этом энергии E_1 соответствует волновая функция $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\chi_a + \chi_b)$, а E_2 -

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\chi_a - \chi_b).$$

Если построить графики изменения $E_1(R)$ и $E_2(R)$ от R , то получим, что функция потенциальной энергии $E_1(R)$ имеет минимум при некотором значении $R = R_e = 2,5 \text{ а.е.}$, а функция $E_2(R)$ непрерывно растет с увеличением R .

РИСУНОК.

Таким образом, для иона H_2^+ в простейшем варианте приближения МО-ЛКАО получаем две кривых потенциальной энергии, одна из которых соответствует $E_1(R)$ образованию химической связи в ионе H_2^+ , соответственно молекулярная орбиталь $\varphi_1 = N(\chi_a + \chi_b)$ (где N есть константа нормировки) называется связывающей МО, а вторая $E_2(R)$ не имеет минимума, и соответствующая ей орбиталь $\varphi_2 = N(\chi_a - \chi_b)$ называется разрыхляющей. Значение R_e , при

котором имеется минимум на потенциальной кривой, называют равновесным межъядерным расстоянием, а глубину потенциальной ямы $\{E(\infty) - E(R_e)\} = D_e$ называют энергией диссоциации системы. Величины R_e и D_e в использованном варианте метода МО-ЛКАО составляют:

$$R_e = 2,5^{(2,0)} \text{ a.e.} = 1,3^{(1,1)} \text{ \AA}, D_e = 1,8^{(2,64)} \text{ эВ} = 170^{(255)} \text{ кДж/моль}$$

и достаточно заметно отличаются от экспериментально определенных значений, которые указаны в скобках. Эти отличия связаны с использованным приближением. При увеличении базисных функций в представлении МО можно получить энергию диссоциации и равновесное расстояние молекулярного иона H_2^+ с экспериментальной точностью.

Полученные две молекулярные орбитали $\varphi_1 = N(\chi_a + \chi_b)$ и $\varphi_2 = N(\chi_a - \chi_b)$, связывающая и разрыхляющая, имеют разную четность по отношению к операции зеркального отражения в плоскости, перпендикулярной к межъядерной оси и проходящей через середину межъядерного расстояния H_2^+ , когда функции χ_a и χ_b меняются местами. При этом φ_1 не меняется, т.е. является четной функцией и обозначается как φ_g (значок g происходит от слова «gerade» - «четная»), а φ_2 меняет свой знак и обозначается как φ_u (значок u происходит от «ungerate» - «нечетная»). Понятно, что функция φ_u обращается в нуль в середине межъядерного расстояния R , т.е. имеет узел. Если нарисовать распределение электронной плотности в H_2^+ , используя контурные диаграммы, в которых каждая линия соответствует определенному значению электронной плотности: $\rho_g = |\varphi_g|^2$ и $\rho_u = |\varphi_u|^2$, то получим следующие две картинки:

РИСУНОК.

Главное отличие в этих диаграммах состоит в том, что для состояния $E_2(R)$ вероятность найти электрон равна нулю в точке между ядрами, тогда как при образовании химической связи $E_1(R)$ электронная плотность между ядрами имеет конечную величину.

Понятие о связывающих и несвязывающих орбиталях распространяется и на более сложные молекулы. Оказывается, что число узлов МО связано с положением соответствующего энергетического уровня. Чем больше узлов, тем выше по энергии он расположен.

Отметим, что молекулярный ион H_2^+ является единственной молекулярной системой, для которой можно точно решить уравнение Шрёдингера в приближении Борна-Оппенгеймера, используя эллиптические координаты и найти «истинные» МО, не аппроксимируя их

разложениями по АО. (Более подробно см. Г.Бете «Квантовая механика простейших систем», ОНТИ, Москва-Ленинград, 1935 г.).

Кроме четности по отношению к плоскости, перпендикулярной к межъядерной оси («u» и «g» состояния), решения уравнения Шрёдингера для H_2^+ , МО характеризуются значением орбитального момента количества движения Λ , который принимает значения 0, 1, 2, 3 ... и соответствующие состояния обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ и т.д. При этом проекция орбитального момента на межъядерную ось может принимать два значения Λ и $-\Lambda$, и энергия состояния не зависит от направления вектора орбитального момента, т.е. каждый из уровней π , δ , ϕ ... дважды вырожден.

Таким образом, МО H_2^+ обозначаются как $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $1\pi_u$, $1\pi_g$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $2\pi_u$, $2\pi_g$ и т.д., где цифра указывает номер уровня определенного типа, например, σ_g в порядке возрастания энергии. Основное состояние H_2^+ есть $1\sigma_g$, первое возбужденное состояние $1\sigma_u$, следующее возбужденное состояние $2\sigma_g$, далее идет $1\pi_g$ и т.д.

Рассмотрим теперь молекулу H_2 . Электронная структура ее может быть представлена как добавление одного электрона на уровни молекулярного иона H_2^+ . Если электрон добавляется на низший уровень, то получим конфигурацию $(1\sigma_g)^2$, если на первый возбужденный – конфигурацию $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$ и т.д. В случае конфигурации $(1\sigma_g)^2$ у нас имеется лишь одна возможность построения волновой функции в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \varphi_1 \alpha(1) \varphi_1 \beta(2) \},$$

где $\varphi_1 = 1\sigma_g$, тогда как для конфигурации $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$ можно построить функции:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \varphi_1 \alpha(1) \varphi_2 \alpha(2) \};$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \varphi_1 \beta(1) \varphi_2 \beta(2) \};$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \varphi_1 \alpha(1) \varphi_2 \beta(2) \};$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \varphi_1 \beta(1) \varphi_2 \alpha(2) \}.$$

Гамильтониан молекулы H_2 содержит оператор кулоновского взаимодействия электронов между собой, который не позволяет провести разделение электронных переменных. Для приближенного решения уравнения Шрёдингера будем использовать метод Хартри-Фока, записывая волновую функцию молекулы как детерминант Слейтера Ψ^s для электронной

конфигурации $(1\sigma_g)^2$ или $(\varphi_1)^2$. Молекулярные орбитали $\{\varphi_i\}$ и соответствующие им электронные энергии теперь должны искажаться как собственные функции и собственные значения оператора Фока (фокиана) \hat{F} . Также как и в случае иона H_2^+ , молекулярные орбитали удобно искать в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Если по аналогии с водородным ионом ограничиться двумя атомными орбиталями, то уравнение Хартри-Фока $\hat{F}\varphi = \varepsilon\varphi$ сведется к системе линейных уравнений, точно таких же как (9.4), в которых матричные элементы H_{ab} нужно заменить на матричные элементы фокиана F_{ab} . Оператор \hat{F} согласно () есть:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + 2\hat{I} - \hat{K} \text{ и отличается от гамильтониана иона } H_2^+ \text{ присутствием кулоновского } \hat{I}$$

и обменного \hat{K} оператора. Матричные элементы $F_{aa} = F_{bb}$ и $F_{ab} = F_{ba}$ кроме одноэлектронных интегралов содержат дополнительно двухэлектронные интегралы, необходимые для вычисления матричных элементов интегральных операторов \hat{I} и \hat{K} .

$$F_{aa} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | 2\hat{I} - \hat{K} | \chi_a \rangle$$

$$F_{ab} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | 2\hat{I} - \hat{K} | \chi_b \rangle,$$

где

$$\langle \chi_a | 2\hat{I} | \chi_a \rangle = 2 \int \chi_a^*(1) \varphi(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \varphi(2) =$$

$$= 2(c_1^* c_1 \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_a \rangle + c_2^* c_2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + c_1^* c_2 \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_b \rangle + c_2^* c_1 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_a \rangle),$$

$$\langle \chi_a | \hat{K} | \chi_a \rangle = \int \chi_a^*(1) \varphi(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \varphi(2) =$$

$$= c_1^* c_1 \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_a \rangle + c_2^* c_2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + c_1^* c_2 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle + c_2^* c_1 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_a \rangle,$$

$$\langle \chi_a | 2\hat{I} | \chi_b \rangle = 2(c_1^* c_1 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle + c_2^* c_2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_b \rangle + c_1^* c_2 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + c_2^* c_1 \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle),$$

$$\langle \chi_a | \hat{K} | \chi_b \rangle = c_1^* c_1 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle + c_2^* c_2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_b \rangle + c_1^* c_2 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + c_2^* c_1 \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle,$$

где $\langle \chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s \rangle = \iint \chi_p^*(1) \chi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2$ есть двухэлектронные интегралы, в которых

интегрирование ведется по координатам первого $(x_1, y_1, z_1) \rightarrow (1)$ и второго $(x_2, y_2, z_2) \rightarrow (2)$

электронов, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$.

Учитывая эквивалентность функций χ_a и χ_b и то, что

$$\langle \chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s \rangle = \langle \chi_r \chi_s | \chi_p \chi_q \rangle = \langle \chi_r \chi_q | \chi_p \chi_s \rangle = \langle \chi_s \chi_q | \chi_r \chi_p \rangle, \text{ получим:}$$

$$F_{aa} = H_{aa} + c_1^* c_1 \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_a \rangle + 2c_2^* c_2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + (c_1^* c_2 + c_2^* c_1) \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_b \rangle,$$

$$F_{ab} = H_{ab} + (c_1^* c_1 + c_2^* c_2) \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_b \rangle + (c_1^* c_2 + c_2^* c_1) \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle,$$

где H_{aa} и H_{ab} есть матричные элементы одноэлектронной части гамильтониана, которые совпадают с матричными элементами гамильтониана для молекулярного иона H_2^+ . Таким образом, для получения матричных элементов Фокиана необходимо вычислить три двухэлектронных интеграла:

$$\langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_a \rangle = \iint \chi_a^*(1) \chi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(1) \chi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 \text{ (одноцентровый кулоновский интеграл),}$$

$$\langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_b \rangle = \iint \chi_a^*(1) \chi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(1) \chi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \text{ (двухцентровый гибридный интеграл) и}$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \iint \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(1) \chi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \text{ (двухцентровый обменный интеграл).}$$

Вычисление этих интегралов достаточно сложно, и рассмотрение методов их расчета выходит за рамки данного пособия. (Подробнее см. Слейтер «Электронная структура молекул»).

Если считать, что матричные элементы F_{aa} и F_{ab} вычислены, то получение МО и соответствующих им одноэлектронных функций будет полностью эквивалентно их расчету для H_2^+ . В результате получим два одноэлектронных уровня энергии ε_g и ε_u , которым соответствуют две МО:

$$\varphi_1 = N_1 (\chi_a + \chi_b) \quad \text{и} \quad \varphi_2 = N_2 (\chi_a - \chi_b) \\ (1\sigma_g) \quad \quad \quad (1\sigma_u)$$

Полная потенциальная энергия молекулы H_2 $E(R)$ будет определяться как среднее значение гамильтониана молекулы $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ на волновой функции Ψ , построенной в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi = \frac{1}{2!} \det \{ \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \}.$$

$$E(R) = 2\varepsilon_1 - \langle \varphi_1 \varphi_1 | \varphi_1 \varphi_1 \rangle + \frac{1}{R} =$$

$$= 2E_{1s}(\text{H}) + \frac{1}{R} - \frac{1}{2(1+S)} (\langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + 2 \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + 4 \langle \chi_a \chi_a | \chi_a \chi_b \rangle) - 2 \left(\frac{A+B}{1+S} \right). \quad (9.9)$$

Также как и для H_2^+ потенциальная кривая $E(R)$ имеет минимум при равновесном значении межъядерного расстояния $R = R_e$, см. рис.

РИСУНОК.

Расчетные значения молекулярных постоянных R_e и D_e , полученные по формуле (9.9), составляют: $R_e = 1,4$ а.е. (1,40), $D_e = 3,62$ эВ (4,46 эВ). В скобках указаны экспериментальные значения.

§ 10. МО двухатомных молекул.

В приближении Хартри-Фока можно получить МО для более сложных гомоядерных двухатомных молекул, используя разложение МО по соответствующим атомным функциям (МО-ЛКАО). При этом также как для H_2^+ появятся орбитали $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_g$ и т.д., где, как уже говорилось, цифра указывает номер МО данного типа в порядке возрастания энергии, буквы σ , π , δ , ϕ ... соответствуют величине момента импульса электрона $l_i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, соответственно, а индексы g и u указывают четность МО по отношению к инверсии в центре симметрии. Если ограничиться рассмотрением главных (максимальных) коэффициентов в разложениях МО по АО типов $1s$, $2s$ и $2p$, то можно представить МО следующим образом:

$$1\sigma_g = N(1s_a + 1s_b) - \text{связывающая МО} \quad \begin{array}{c} \text{+} \quad \text{+} \\ \text{---} \end{array}$$

$$1\sigma_u = N(1s_a - 1s_b) - \text{разрыхляющая МО} \quad \begin{array}{c} \text{+} \quad \text{-} \\ \text{---} \end{array}$$

$$2\sigma_g = N(2s_a + 2s_b) - \text{связывающая МО} \quad \begin{array}{c} \text{+} \quad \text{+} \\ \text{---} \end{array}$$

$$2\sigma_u = N(2s_a - 2s_b) - \text{разрыхляющая МО} \quad \begin{array}{c} \text{+} \quad \text{-} \\ \text{---} \end{array}$$

$$3\sigma_g = N(2p_{za} - 2p_{zb}) - \text{связывающая МО} \quad \begin{array}{c} \text{-} \quad \text{+} \quad \text{+} \quad \text{-} \\ \text{---} \end{array}$$

$$3\sigma_u = N(2p_{za} + 2p_{zb}) - \text{разрыхляющая МО} \quad \begin{array}{c} \text{-} \quad \text{+} \quad \text{-} \quad \text{+} \\ \text{---} \end{array}$$

$$1\pi_u^{x,y} = \begin{cases} N(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\ N(2p_{ya} + 2p_{yb}) \end{cases} \text{ - связывающая МО } \begin{array}{c} \oplus \oplus \\ \ominus \ominus \end{array}$$

$$1\pi_g^{x,y} = \begin{cases} N(2p_{xa} - 2p_{xb}) \\ N(2p_{ya} - 2p_{yb}) \end{cases} \text{ - разрыхляющая МО } \begin{array}{c} \oplus \ominus \\ \ominus \oplus \end{array}$$

Для всех гомоядерных молекул, образованных атомами первого и второго периода, за исключением молекул O_2 и F_2 , наблюдается следующая последовательность одноэлектронных энергий ε_i :

$$\varepsilon(1\sigma_g) < \varepsilon(1\sigma_u) < \varepsilon(2\sigma_g) < \varepsilon(2\sigma_u) < \varepsilon(1\pi_u) < \varepsilon(3\sigma_g) < \varepsilon(1\pi_g) < \varepsilon(3\sigma_u). \quad (10.1)$$

В молекулах O_2 и F_2 орбитальная энергия $\varepsilon(3\sigma_g)$ ниже $\varepsilon(1\pi_u)$.

При уменьшении межъядерного расстояния молекулы ($R \rightarrow 0$) молекулярные орбитали должны переходить в АО объединенного атома, а при $R \rightarrow \infty$ соответствовать АО разделенных атомов. Используя тот факт, что при изменении R симметрия МО должна сохраняться, можно нарисовать следующую корреляционную диаграмму для МО гомоядерных молекул.

РИСУНОК.

Электронные состояния (термы) двухатомных молекул характеризуются квантовыми числами полного спинового и полного орбитального моментов. Как и для атомов, мультиплетность термина $(2S+1)$ обозначают верхним левым индексом, проекцию полного орбитального момента на ось молекулы Λ обозначают большими греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, которые соответствуют значениям $\Lambda = \sum_i l_i = 0, 1, 2, 3, \dots$. Эти обозначения ($^{2S+1}\Lambda$) использованы в таблице. Электронные конфигурации с полностью заполненными (замкнутыми) электронными оболочками, в которых каждая МО дважды занята и нет вырожденных орбиталей (π, δ, \dots), заполненных частично, всегда соответствуют нулевым значениям Λ и S , т.е. состояниям $^1\Sigma$. Справа внизу у обозначения термина для гомоядерных двухатомных молекул ставят индекс «g» или «u», указывающий четность волновой функции по отношению к операции инверсии. Так как каждая МО также является функцией типа «g» или «u», то четность полной волновой функции, составленной в виде произведений МО, определяется с помощью перемножения четностей отдельных орбиталей по правилам $g * g = g$, $u * u = g$ и $g * u = u$. Отсюда следует, что состояния типа «u» могут встретиться только для молекул с нечетным числом электронов. В обозначении термина справа

сверху для состояний $\Sigma(\Lambda = 0)$ стоит знак «+» или «-», который указывает на четность волновой функции по отношению к отражению в плоскости, в которой лежит ось молекулы. Так как все МО типа σ симметричны по отношению к отражению в такой плоскости, состояния Σ^- могут встретиться только для неполностью заполненных (открытых) электронных оболочек, включающих двукратно вырожденные МО (π, δ, \dots). Например, состояние Σ^- возникает в случае, когда две вырожденные π -орбитали заполнены наполовину, и суммарная проекция их орбитального момента равна нулю, $(\pi^+)^1(\pi^-)^1$. Для открытых электронных оболочек гомоядерных двухатомных молекул можно составить волновые функции, соответствующие различным электронным состояниям (термам) молекулы. Так оболочка π^2 порождает состояния ${}^1\Delta_g$, ${}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Sigma_g^+$. Для молекул O_2 и B_2 встречается именно такой тип оболочки. По экспериментальным данным основным состоянием этих молекул является состояние ${}^3\Sigma_g^-$, что согласуется с правилом Гунда, согласно которому наиболее низкое по энергии состояние имеет максимальный спин.

Порядок расположения МО (10.1) позволяет выяснить свойства симметрии основных состояний всех гомоядерных двухатомных молекул, составленных из атомов второго периода, а также оценить прочность их связи, которая зависит от того, насколько число электронов на связывающих орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих МО. Например, молекула H_2 имеет два связывающих электрона, и ее энергия диссоциации почти вдвое больше энергии диссоциации иона H_2^+ . Молекулы He_2 , Be_2 и Na_2 имеют равное число связывающих и разрыхляющих электронов и являются практически несвязанными и т.д. В таблице приведены электронные конфигурации, симметрия основного состояния, энергия диссоциации (D_0)¹ и равновесное межъядерное расстояние для гомоядерных молекул и их положительных ионов.

Таблица 2. Электронные конфигурации, типы основных электронных состояний и спектроскопические параметры (R_e , D_0) гомоядерных двухатомных молекул. (Значения R_e и D_0 взяты из К.-П. Хьюбер, Г. Гергберг «Константы двухатомных молекул», М., «Мир», 1984).

Молекула	Конфигурация	Терм	D_0 , эВ	R_e , Å
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	${}^2\Sigma_g^+$	2,69	1,06
H_2	$(1\sigma_g)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	4,48	0,74

¹ D_0 отличается от D_e , введенной ранее как глубина потенциальной ямы, на энергию нулевого колебательного уровня.

He ₂ ⁺	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	$^2\Sigma_u^+$	2,37	1,08
He ₂	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$	—	—
Li ₂ ⁺	[He ₂] $(2\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$	1,4	—
Li ₂	[He ₂] $(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$	1,04	2,67
Be ₂	[Li ₂] $(2\sigma_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$	—	—
B ₂	[Be ₂] $(1\pi_u)^2$	$^3\Sigma_g^-$	3,0	1,59
C ₂	[B ₂] $(1\pi_u)^4$	$^1\Sigma_g^+$	6,21	1,24
C ₂ ⁻	[B ₂] $(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$	8,4	1,27
N ₂ ⁺	[B ₂] $(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$	8,71	1,12
N ₂	[B ₂] $(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$	9,76	1,10
O ₂ ⁺	[N ₂] $(1\pi_g)^1$	$^2\Pi_g$	6,66	1,12
O ₂	[N ₂] $(1\pi_g)^2$	$^3\Sigma_g^+$	5,12	1,21
F ₂ ⁺	[O ₂] $(1\pi_g)^3$	$^2\Pi_g$	3,33	1,32
F ₂	[O ₂] $(1\pi_g)^4$	$^1\Sigma_g^+$	1,60	1,41
Ne ₂	[F ₂] $(3\sigma_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$	—	—

Для гетероядерных двухатомных молекул, также как и для гомоядерных, используется понятие о связывающих и разрыхляющих МО. Однако, так как гетероядерные молекулы не имеют центра инверсии, МО характеризуются четностью по отношению к этой операции. По этой причине коэффициенты при АО одного типа от разных атомов (например, $1s_a$ и $1s_b$) не совпадают, как это было в случае молекул с одинаковыми атомами, а определяются в результате решения уравнений Хартри-Фока-Рутана. Приблизительно состояния гетероядерных молекул можно рассматривать, как возмущенные (видоизмененные) состояния гомоядерных аналогов. Например, состав МО для молекулы СО в некотором смысле аналогичен составу МО в молекуле N₂, для

молекулы NO аналогом будет молекулярный ион O_2^+ и т.д. Для гетероядерных молекул также полезно использовать корреляционные диаграммы.

РИСУНОК.

Из корреляционных диаграмм (рис.) следует, что при изменении межъядерного расстояния R одноэлектронные энергии, соответствующие МО, меняются, так что при разных значениях R двухатомная молекула может иметь различные электронные конфигурации, что часто наблюдается в практических расчетах. При этом для $\varepsilon_i(R)$ действует «правило непересечения», согласно которому потенциальные кривые $\varepsilon_i(R)$, которым соответствуют МО одной и той же симметрии, не могут пересечься. Порядок следования одноэлектронных уровней для гетероядерных двухатомных молекул при равновесном значении межъядерного расстояния $R = R_e$ следующий:

$$1\sigma < 2\sigma < 3\sigma < 4\sigma < 1\pi < 5\sigma < 2\pi < 6\sigma.$$

Заметим, что отнесение МО к связывающим или разрыхляющим орбиталям для гетероядерных молекул не всегда совпадает с отнесением в случае гомоядерных молекул. Например, для молекулы LiH МО 2σ имеет связывающий характер, тогда как орбитали $1\sigma_u$ гомоядерных молекул разрыхляющие.

§ 11. МО многоатомных молекул.

Молекулярные орбитали многоатомных молекул, как правило, ищут в виде разложений по базисным функциям, в качестве которых удобно выбирать функции, аппроксимирующие атомные орбитали (АО):

$$\varphi = \sum_i^M c_i \chi_i. \quad (11.1)$$

Коэффициенты c_i получают, решая итерационным методом систему уравнений Хартри-Фока-Рутана:

$$\widehat{F}\bar{c} = \varepsilon \widehat{S}\bar{c},$$

где \widehat{F} - матрица фокиана, \widehat{S} - матрица интегралов перекрытия базисных функций и \bar{c} - вектор-столбец, представляющий МО φ в пространстве базисных функций $\{\chi_i\}$. Понятно, что главная сложность в расчете МО многоатомной молекулы состоит в получении интегралов, необходимых для вычисления матричных элементов F_{pq} . При этом получаемые результаты и вычислительные затраты сильно зависят от выбора системы базисных функций. В качестве базиса, конечно, можно

использовать АО, полученные в результате решения уравнений Хартри-Фока для атомов, однако из довольно сложно получить, а кроме того они не представимы в аналитическом виде. Слейтером была предложена простая схема приближенной записи АО. По Слейтеру атомная орбиталь φ_{nlm} задается в виде:

$$\varphi_{nlm} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (11.2)$$

где n, l, m - главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, N – нормировочный множитель, ζ - параметр, определяемый через эффективный заряд атомного ядра $Z_{\text{эфф}}$, и эффективное главное квантовое число $n^* \left(\zeta = \frac{Z_{\text{эфф}}}{n^*} \right)$, $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = P_{lm}(\cos \vartheta)e^{im\varphi}$ - шаровые функции. Слейтер ввел правила определения $Z_{\text{эфф}}$ через константы экранирования заряда ядра другими электронами и рекомендовал эффективные главные квантовые числа n^* . Таким образом, в этом подходе каждый электрон в атоме рассматривается точно также как в водородоподобном атоме, с эффективным зарядом $Z_{\text{эфф}}$ и эффективным главным квантовым числом n^* , и его энергия задается также как в атоме водорода:

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{\text{эфф}}}{n^*} \right)^2.$$

Волновые функции (11.2) называют орбиталями слейтеровского типа (STO – Slater type orbital). Главное отличие STO от истинных АО состоит в том, что их радиальные части не имеют узлов. На рисунке приведен график зависимости от r радиальной части STO (пунктирная линия) и радиальной части точной АО 5s-типа.

РИСУНОК.

Параметры ζ_i базисных функций слейтеровского типа можно находить вариационным путем, подбирая те значения, которые дают минимальное значение полной энергии атома. При этом каждую АО с квантовыми числами n, l, m ($\varphi_{n,l,m}$) можно искать в виде линейной комбинации STO с разными значениями параметров ζ_i .

Использование базисных функций STO оказалось крайне сложным для проведения реальных расчетов, особенно для многоатомных молекул. Главная трудность возникла при расчете трехцентровых и четырехцентровых двухэлектронных интегралов, входящих в матричные элементы фокиана - $\langle \chi_a \chi_b | \chi_c \chi_a \rangle$ и $\langle \chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d \rangle$. По этой причине вместо базисных функций стали

использовать базисные функции гауссового типа (GTO – Gaussian type orbitals), в которых в экспоненциальном множителе вместо r стоит r^2 :

$$\varphi_{nlm} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2}Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (11.3)$$

Радиальные части базисных функций GTO удобно записывать в декартовых координатах как:

$$\chi_i = x^m y^n z^p e^{-\zeta r^2}. \quad (11.3a)$$

Главное преимущество GTO состоит в том, что произведение двух гауссовых функций, центрированных в разных точках a и b , эквивалентно одной гауссовой функции, расположенной между этими точками, т.е. $\chi_a \chi_b = \chi_c$. Вследствие этого свойства трехцентровые и четырехцентровые интегралы могут быть сведены к двухцентровым, которые достаточно просто вычислить.

Расплатой за более легкое вычисление интегралов является существенное увеличение числа базисных функций, которые необходимы для получения результатов с той же точностью, что и в случае использования базиса STO. Кроме большой размерности базиса GTO по сравнению с базисом STO недостатком GTO является то, что они не удовлетворяют граничным условиям на ядре, которые накладываются на АО ($\frac{\varphi(r)}{\varphi'(r)} = -\frac{Z}{l+1}$, conditions). Для примера приведем расчет

энергии атома водорода с использованием различного числа базисных функций GTO для аппроксимации АО (Ю. Абашкин, А. Дементьев).

n, GTO	E, ат. ед.
1	-0,424413
2	-0,435813
3	-0,496979
4	-0,499277
5	-0,499809
6	-0,499940
7	-0,499976
10	-0,499999

Из приведенных данных видно, что для получения энергии атома водорода с точностью до шестой значащей цифры нужно взять 10 базисных функций GTO. В настоящее время практические расчеты молекул проводятся в базисах АО, аппроксимированных функциями гауссового типа. При этом число базисных функций GTO может очень сильно варьироваться ($n = 10 \div 1000$).

Существует много способов задания базиса для получения МО методом ССП. Среди них выделим следующие.

1. Минимальный базисный набор включает только АО атомов, заполненных электронами в их основных состояниях. Например, минимальный базис для молекулы H_2 включает две функции $\chi(1s_a)$ и $\chi(1s_b)$. В случае молекулы воды минимальный базис состоит из 7 функций: $1S_{H_1}$, $1S_{H_2}$, $1S_O$, $2S_O$, $2p_{xO}$, $2p_{yO}$ и $2p_{zO}$.

Каждая АО может быть выбрана как орбиталь слейтеровского типа (STO), которая в свою очередь аппроксимируется разложением в ряд по n функциям гауссового типа – базис STO-nG, где $n = 3, 4, 6$. Коэффициенты в разложении STO по GTO подбираются методом наименьших квадратов. Другой способ задания АО через GTO состоит в их подборе из условия минимальности хартри-фоковской энергии атома, рассчитанной в базисе GTO. При этом для аппроксимации АО оставляется лишь часть гауссовых функций, вносящих главный вклад в ее разложение. Таким образом, формируются базисы из сгруппированных гауссовых функций (contracted basis sets). Каждую группу гауссовых функций с постоянными весами можно интерпретировать как одну базисную функцию или АО.

2. Двухэкспонентный базис (DZ, double-zeta). Каждая АО заполненной электронной оболочки аппроксимируется двумя базисными функциями. По сравнению с минимальным базисом число функций удваивается. Базисные функции выбираются как STO-nG или как контрактированные наборы GTO.

3. Трехэкспонентный базис (TZ, triple-zeta). Каждая АО заполненной оболочки атома, образующего молекулу, аппроксимируется тремя базисными функциями.

4. Базисные системы с разной аппроксимацией АО внутренней и внешней электронной оболочки (split-valence basis sets). Например, для атома C 1s-АО аппроксимируется одной функцией, а 2s- и 2p-АО двумя.

5. Базисы с включением поляризационных функций (DZP, TZP). В базис добавляются АО, которые не заполнены электронами в атомах. Включение этих АО позволяет лучше описать МО. Например, для 1s АО включают поляризационную функцию 2p, для 2p - 3d и т.д. Существенно отметить, что поляризационные функции локализованы в тех же областях пространства, что и валентные АО.

6. Базисы с включением диффузных функций. Эти базисы включают базисные функции с малыми значениями экспоненциальных параметров ζ , которые локализованы вдалеке от ядер и описывают МО ридбергова типа.

В литературе, посвященной квантово-химическим расчетам, часто встречаются следующие обозначения базисов.

3-21G – базис, в котором для АО внутренней электронной оболочки использована одна сгруппированная функция, состоящая из трех примитивных GTO, а валентные АО представлены двумя функциями – одной сгруппированной, включающей две примитивные GTO, и одной примитивной GTO. Аналогичным способом расшифровывается обозначение 6-31G.

6-31G* - базис с включением одной поляризационной функции для каждого атома, входящего в молекулу.

6-31G** - базис с включением двух поляризационных функций.

Для базисов из сгруппированных гауссовых функций или контрактированных GTO используются обозначения: (4s)/[2s], (9s5p)/[3s2p], (10s6p)/[5s3p] и т.д.

Эти обозначения указывают, что из базисов, включающих n примитивных гауссовых функций, сделаны базисы меньшей размерности, в которых часть базисных функций состоит из групп GTO с постоянными весами. Например, (9s)/[3s] означает, что в результате атомного расчета, выполненного в базисе из 9 примитивных GTO типа s, построены три базисные функции, использованные для аппроксимации MO.

при функциях, центрированных на ядрах H, будут пренебрежимо малы; в) валентные MO – орбитали, образованные АО внешних оболочек атомов, в которых каждая из АО входит с весом одного порядка, т.е. в этих орбиталях невозможно выделить преимущественного вклада какой-либо АО; с MO ридбергова типа – орбитали, локализованные вдалеке от центра масс молекулы и похожие на АО водородоподобного атома с некоторым эффективным зарядом ядра, помещенного в центр масс (или центр заряда) молекулы. Понятно, что для получения одноэлектронных энергий внутренних электронов (эти энергии важны, например, при интерпретации рентгеноэлектронных спектров молекул) базис должен включать АО, локализованные около ядер. В расчетах равновесной геометрической структуры молекулы для основного электронного состояния наиболее важны валентные MO, определяющие конформацию системы и ее стабильность. Соответственно упор необходимо делать на выбор базисных АО внешних оболочек. Наконец, при описании возбужденных электронных состояний, в которых заселены ридберговские MO, базис должен включать диффузные функции (функции с малыми экспоненциальными ζ , которые локализованы вдалеке от ядер).

Для молекул, не обладающих симметрией равновесной геометрической структуры, молекулярные орбитали φ_i нумеруют в порядке возрастания соответствующих одноэлектронных уровней, и электронную конфигурацию характеризуют их числами заполнения: $(\varphi_1)^{n_1} (\varphi_2)^{n_2} \dots (\varphi_N)^{n_N}$, где n_i принимают значения 0, 1 и 2. Замкнутая электронная оболочка описывается конфигурацией $(\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 \dots (\varphi_N)^2$ для N-электронной молекулы и ей соответствует одна детерминантная функция. Если молекула имеет элементы симметрии, то ее МО дополнительно классифицируются по своим симметричным свойствам. В этом случае для каждой МО необходимо указывать тип симметрии, также как это делалось для атомов и двухатомных молекул. Обозначения МО для симметричных молекул вводятся в соответствии с принятой в теории групп записью неприводимых представлений. Теория групп также используется при записи полных волновых функций молекул (см. «Теория групп» в математическом дополнении). Например, для молекулы воды (H_2O , $R_e(\text{OH}) = 1$ ат. ед., $\angle \text{HOH} = 105^\circ$) электронная конфигурация основного состояния 1A_1 записывается как $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)$, где обозначения a_1 , b_2 и b_1 характеризуют различные по симметричным свойствам МО, также как A_1 указывает на симметрию многоэлектронной функции. Поясним это более подробно. В общем случае операцией симметрии называют перемещение тела, которое переводит его в эквивалентное положение. Для молекулы это такая операция, после которой сохраняется неизменной ядерная конфигурация. Молекула H_2O , имеющая геометрию равнобедренного треугольника, переходит сама в себя при следующих операциях (см. рис. 11.1):

РИСУНОК.

Поворот всей молекулы на угол 180° - ядро атома кислорода остается на месте, а ядра H_1 и H_2 меняются местами (C_2); отражение в плоскости $\sigma(yz)$, в которой лежит молекула, все ядра остаются на своих местах; отражение в плоскости $\sigma(xz)$, перпендикулярной плоскости молекулы - ядро O остается на месте, ядра H_1 и H_2 меняются местами; единичная или тождественная операция (I), при которой с молекулой ничего не происходит. По определению в математике группой называют совокупность элементов, связанных между собой в соответствии с некоторыми правилами. Четыре элемента $\{I, C_2, \sigma(xz), \sigma(yz)\}$ образуют группу. Формальные результаты теории групп, в которой элементам не приписывается какой-либо физический смысл, позволяют без решения уравнений сказать, что для молекулы воды МО, а также многоэлектронные функции могут быть четырех типов: a_1 , a_2 , b_1 и b_2 . При этом к типу a_1 относятся функции, не меняющие знака при всех операциях симметрии (группы); волновые функции типа a_2 меняют знак при отражениях в плоскостях $\sigma(xz)$ и $\sigma(yz)$; к типу b_1 относятся функции, меняющие знак при повороте на 180° (C_2) и

при отражении в плоскости $\sigma(yz)$ и, наконец, орбитали типа b_2 меняют свой знак при операциях C_2 и $\sigma(xz)$. Заметим, что симметричные свойства МО накладывают определенные ограничения на тип атомных орбиталей (АО), используемых для ее представления в виде ЛКАО. Действительно, например, орбитали a_2 и b_1 не могут быть составлены как линейные комбинации АО s-типа, так как эти функции не меняют свой знак при отражении в плоскости молекулы. Для представления таких орбиталей подходят лишь компоненты $2p_x$ атомных орбиталей $2p$, а также некоторые компоненты АО типов d, f и т.д. Аналогичную симметрию ядерного остова (C_{2v}) имеет молекула формальдегида H_2CO . Ее электронная конфигурация для основного состояния 1A_1 записывается как $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2 (4a_1)^2 (1b_1)^2 (5a_1)^2 (2b_2)^2$.

Для молекулы аммиака NH_3 имеются операции симметрии: I , C_3 (120°) и C_3 (240°) – повороты на угол 120° и 240° вокруг оси, проходящей через ядро N и центр треугольника, образованного ядрами водорода, а также три плоскости отражения ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$), проходящие через ядро N и биссектрисы углов равностороннего треугольника ядер водорода. Эти шесть операций образуют группу C_{3v} , для которой МО могут быть только трех типов: a_1 , a_2 и e . При этом, как следует из теории групп, орбитали типа e относятся к дважды вырожденному энергетическому уровню. Основное электронное состояние NH_3 имеет симметрию 1A_1 с электронной конфигурацией $(1a_1)^2 (1e)^4 (2a_1)^2$.

Все симметричные молекулы характеризуются так называемыми точечными группами симметрии, образованными из следующих операций симметрии:

1. I – тождественное преобразование;
2. C_n – поворот вокруг оси на угол $\frac{2\pi}{n}$. Ось с наибольшим n называют главной осью симметрии;
3. σ – отражение в плоскости: обычно выделяют отражение в плоскости, перпендикулярной к главной оси σ_h (h – от английского слова horizontal – горизонтальная) и σ_v (v – от vertical – вертикальная); σ_d обозначает отражение в плоскости, проходящей через главную ось и делящей пополам угол между двумя осями второго порядка, перпендикулярными главной оси симметрии (C_2');
4. S_n – поворот на $\frac{2\pi}{n}$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси поворота (зеркальная поворотная ось);

5. i – операция инверсии в центре симметрии. При этой операции вектор \vec{r} , определяющий какую-либо точку, переходит в $-\vec{r}$ ($i\vec{r} = -\vec{r}$).

В соответствии с набором операций симметрии, характеризующим ядерный остов, молекулу относят к определенной точечной группе. Среди точечных групп выделим следующие.

- C_{nv} – точечные группы симметрии правильной n -угольной пирамиды. C_{2v} – молекула H_2O , C_{3v} – молекула NH_3 .
- D_{nh} – группы симметрии правильной n -угольной призмы. D_{6h} – молекула бензола C_6H_6 .
- T_d – группа тетраэдра, включает 24 элемента симметрии. CH_4 относится к этой группе.
- O_h – группа симметрии куба, включает 48 элементов. Такая симметрия характерна для комплексных соединений типа MeL_6 (PtF_6), в которых лиганды расположены в вершинах октаэдра.

§ 12. π -электронное приближение. Метод Хюккеля. Другие полуэмпирические методы.

Рассмотрим молекулы, у которых все ядра лежат в одной плоскости. В химии к таким молекулам относятся альтернантные углеводороды, у которых чередуются одинарные и двойные связи (бутадиен, гексатриен) и ароматические соединения (бензол, нафталин, фенантрен). Так как эти молекулы симметричны по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ядра, то все их МО делятся на два типа – симметричные, т.е. не меняющие знака при отражении в плоскости молекулы, которые называют σ -орбиталями, и антисимметричные, меняющие свой знак при операции отражения, которые называют π -орбиталями. Разделение МО на σ и π часто используют также по отношению к локальной симметрии молекулы, то есть по отношению к операции отражения в плоскости выделенного фрагмента молекулы, в частности к отдельной связи. π -электронные МО представляются линейными комбинациями тех компонент атомных орбиталей, которые меняют знак при отражении в плоскости. Например, для АО типа p компонент p_z , если ось Z перпендикулярна плоскости молекулы. Кроме того, как следствие симметрии, матричные элементы фокиана, образованные функциями σ и π типов, обращаются в нуль, то есть $\langle \chi_\sigma | \hat{F} | \chi_\pi \rangle = 0$. Таким образом, вековое уравнение $\det | \hat{F} - \varepsilon \hat{S} | = 0$ разделяется на два уравнения:

$$\det |F^\pi - \varepsilon S^\pi| \quad \text{и} \quad \det |F^\sigma - \varepsilon S^\sigma|,$$

так как матрицы \hat{F} и \hat{S} принимают блочный вид.

$$\hat{F} = \begin{vmatrix} \boxed{F^\sigma} & \boxed{0} \\ \boxed{0} & \boxed{F^\pi} \end{vmatrix}, \quad \hat{S} = \begin{vmatrix} \boxed{S^\sigma} & \boxed{0} \\ \boxed{0} & \boxed{S^\pi} \end{vmatrix}.$$

Как правило, уровни энергии π -орбиталей располагаются выше уровней заполненных σ -орбиталей и отделены от них. По этой причине приближенно возможно обособленное рассмотрение π -электронной системы молекулы при фиксированных σ -орбиталях ее остова. Такой подход к расчету электронной молекулярной структуры называют π -электронным приближением. Простейшей органической молекулой, для которой возможно использовать π -электронное приближение, является молекула этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Если для ее описания в хартри-фоковском приближении выбрать минимальный базис АО, включающий функции 1s, 2s и 2p атомов C и 1s атомные орбитали водорода, то МО π -типа будут образованы лишь двумя функциями $\chi_a = 2p_z(C_1)$ и $\chi_b = 2p_z(C_2)$. При фиксированных σ -орбиталях задача нахождения МО в π -электронном приближении сведется к определению МО молекулы водорода в базисе из двух АО, решение которой уже было рассмотрено прежде (см. §).

Для рассмотрения π -электронных систем часто использовался весьма простой эмпирический метод, предложенный Хюккелем. В приближении Хюккеля (Hückel approximation) предполагается: а) каждый π -электрон описывается эффективным одноэлектронным гамильтонианом $\hat{H}(i)$ и от каждого атома, поставляющего электрон в систему, берется одна АО ($2p_z$); б) все интегралы перекрывания между разными базисными функциями обращаются в ноль:

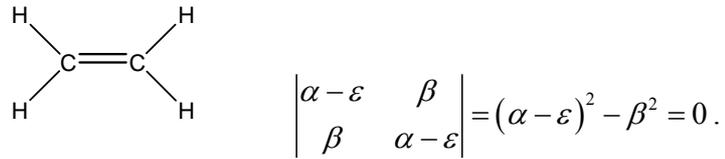
$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij};$$

в) диагональные матричные элементы гамильтониана задаются эмпирическим параметром α :

$H_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | \hat{H} | \chi_\mu \rangle = \alpha$. Недиagonальные элементы $H_{\mu\nu}$ считаются эмпирическим параметром β , если функции μ и ν центрированы на соседних атомах, и равны нулю для функций несоседних ядер:

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{H} | \chi_\nu \rangle = \begin{cases} \beta, & \text{если } \mu, \nu \text{ — соседи;} \\ 0, & \text{если } \mu, \nu \text{ относятся к несоседним ядрам.} \end{cases}$$

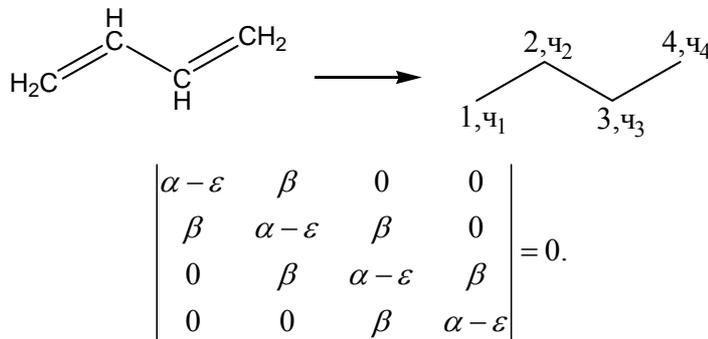
В случае молекулы этилена для нахождения одноэлектронных уровней энергии (орбитальных энергий) в методе Хюккеля необходимо решить вековое уравнение 2-ого порядка:



Решая уравнение, получаем две орбитальные энергии: $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ и $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$, которым

соответствуют две МО: $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$ и $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$.

Для молекулы бутадиена в этом приближении получим вековое уравнение 4-ого порядка:



Разделив уравнение на β^4 и обозначив $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, получим:

$$\left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = 0.$$

или $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, откуда находим $x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$, что эквивалентно

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta; \quad \text{—————} \quad e_4$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta; \quad \text{—————} \quad e_3$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0,618\beta; \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{—————} \end{array} \quad e_2$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1,618\beta; \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{—————} \end{array} \quad e_1$$

Нумерация орбитальных энергий начинается с наиболее глубокого уровня, так как параметры α и β являются отрицательными величинами. Параметр α можно приближенно считать равным орбитальной энергии атома углерода, равной -11,5 эВ. Значение параметра β в зависимости от метода оценки лежит в интервале от -1 эВ до -2,5 эВ. Например, оценка β по термодимическим данным для бутадиена дает значение ~ -1 эВ, а оценка по энергии возбуждения молекулы приводит к $\beta = -2,35$ эВ. В то же время постоянная β не сильно меняется при переходе от одной молекулы к другой, что и позволяет использовать метод Хюккеля для оценки изменения какой-либо одной молекулярной характеристики в ряде молекул.

Полная энергия электронного состояния в приближении Хюккеля есть сумма орбитальных энергий ε_i , умноженных на соответствующие числа заполнения n_i :

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i.$$

Для основного состояния бутадиена π -электронная энергия составляет:

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2\alpha + 4,472\beta.$$

Если первое возбужденное состояние бутадиена рассматривать как переход одного электрона с верхней занятой МО (ВЗМО) на нижнюю свободную орбиталь (НСМО), то энергия возбуждения ΔE составит:

$$E = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 2 \cdot (0,618)\beta.$$

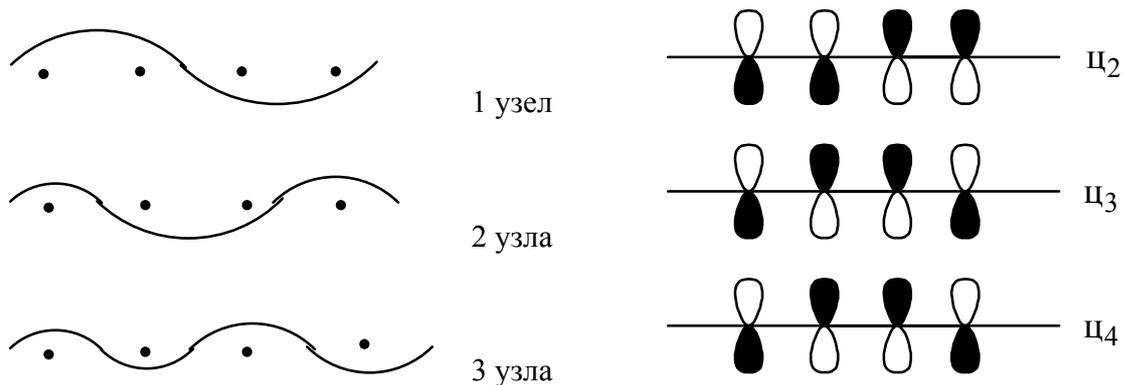
Подставляя ε_i в систему уравнений $\hat{H}c_i = \varepsilon_i c_i$, найдем молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3); \\ \varphi_2 &= 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3); \\ \varphi_3 &= 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3); \\ \varphi_4 &= 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3). \end{aligned}$$

Заметим, что орбитальные энергии увеличиваются с увеличением числа узлов у волновой функции. Функция φ_1 не имеет узлов, функция φ_2 меняет знак между 2 и 3 ядрами, т.е. имеет один узел, φ_3 имеет 2 узла, т.к. меняет знак между ядрами 1, 2 и 3, 4, φ_4 обладает 3 узлами. Если $2p_z$ АО

изобразить как , где затемненная часть соответствует ее отрицательным значениям, то орбитали бутадиена будет соответствовать следующая схема:





Качественно поведение МО совпадает с результатом, полученным в модели свободного электрона (см. § Модельные задачи).

Аналогичным образом можно в методе Хюккеля описать полиен с произвольным числом чередующихся одинарных и двойных связей: $C_1=C_2-C_3=C_4-C_5=C_6 \dots C_{n-1}-C_n$. Орбитальные энергии будут определяться из решения следующего векового уравнения:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 1 & x & 1 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad D_n = 0.$$

Вычисляя детерминанты D_n для $x=1,2,3,\dots$, получим следующие полиномы от x :

$$\begin{aligned} D_1 &= x \\ D_2 &= x^2 - 1 \\ D_3 &= x^3 - 2x \\ D_4 &= x^4 + 3x^2 + 1 \\ &\text{-----} \\ D_n &= xD_{n-1} - D_{n-2}. \end{aligned}$$

Полученное рекуррентное соотношение совпадает с соотношением для полиномов Чебышева от аргумента ϑ , если положить $x = 2 \cos \vartheta$.

$$T_n(\vartheta) = 2 \cos \vartheta T_{n-1}(\vartheta) - T_{n-2}(\vartheta),$$

$$\text{где } T_n(\vartheta) = \frac{\sin(n+1)\vartheta}{\sin \vartheta}.$$

Из условия $D_n = T_n(\vartheta) = \frac{\sin(n+1)\vartheta}{\sin \vartheta} = 0$ получаем:

$$(n+1)\vartheta = j\pi, \quad j=1,2,3,\dots,n,$$

откуда следует $x_j = 2 \cos \vartheta = 2 \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$ или $E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$, где n – число атомов углерода в цепи, а j нумерует орбитальные энергии.

Для полиена с произвольным числом атомов n (n – четно) C_nH_{n+2} , также как для молекулы бутадиена, можно оценить наименьшую энергию возбуждения как переход электрона с ВЗМО $\left(j = \frac{n}{2}\right)$ на НСМО $\left(j = \frac{n}{2} + 1\right)$:

$$\Delta E = 2\beta \left\{ \cos\left\{\frac{\left(\frac{n}{2}+1\right)\pi}{n+1}\right\} - \cos\left\{\frac{\frac{n}{2}\pi}{n+1}\right\} \right\} = 4\beta \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{1}{2(n+1)}\right) = 4\beta \sin\left(\frac{1}{2(n+1)}\right).$$

$$\left(\cos \alpha - \cos \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \right).$$

$$\Delta E \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad n \rightarrow \infty.$$

Таким образом, при увеличении числа атомов в полиене энергетическая щель или энергия возбуждения стремится к нулю, что не согласуется с экспериментальными данными, согласно которым $\Delta E \sim 2\text{эВ}$ при $N \rightarrow \infty$. По всей видимости, такое несоответствие объясняется недостатками использованной модели.

В приближении Хюккеля аналитически находятся также орбитальные энергии и МО циклических полиенов с n атомами C в кольце (циклобутадиен, циклопентадиенил, бензол и т.д.), для которых вековое уравнения имеет вид:

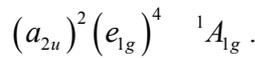
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad \text{где} \quad x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}.$$

Орбитальные энергии ε_k определяются по формуле $\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{n} j$ ($j=1,2,\dots,n$). В

частности, для молекулы бензола получим орбитальные энергии, пронумерованные в порядке возрастания:

$$\begin{aligned}
 j = 6 \quad \varepsilon_1(a_{2u}) &= \alpha + 2\beta & \left(\cos \frac{12\pi}{6} = 1 \right) \\
 j = 1; 5 \quad \varepsilon_2(e_{1g}) &= \alpha + \beta & \left(\cos \frac{2\pi}{6} = \cos \frac{10\pi}{6} = \frac{1}{2} \right) \\
 j = 2; 4 \quad \varepsilon_3(e_{2u}) &= \alpha - \beta & \left(\cos \frac{4\pi}{6} = \cos \frac{8\pi}{6} = -\frac{1}{2} \right) \\
 j = 3 \quad \varepsilon_4(b_{2g}) &= \alpha - 2\beta & \left(\cos \frac{6\pi}{6} \right)
 \end{aligned}$$

Уровни энергии ε_2 и ε_3 или в обозначениях, учитывающих симметричные свойства МО, e_{1g} и e_{2u} , являются дважды вырожденными. Электронная конфигурация основного состояния бензола без учета σ -электронной оболочки записывается как:



Полная π -электронная энергия $E = 2\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2$.

Заметим, что также как в случае молекулы бутадиена, по мере увеличения орбитальной энергии увеличивается число узлов МО. Качественно такая же картина нами была получена при рассмотрении этой молекулы в модели свободного электрона.

Молекулярные орбитали бензола в методе Хюккеля получаются следующие:

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= \sqrt{\frac{1}{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6) \rightarrow \varepsilon_1; \\
 \left. \begin{aligned}
 \varphi_2 &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \\
 \varphi_3 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6)
 \end{aligned} \right\} \rightarrow \varepsilon_2; \\
 \left. \begin{aligned}
 \varphi_4 &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \\
 \varphi_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)
 \end{aligned} \right\} \rightarrow \varepsilon_3; \\
 \varphi_6 &= \sqrt{\frac{1}{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6) \rightarrow \varepsilon_4.
 \end{aligned}$$

В теорию Хюккеля можно включить и другие атомы, принимающие участие в образовании π -электронной оболочки, введя дополнительные параметры, определяющие соответствующие им матричные элементы. Похожим образом в схему Хюккеля включается также часть σ -электронной оболочки (валентные МО). Это так называемый расширенный метод Хюккеля, в котором диагональные матричные элементы одноэлектронного эффективного оператора

$\langle \chi_\mu | \hat{H}(i) | \chi_\mu \rangle = \alpha_\mu$ обычно задается как потенциалы ионизации соответствующих атомов в валентных состояниях, а недиагональные $H_{\mu\nu}$ для соседних атомов μ и ν определяются как

$$H_{\mu\nu} = \frac{k}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\nu)S_{\mu\nu}, \text{ где } S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \text{ есть интеграл перекрывания, а параметр } k = 1,75.$$

В настоящее время приближение Хюккеля практически не используется, так как современная вычислительная техника позволяет проводить расчеты молекулярных характеристик в более точных приближениях.

Между точным самосогласованным решением уравнений Хартри-Фока-Рутана и их эмпирической имитацией в методе Хюккеля лежит пропасть различных полуэмпирических схем расчета, в которых матричные элементы фокиана оцениваются различными способами. Подробное описание полуэмпирических методов содержится в двухтомнике «Полуэмпирические методы расчета электронной структуры», Москва, «Мир», 1980, тт. 1-2. Большая часть этих методов использует приближение полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП или «complete neglect of the differential overlap» (CNDO)). В этом подходе считается, что для любой пары АО, центрированных на разных ядрах μ и ν , дифференциальное перекрывание $\chi_\mu \chi_\nu dv = 0$. При этом в матричных элементах фокиана не нужно рассчитывать большое число двухэлектронных интегралов, что позволяет кардинально сократить время их расчета на вычислительных машинах. Кроме того, опускаются двухцентровые и трехцентровые одноэлектронные интегралы операторов кинетической энергии и электрон-ядерного взаимодействия. Среди полуэмпирических схем, которые получили довольно широкое распространение, укажем следующие: ППДП/1 и ППДП/2, ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), МЧПДП (модифицированный метод ЧПДП) AM1 (первая версия, разработанная в городе Остин, США, Austine model).

§ 13. Заряды на атомах, порядок связи, свободная валентность.

Рассмотрим волновую функцию молекулы с замкнутой электронной оболочкой из N электронов в приближении Хартри-Фока-Рутана. Каждая МО φ_i входит в детерминантную волновую функцию дважды, со спиновой функцией $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Полный электронный заряд молекулы Q определяется как:

$$Q = \sum_i^{N/2} 2 \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle e = -N,$$

где N – число электронов, e – заряд электрона в ат. единицах, $e = -1$, $\varphi_i = \sum_k^M c_{ik} \chi_k$.

Система базисных функций $\{\chi_k\}$ обычно составляется из атомных орбиталей, центрированных на ядрах молекулы. Если молекула состоит из нескольких ядер, обозначенных а, b и с, то можно выделить три подсистемы базисных функций $\{\chi_k^a\}$, $\{\chi_k^b\}$ и $\{\chi_k^c\}$, в которые входят функции, центрированные на ядрах атомов а, b и с, соответственно. Разложение МО φ_i по базису теперь будет выглядеть как :

$$\varphi_i = \sum_k^{M_a} c_{ik}^a \chi_k^a + \sum_k^{M_b} c_{ik}^b \chi_k^b + \sum_k^{M_c} c_{ik}^c \chi_k^c.$$

В более общем случае для многоатомной молекулы с k ядрами, обозначаемыми буквами $\alpha, \beta, \gamma \dots$:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha=1}^k \left(\sum_k^{M_\alpha} c_{ik}^\alpha \chi_k^\alpha \right),$$

где k – число ядер в системе, а M_α – число базисных функций, центрированных на ядре α . После подстановки последнего выражения в Q получаем:

$$Q = \sum_{\alpha, \beta}^k \left(2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_k^{M_\alpha} \sum_l^{M_\beta} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^\beta \langle \chi_k^{*\alpha} | \chi_l^\beta \rangle \right).$$

Перепишем это выражение, сгруппировав члены, относящиеся к одному ядру.

$$Q = N = \sum_{\alpha}^k \left(2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\beta}^k \sum_k^{M_\alpha} \sum_l^{M_\beta} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^\beta \langle \chi_k^\alpha | \chi_l^\beta \rangle \right) = \sum_{\alpha}^k P_{\alpha},$$

где P_{α} можно трактовать как электронный заряд атома α . Если учесть, что атом α имеет ядро с зарядом Z_{α} , то полный эффективный заряд атома α будет $q_{\alpha} = Z_{\alpha} - P_{\alpha}$. Данная схема приближенной оценки зарядов атомов, образующих молекулу была предложена Маллиkenом (К. Mulliken), и вычисленное таким образом распределение зарядов в молекуле называют распределением по Малликену. Заметим, что $\sum_{\alpha} q_{\alpha} = 0$, что соответствует нейтральности молекулы.

Суммы $P_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_k^{M_\alpha} \sum_l^{M_\beta} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^\beta$ называют порядками связей между атомами α и β . В простом

методе МО или методе Хюккеля предполагается, что АО χ_i^α разных центров не перекрываются, т.е. $\langle \chi_k^\alpha | \chi_l^\beta \rangle = 0$ для $\alpha \neq \beta$ и что χ_i^α одного центра ортогональны и нормированы: $\langle \chi_k^\alpha | \chi_l^\beta \rangle = \delta_{kl}$. В

этом случае эффективные заряды на атомах q_α будут равны 1, и имеет смысл рассматривать только порядки связей.

Например, для молекулы бутадиена, которая была рассмотрена ранее, были получены следующие МО, занятые электронами:

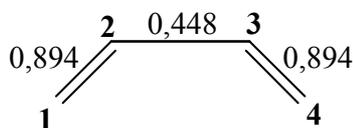
$$\varphi_1 = 0,3717\chi_1 + 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 + 0,3717\chi_4,$$

$$\varphi_2 = 0,6015\chi_1 + 0,3717\chi_2 - 0,3717\chi_3 - 0,6015\chi_4.$$

Соответственно порядки связей:

$$P_{12} = P_{34} = 2(0,3717)(0,6015) + 2(0,3717)(0,6015) = 0,894,$$

$$P_{23} = 2(0,6015)^2 - 2(0,3717)^2 = 0,448.$$



Если принять, что порядок связи для σ -электронов $P_{\alpha\beta}^\sigma = 1$, то можно получить в методе Хюккеля следующую таблицу:

	Этилен	Бутадиен	Бензол	Ацетилен
$P_{\alpha\beta}$	2	1,6894; 1,448	1,667	3

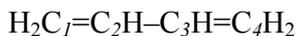
Качественно цифры в таблице приближенно соответствуют кратности связей, которые приводятся в химических формулах.

Порядки связей также используются для определения валентного состояния атома. Рассмотрим атом I, который связан с атомами p, r и s, тогда сумма порядков связей будет характеризовать его валентное состояние:

$$N = P_{ip} + P_{ir} + P_{is}.$$

Если для атома в химических соединениях можно найти максимальное значение N_{\max} , то величина

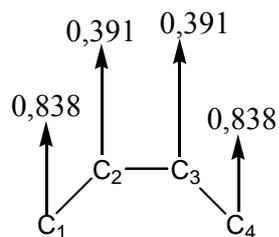
$F_i = N_{\max} - N$ называется его свободной валентностью. Например, для молекулы бутадиена



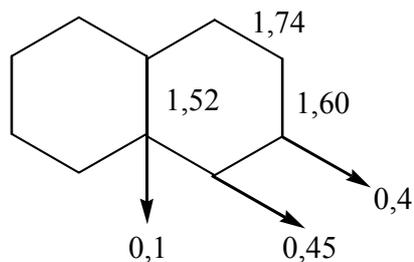
для атома C_1 $N_{\text{C}_1} = P_{1\text{H}}^\sigma + P_{\text{H}}^\sigma + P_{\text{C}_1\text{C}_2}^\sigma + P_{\text{C}_1\text{C}_2}^\pi = 3,894$;

для атома C_2 $N_{\text{C}_2} = P_{\text{H}}^\sigma + P_{\text{C}_1\text{C}_2}^\sigma + P_{\text{C}_2\text{C}_3}^\sigma + P_{\text{C}_1\text{C}_2}^\pi + P_{\text{C}_2\text{C}_3}^\pi = 4,341$.

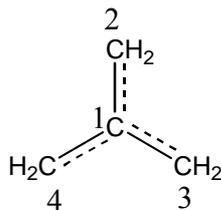
N_{\max} для углеводородов принято 4,732. Таким образом, свободные валентности атомов углерода в молекуле бутадиена будут 0,838 для C_1 и 0,391 для C_2 , что обычно изображается на диаграмме:



Нафталин.



Дополнения к определению индекса свободной валентности.



Предполагают, что максимальная сумма порядков связей достигается в этой молекуле. В методе Хюккеля секулярное уравнение для определения одноэлектронных энергий и МО запишется:

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

$$(\alpha - E)\{(\alpha - E)^2 - 3\beta^2\} = 0$$

$$E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta;$$

$$E_2 = \alpha;$$

$$E_3 = \alpha;$$

$$E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta.$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_4;$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_2 + \chi_3 + \chi_4).$$

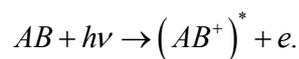
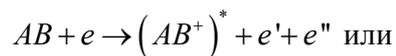
$$P_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$N_{\max} = 3P^\sigma + 3 \frac{1}{\sqrt{3}} = 4,73$$

$$F = N_{\max} - N.$$

§ 14. Ограниченность одноэлектронной модели. Понятие о корреляционной энергии. Возбужденные состояния молекул.

Одноэлектронная модель широко используется во многих теоретических интерпретациях экспериментальных данных. В частности, описание рентгеновских и Оже-спектров, возникающих в результате распада высоковозбужденных дырочных состояний молекул по существу основано на этой модели. Поясним образование упомянутых дырочных состояний и возникновение спектров в рамках простого двухстадийного подхода. На первой стадии в результате взаимодействия молекулы с быстрым электроном (e) или фотоном (hv) образуется «дырка» или вакансия на одноэлектронных уровнях внутренних (остовных) МО, что соответствует появлению очень высоковозбужденного (дырочного) состояния молекулярного иона:



Далее, на второй стадии происходит заполнение этой вакансии электроном с выделением кванта электромагнитного излучения hv (рентгеновский спектр), либо с выбросом электрона (Оже-эффект). Эта схема, представленная на рис.14.1, лежит в основе современных представлений о фотоэлектронной (а), электронной (б), рентгеновской (в) и Оже-электронной спектроскопии.

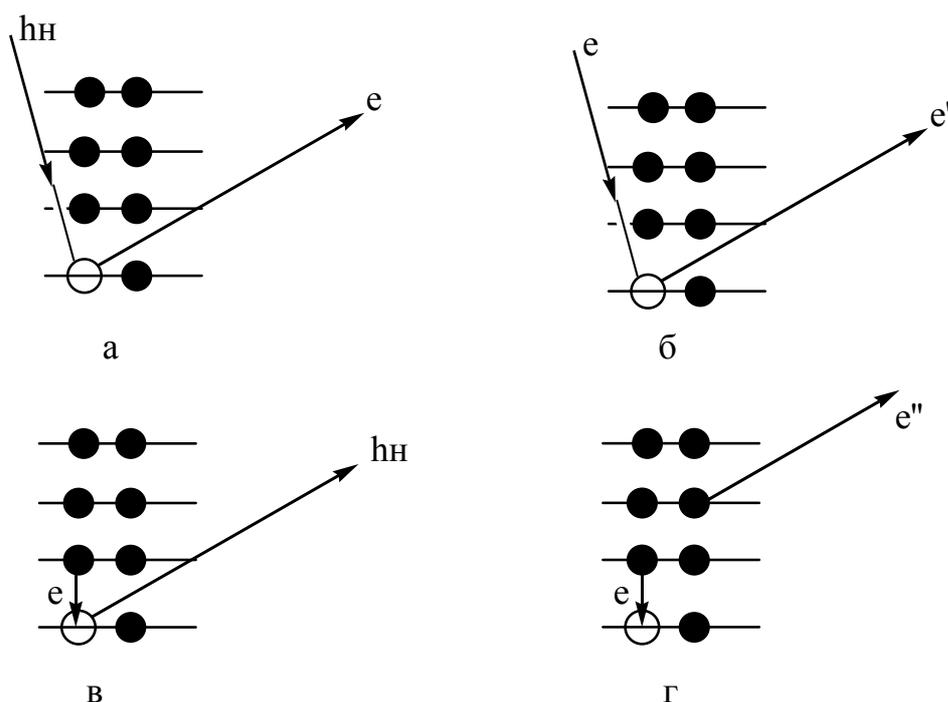


Рисунок 14.1. Схема, поясняющая возникновение фотоэлектронного (а), электрон-электронного (б), рентгеновского эмиссионного (в) и Оже-электронного спектров.

В рамках одноэлектронной модели также возможно адекватное описание ридберговских или ридберговских состояний молекул, которые образованы переходом электрона с валентных МО уровней в состояния, аналогичные состояниям эффективного водородоподобного атома. Ридберговское состояние молекулы характеризуется тем, что один электрон движется так далеко от всех ядер и других электронов, что создаваемое ими силовое поле может быть хорошо приближено полем некоторого точечного положительного заряда. Энергии таких состояний электрона E_n определяются также как в атоме водорода эффективным главным квантовым числом $n_{\text{эфф}} = n - \delta$, где δ – поправка, называемая квантовым дефектом:

$$E_n = -\frac{R}{(n - \delta)^2}.$$

Для молекул из атомов I и II периодов n обычно начинается с 3, для более тяжелых молекул ридберговские состояния отвечают большим значениям главного квантового числа. Например, для двухатомной молекулы калия, K_2 , имеется три серии возбужденных состояний, которые описываются как переходы электрона с АО 4s на АО с $n > 7$. Для совпадения теоретических и экспериментальных данных квантовый дефект δ подбирается для каждого значения n .

Методом ССП (МО-ЛКАО) с удовлетворительной точностью рассчитываются равновесные геометрии молекул в основных электронных состояниях с замкнутыми электронными оболочками и многие другие характеристики, такие как частоты колебаний, дипольные моменты и т.д.

Понятно, что результаты расчетов зависят от базиса, выбранного для разложения МО. Однако, даже если базис АО таков, что результат не меняется при его расширении (хартри-фоковский предел), метод Хартри-Фока не может привести к точным значениям собственных значений (энергии E) и точным волновым функциям молекулярного гамильтониана. Разность истинного (точного) значения некоторой наблюдаемой величины и ее значения, полученного в хартри-фоковском пределе, называют корреляционной поправкой. В случае энергии – корреляционной энергией: $E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}$. Под точной энергией $E_{\text{точн}}$ понимают истинную энергию системы в нерелятивистском варианте квантовой механики. Во многих задачах учет корреляционных поправок является принципиально важным. Так без выхода за рамки хартри-фоковского приближения нельзя с удовлетворительной точностью получить энергии диссоциации и ионизации молекул, активационные барьеры реакций, а также, хотя бы качественно описать возбужденные электронные состояния, включающие переходы электронов в валентной области.

Термин корреляция взят из математической теории вероятности, где вводится понятие о коррелированных (связанных друг с другом) и некоррелированных переменных. В квантовой механике вероятность найти один электрон в точке \bar{r}_1 , а второй в точке \bar{r}_2 определяется (задается) двухэлектронной функцией плотности $r(r_1, r_2) = \langle \Phi(r_1, r_2 \dots r_N) | \Phi(r_1, r_2 \dots r_N) \rangle_{r_3 \dots r_N}$, где интегрирование выполнено по всем переменным $r_3, r_4 \dots r_N$, кроме r_1 и r_2 . Так как при малых расстояниях между электронами $r_{12} = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ кулоновское взаимодействие (отталкивание) электронов увеличивается:

$V(r_1, r_2) \approx \frac{1}{r_{12}}$, то при $r_{12} \rightarrow 0$ по энергетическим соображениям ($V(r_1, r_2) \rightarrow \infty$) вероятность найти

два электрона одновременно в одной и той же точке должна быть нулевой, т.е. $\Gamma(r_1, r_2) = 0$.

Оказывается, что в случае волновой функции $\Phi(r_1, r_2 \dots r_N)$, заданной детерминантом Слейтера, не существует корреляции между электронами с разными спинами, т.е. функция $\Gamma(r_1, r_2)$ не меняется при $r_{12} \rightarrow 0$, что является одной из причин возникновения корреляционной поправки.

Кроме того, волновая функция, заданная как один детерминант, не в состоянии правильно описать диссоциацию молекулы на отдельные атомы. Например, волновая функция молекулы водорода при увеличении межъядерного расстояния ($R \rightarrow \infty$) должна перейти в произведение двух атомных функций: $\Psi(r_1, r_2) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \chi_a(r_1) \chi_b(r_2)$. В действительности:

$$\begin{aligned}
\det\{\varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2)\} &= \varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2) - \varphi(2)\alpha(2)\varphi(1)\beta(1) = \\
&= \varphi(1)\varphi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \\
&= \frac{1}{2}\{\chi_a(1) + \chi_b(1)\}\{\chi_a(2) + \chi_b(2)\}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \\
&= \frac{1}{2}\{\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2) + \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)\}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].
\end{aligned}$$

Как видно из последнего выражения, при $R \rightarrow \infty$ в волновой функции будут присутствовать произведения $\chi_a(1)\chi_a(2)$ и $\chi_b(1)\chi_b(2)$, отвечающие ситуации, когда два электрона локализованы около ядра а или b, т.е. описывающие отрицательный ион H⁻. Таким образом, Хартри-фоковская функция при $R \rightarrow \infty$ будет описывать смесь ионов водорода (H⁺, H⁻) и нейтральные атомы, что не согласуется с физикой и химией реакции диссоциации H₂.

Другим примером неправильного поведения однотерминантной функции является молекула LiH. Для этой молекулы с четырьмя электронами $\{(1\sigma)^2(2\sigma)^2$ - электронная конфигурация} МО 1σ почти полностью составлена из 1s АО лития, а МО 2σ есть линейная комбинация 2s, 2p_z АО Li и 1s АО водорода. При $R \rightarrow \infty$ МО 1σ переходит в 1s-орбиталь Li, а 2σ МО – в АО 1s водорода. Следовательно, на диссоциационном пределе мы имеем конфигурацию $(1s_{Li})^2(1s_H)^2$, что соответствует ионному состоянию Li⁺H⁻ с двумя электронами на атоме Li и двумя на атоме H. Потенциальная кривая $E(R)$, найденная методом МО ЛКАО (ССП), для молекулы LiH будет идти к ионному пределу, тогда как точная $E(R)$ должна асимптотически приближаться к сумме энергий двух нейтральных атомов (см. рис. 14.2).

РИСУНОК.

Корреляционная энергия молекулы примерно составляет 0,5 % от ее полной энергии. Например, для молекулы N₂ в основном электронном состоянии $^1\Sigma_g^+$ хартри-фоковская энергия $E_{\text{ХФ}}$ составляет: $E_{\text{ХФ}} = -108,9956$ ат.ед. при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 1,094$ Å, а корреляционная энергия $E_{\text{корр}} = -0,5382$ ат.ед. = -14,6 эВ, то есть на один электрон приходится около 1 эВ корреляционной энергии. Изменение $E_{\text{корр}}$ при диссоциации или образовании молекул представляют, по счастью, меньшие величины, что позволяет, хотя и с большой погрешностью, рассчитывать энергии диссоциации молекул в рамках приближения Хартри-Фока. Увеличение $E_{\text{корр}}$ молекулы N₂ при диссоциации составляет ~ 0,166 ат.ед. = 4,517 эВ (44 % от экспериментальной энергии диссоциации $D_e = 9,902$ эВ). Заметим, что релятивистская поправка к

полной энергии молекул также достаточно велика (для $N_2 \sim 1,4$ эВ), но в отличие от $E_{корр}$ она практически не меняется при изменении межъядерных расстояний, т.е. не влияет на точность расчета характеристик молекул, составленных из атомов первых трех периодов. При переходе к более тяжелым системам релятивистские ошибки растут, и их учет становится обязательным.

Одноэлектронная модель, как уже упоминалось, практически не может дать количественных результатов при описании возбужденных электронных состояний молекул, особенно молекул с открытыми электронными оболочками в основном состоянии. Например, для иона молекулы азота N_2^+ экспериментально установлено, что возбужденное электронное состояние есть $^2\Pi_u$ с электронной конфигурацией $(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3$ лежит на 1,16 эВ выше основного состояния $x^2\Sigma_g^+$ с конфигурацией $(3\sigma_g)^1(1\pi_u)^4$. Расчет этих состояний в приближении Хартри-Фока приводит к совершенно иному результату: основным состоянием оказывается состояние $^2\Pi_u$, а возбужденным $^2\Sigma_g^+$ с энергией возбуждения 0,63 эВ. Другим хорошим примером, указывающим на необходимость отказа от представления волновых функций в одноэлектронной модели, является ситуация, возникающая при описании возбужденных состояний бензола. Спектр поглощения паров бензола в ультрафиолетовой области с максимумом при 2600 Å (4,9 эВ) известен со времен начала развития спектроскопии, однако количественное его описание с точностью до 1 эВ было выполнено только в последнее время с использованием методов, учитывающих корреляционные эффекты.

Имеется достаточно много различных способов учета корреляционных поправок, среди которых будут рассмотрены лишь несколько основных.

§ 15. Метод конфигурационного взаимодействия.

Для электронной оболочки молекулы в предыдущих разделах (см. § МО многоатомных молекул) было введено понятие конфигурации, которая определялась указанием чисел заполнения орбитальных уровней n_i . Если все орбитальные уровни невырождены, то каждой конфигурации отвечает одна детерминантная функция, в которой каждая орбиталь φ_i может встретиться дважды, со спиновой функцией α или β , т.е. имеется две спин-орбитали $\varphi_i\alpha$ и $\varphi_i\beta$ ($n_i = 2$) или один раз ($n_i = 1$). Таким образом, каждый детерминант Слейтера, составленный из спин-орбиталей, отвечает электронной конфигурации. (В случае вырожденных МО, вообще говоря, можно прстроить несколько детерминантов, отвечающих одной конфигурации).

Пусть $\{\varphi_i\}$ есть набор орбиталей, полученный в результате решения уравнений Хартри-Фока, и из них составлен набор спин-орбиталей $\{\psi_i\}$, образованный умножением каждой пространственной части φ_i на спиновую функцию α или β . Основное состояние молекулы с N электронами в теории МО описывается детерминантом Слейтера Ψ_0 , в который входят спин-орбитали, отвечающие низшим орбитальным энергиям:

$$\Psi_0 = \det \{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\}.$$

В результате решения уравнений Хартри-Фока число получаемых спин-орбиталей, вообще говоря, бесконечно или равно $2M$, если для представления орбиталей φ_i использовано M базисных функций. Тогда из оставшихся $2M - N$ виртуальных орбиталей можно построить однократно

$$\text{возбужденные детерминанты } \Psi \left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix} \right) = \det \{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_{i-1} \psi_p \psi_{i+1} \dots \psi_N\};$$

двукратно возбужденные детерминанты $\Psi \left(\begin{smallmatrix} pr \\ ij \end{smallmatrix} \right)$, в которых две занятые МО, φ_i и φ_j заменены на

виртуальные φ_p и φ_r ; трехкратно возбужденные - $\Psi \left(\begin{smallmatrix} prs \\ ijk \end{smallmatrix} \right)$; четырехкратно возбужденные $\Psi \left(\begin{smallmatrix} prsq \\ ijkl \end{smallmatrix} \right)$

и т.д. Если функции $\{\psi_i\}$ образуют полный набор $\left(\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1 \right)$, т.е. любую одноэлектронную

функцию можно представить в виде разложения $\sum_i c_i \psi_i$, то произвольную многоэлектронную

функцию $\Psi(1, 2, \dots, N)$ можно представить в виде линейной комбинации детерминантных функций:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_p c_p \Psi \left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix} \right) + \sum_{pr} c_{pr} \Psi \left(\begin{smallmatrix} pr \\ ij \end{smallmatrix} \right) + \sum_{prs} c_{prs} \Psi \left(\begin{smallmatrix} prs \\ ijk \end{smallmatrix} \right) + \dots$$

Действительно, если $\{\psi_i\}$ - полный набор функций, то, зафиксировав координаты всех электронов, кроме N -ого, будем иметь одноэлектронную функцию $\Psi(N)$, которую можно записать в виде разложения:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_i c_i(1, 2, \dots, N-1) \Psi_i(N),$$

где коэффициенты являются функциями от координат $N-1$ электронов. Повторим эту процедуру, зафиксировав переменные $1, 2, \dots, N-2$ в коэффициентах разложения $c_i(1, 2, \dots, N-2, N-1)$, и получим:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{i,j} c_{ij}(1, 2, \dots, N-2) \Psi_i(N-1) \Psi_j(N).$$

Повторяя эту процедуру, волновую функцию от переменных N электронов представим в виде разложения по произведениям спин-орбиталей:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{i, j, k \dots n} c_{ijk\dots n} \Psi_i(1) \Psi_j(2) \Psi_k(3) \dots \Psi_n(N).$$

Так как функция $\Psi(1, 2, \dots, N)$ антисимметрична по отношению к перестановкам координат электронов, то произведения в предыдущем разложении можно сгруппировать в детерминанты (конфигурации) и получить представление многоэлектронной функции в виде разложения по детерминантным функциям:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_K c_K \Psi_K(1, 2, \dots, N),$$

где K – соответствует набору индексов $ijk\dots n$.

При таком представлении волновой функции задача поиска собственных функций и собственных значений молекулярного гамильтониана \hat{H} сведется, также как и в случае оператора Фока, к решению векового уравнения:

$$\det |\hat{H} - E\hat{S}| = 0,$$

из которого будут находиться энергии E_1, E_2, \dots , и поиску соответствующих векторов \bar{c} , составленных из коэффициентов c_K при решении системы линейных уравнений:

$$\hat{H}\bar{c} = E\hat{S}\bar{c}.$$

Здесь \hat{H} - матрица электронного гамильтониана с элементами $H_{KL} = \langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_L \rangle$, \hat{S} - матрица интегралов перекрывания (метрика пространства) с элементами $S_{KL} = \langle \Psi_K | \Psi_L \rangle$ и \bar{c} - вектор-столбец, составленный из коэффициентов c_K .

В общем случае в качестве базиса одночастичных функций могут быть взяты не обязательно хартри-фоковские функции $\{\varphi_i\}$, а любые базисные функции, например, АО. Такой метод приближенного решения уравнения Шредингера для электронной задачи называют методом конфигурационного взаимодействия (КВ). Можно доказать (теорема МакДональдса), что получаемые в методе КВ энергии E_1, E_2, \dots являются оценками сверху точных собственных значений гамильтониана и таким образом приближенно соответствуют возбужденным электронным состояниям системы. При этом с увеличением числа конфигураций в разложении волновой функции точность получаемых результатов возрастает.

Поясним использование метода КВ на примере молекулы бензола. Основное электронное состояние ${}^1A_{1g}$ этой молекулы имеет электронную конфигурацию $(a_{2u})^2(e_{2g})^2(e_{1g})^4$, в которой орбитали a_{2u} и e_{1g} антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы (орбитали π -типа). Рассмотрим ситуацию, когда один электрон с высшего занятого уровня e_{1g} переходит на более высокий уровень e_{2u} . Так как оба эти уровня дважды вырождены, то появляется 8 различных способов построения детерминантных функций, соответствующих возбужденной электронной конфигурации $(a_{2u})^2(e_{2g})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$, представленных на схеме 15.1.

Схема 15.1. Возможные однократно возбужденные детерминантные функции, возникающие при переходе электрона с верхнего занятого уровня e_{2g} на нижний свободный e_{2u} .

Детерминант Слейтера	Распределение электронов по уровням с учетом из спина.
Ψ_0 (основное состояние)	
Ψ_1	
Ψ_2	
Ψ_3	
Ψ_4	
Ψ_5	
Ψ_6	
Ψ_7	
Ψ_8	

Волновая функция молекулы бензола в простейшем варианте КВ записывается в виде линейной комбинации девяти детерминантов:

$$\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + \dots + c_8\Psi_8 = \sum_{K=0}^8 c_K\Psi_K.$$

В результате для молекулы бензола получаем шесть возбужденных электронных состояний: три синглетных состояния: ${}^1E_{1u}$, ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$ и три триплетных состояния: ${}^3E_{1u}$, ${}^3B_{1u}$, ${}^3B_{2u}$ (состояния ${}^1E_{1u}$ и ${}^3E_{1u}$ дважды вырождены). Такой простой расчет положения возбужденных состояний бензола был выполнен Поплом в 1953 году в рамках полуэмпирической схемы вычисления матричных элементов (метод Паризера – Паре – Попла) гамильтониана. Полученные результаты (Таблица 15.1, столбец 2) лишь качественно согласовались с экспериментальными данными (столбец 1). Использование неэмпирического метода КВ с включением порядка 10^6 конфигураций (колонка 3)

позволило получить количественное согласие рассчитанных положений возбужденных уровней с экспериментом.

Таблица 15.1. Энергии возбуждения (ΔE) электронных состояний молекулы бензола.

Состояние	ΔE			
	Эксперимент [x]	ППП [xx]	КВ [xxx]	Более точный расчет МКССП+ТВ[xxxx]
X $^1A_{1g}$	0	0	0	0
$^3B_{1u}$	3,95	1,5	4,06	3,89
$^3E_{1u}$	4,76	2,2	5,02	4,50
$^3B_{2u}$	5,60	3,0	6,02	5,44
$^1B_{2u}$	4,90	5	5,25	4,70
$^1B_{1u}$	6,20	5,8	6,60	6,10
$^1E_{1u}$	6,95	8	7,47	7,06

Отметим, что для расчета энергий возбуждений молекулы бензола с ошибками менее 0,2 эВ волновая функция должна включать очень много конфигураций. Так например, расширение числа конфигураций до 20000 с одновременной оптимизацией МО для нескольких состояний позволяет получить энергии низших электронных состояний с ошибками 1 – 2 эВ. Результаты наиболее точных современных расчетов спектра бензола с ошибками в ΔE менее 0,2 эВ требуют эффективного учета $10^6 - 10^9$ конфигураций. Такая ситуация является типичной для большинства молекул. При этом, к сожалению, в таких расчетах теряются привычные в химии представления об образовании химических связей в молекулах.

В рассмотренном примере при построении детерминантных функций ψ_i не принималась во внимание их пространственная и спиновая симметрия. При более вдумчивом подходе нужно учесть, что точная волновая функция описывает некоторое определенное электронное состояние молекулы, характеризуемое типом точечной симметрии и определенным значением спина S и его проекции на ось S_z , то есть является собственной для оператора \hat{S}^2 с собственным значением $S(S+1)$ и для оператора \hat{S}_z с собственным значением S_z . В этом случае при ее представлении в методе КВ детерминанты можно всегда сгруппировать таким образом, что каждый член

разложения будет иметь точно ту же симметрию, что и точная волновая функция. Такие сгруппированные функции принято называть конфигурационными функциями состояния (КФС). Если мы ищем решения с известной симметрией, то КФС можно построить заранее и тем самым сократить число базисных функций в методе КВ. Как правило, в молекулярных задачах строят КФС, учитывая лишь спиновую симметрию. С этой целью из детерминантных функций Ψ_i образуют функции, собственные для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z с определенными собственными значениями. Например, если задача состоит в расчете синглетных электронных состояний бензола, т.е. состояний с $S = 0$ и $S_z = 0$, то возможными КФС будут следующие функции: $\Psi_0, \Psi_1 - \Psi_5, \Psi_2 - \Psi_6$. Функции (см. § Спин) Ψ_3, Ψ_4, Ψ_7 и Ψ_8 не нужно использовать, так как они описывают триплетные состояния ($S = 1$ и $S_z = 1$) и их вклады в синглетную функцию нулевые.

§ 16. Метод валентных связей или валентных схем (ВС).

Как следует из результатов предыдущего параграфа для представления волновой функции в методе КВ следует использовать КФС (конфигурационные функции состояния), которые должны быть собственными для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z . Так как операторы \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z многоэлектронной системы симметричны относительно перестановок координат электронов, то они коммутируют с оператором антисимметризации $\widehat{A} = \sum_p (-1)^p P$, т.е. $\widehat{A}\widehat{S}^2 = \widehat{S}^2\widehat{A}$ и $\widehat{A}\widehat{S}_z = \widehat{S}_z\widehat{A}$, откуда следует, что антисимметризацию волновой функции можно выполнить после построения ее правильной спиновой части. Один из способов построения собственных функций спиновых операторов основан на использовании спиновых скобок $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ и носит название метод валентных схем или связей. При этом формально каждая спиновая скобка $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]$ может быть сопоставлена связи, образованной электронами i и j . Исторически это сопоставление связано с тем, что первый расчет основного состояния молекулы водорода, выполненный Гайтлером и Лондоном в 1927 году [Heitler H., London F.Z. Phys. 44, 556 (1927)], был сделан вариационным методом с волновой функцией $\Psi(1,2)$, составленной из АО водорода χ_a и χ_b следующим образом:

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \det \begin{vmatrix} \chi_a(1)\alpha(1) & \chi_a(2)\alpha(2) \\ \chi_b(1)\beta(1) & \chi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \det \begin{vmatrix} \chi_a(1)\beta(1) & \chi_a(2)\beta(2) \\ \chi_b(1)\alpha(1) & \chi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= [\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= A\chi_a(1)\chi_b(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].\end{aligned}$$

Использование спиновой скобки $[\alpha\beta - \beta\alpha]$ в волновой функции привело к связанному состоянию молекулы H_2 , т.е. к потенциальной кривой с наличием минимума и таким образом появление спинового спаривания $[\alpha\beta - \beta\alpha]$ стало трактоваться как образование связи. Спиновые функции $\alpha(i)$ и $\beta(j)$ приписываются двум орбиталям χ_i и χ_j , центрированным на ядрах i и j молекулы. По этой причине отдельные спиновые скобки (спаренные спины) относят к пространственным областям молекулы, где по аналогии с H_2 можно ожидать появление химической связи. Такая трактовка на самом деле достаточно бессмысленна в отрыве от рассмотрения распределения электронной плотности и заряда в молекуле, однако на этот факт не обращают внимания и спиновые функции $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]$ изображают классическими валентными штрихами на структурной химической формуле молекулы. Поскольку каждой спиновой структуре, образованной из спиновых скобок, в этом случае соответствует свой набор химических связей, поскольку электронное состояние, которое описывается волновой функцией, состоящей из линейной комбинации КФС с разными спиновыми спариваниями, возможно считать резонансным состоянием между разными структурами. Если ядра молекулы изобразить точками и каждой такой спиновой скобке поставить в соответствие черту, соединяющую центры (ядра), к которым начально приписаны электроны, то совокупность этих линий образует валентную схему.

Поясним это на примере молекулы бензола. Будем рассматривать эту молекулу в π -электронном приближении, в котором рассматривается только шесть электронов и используется шесть базисных АО функций ($2p_z$ компоненты АО на каждом ядре углерода). Если ядрам С сопоставить точки, то синглетную волновую функцию бензола в методе КВ можно построить, используя следующие КФС и соответствующие им валентные схемы:

$$1. \Psi_I = A\{\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\chi_4(4)\chi_5(5)\chi_6(6)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\} * \\ * [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)][\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)]$$

РИСУНОК.

$$2. \Psi_{II} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3)] *$$

$$*[\alpha(4)\beta(5) - \beta(4)\alpha(5)][\alpha(6)\beta(1) - \beta(6)\alpha(1)]$$

РИСУНОК.

$$3. \Psi_{III} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] * \\ *[\alpha(3)\beta(6) - \beta(3)\alpha(6)][\alpha(4)\beta(5) - \beta(4)\alpha(5)]$$

РИСУНОК.

$$4. \Psi_{IV} = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(4) - \beta(1)\alpha(4)] * \\ *[\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3)][\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)]$$

РИСУНОК.

$$5. \Psi_V = A\{\chi_1(1)\dots\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(6) - \beta(1)\alpha(6)] * \\ *[\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)][\alpha(2)\beta(5) - \beta(2)\alpha(5)]$$

РИСУНОК.

Первые две валентные схемы принято называть структурами Кекуле, а следующие три – структурами Дьюара. Таким образом, волновая функция синглетного основного состояния представляется как линейная комбинация пяти структур, и с этой волновой функцией мы находим минимум на потенциальной поверхности, т.е. стабильную равновесную структуру молекулы.

Стабилизацию молекулы приписывали «резонансу» различных структур. Отсюда возникла теория резонанса, одно время широко используемая в органической химии.

Как следует из выше изложенного на самом деле каждая валентная схема (структура) не имеет физического смысла, а просто является КФС в представлении волновой функции:

$$\Psi(1, 2\dots 6) = c_1\Psi_I + c_2\Psi_{II} + c_3\Psi_{III} + c_4\Psi_{IV} + c_5\Psi_V + c_6\Psi_{VI}.$$

Коэффициенты c_i определяют вклад каждой КФС (структуры или валентной схемы) в полную функцию. Понятно, что при расширении базиса $\{\chi\}$ число КФС будет расти. Такой метод построения КФС в метод КВ называют методом валентных схем или связей (ВС). В этом методе существует способ построения линейно независимых КФС, каждой из которых сопоставляется валентная схема или диаграмма Румера. Если АО входит в детерминант дважды со спином α и β , то на диаграмме ей соответствует петля, и этой схеме соответствует ионная структура. КФС бензола:

$\Psi = A\{\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_5(5)\chi_6(6)\}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)][\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] * \alpha(5)\beta(6)$ будет соответствовать диаграмма:

РИСУНОК.

и т.д. Румером было доказано, что при построении диаграмм следует выбирать лишь диаграммы с непересекающимися линиями, т.к. именно соответствующие им КФС образуют систему линейно независимых базисных функций.

В молекулярных расчетах метод ВС с неортогональными базисными АО $\{\chi_i\}$ практически не используется, так как требует больших затрат времени на расчет матричных элементов гамильтониана. Тем не менее интерпретация образования химических связей в молекулах за счет спаривания спинов электронов соседних атомов широко до сих пор используется в химической литературе.

Таким образом, метод ВС по существу является одним из вариантов метода КВ, а котором использована определенная процедура построения правильных спиновых функций и в качестве одноэлектронных функций берется набор АО, а не МО. Волновую функцию, полученную в методе КВ, всегда можно представить через функции ВС и таким образом при использовании всего набора базиса одноэлектронных функций эти методы эквивалентны. При ограниченном использовании КФС результаты КВ и ВС расчетов могут сильно различаться за счет разной скорости сходимости используемых разложений к точной волновой функции.

Для примера рассмотрим представление детерминантной функции основного состояния молекулы

водорода $\det\{\varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2)\}$, в которой МО $\varphi = (\chi_a + \chi_b) \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$. Подставляя φ в

детерминант, получим с точностью до нормировочного множителя:

$$\det\{\varphi(1)\alpha(1)\varphi(2)\beta(2)\} = \det\{\chi_a(1)\alpha(1)\chi_a(2)\beta(2)\} + \det\{\chi_b(1)\alpha(1)\chi_b(2)\beta(2)\} + \\ + \det\{\chi_a(1)\alpha(1)\chi_b(2)\beta(2)\} - \det\{\chi_a(1)\beta(1)\chi_b(2)\beta(2)\}.$$

Полученная линейная комбинация детерминантов есть сумма двух ионных и одной ковалентной структур - $(H_a^- + H_b^+) + (H_a^+ + H_b^-) + (H - H)$. Более подробное описание метода ВС см. в книге (Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф «Квантовая механика молекул», Москва, «Мир», 1972).

§ 17. Многочастичная теория возмущений. Теория возмущений Мёллера-Плессе (Möller – Plesset).

Одним из наиболее распространенных методов приближенного решения уравнения Шрёдингера в квантовой механике является теория возмущений. Основная идея метода заключается в приближенном вычислении собственных значений и функций оператора \widehat{H} с помощью известных результатов, полученных для оператора \widehat{H}_0 , который отличается от \widehat{H} на оператор \widehat{V} , называемый возмущением. Предполагается, что оператор \widehat{V} слабо меняет спектр начального оператора \widehat{H}_0 , т.е. является малой величиной.

Таким образом $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}$ и спектр \widehat{H}_0 известен:

$$H_0 |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (i = 0, 1, 2, \dots). \quad (17.1)$$

Нам желательно получить собственную функцию Ψ и собственное значение E оператора H для основного состояния системы, которые определяются из уравнения:

$$\begin{aligned} H |\Psi\rangle &= (\widehat{H}_0 + \widehat{V}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{или} \\ H_0 |\Psi\rangle &= (E - \widehat{V}) |\Psi\rangle \end{aligned} \quad (17.2)$$

Будем далее считать, что функция $|\Psi\rangle$ нормирована так, что:

$$\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = 1 \quad (\text{условие промежуточной нормировки}). \quad (17.3)$$

В этом случае

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | H_0 | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Psi | \Psi_0 \rangle \\ E &= \langle \Psi_0 | H_0 + V | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi_0 | V | \Psi \rangle = E \langle \Psi_0 | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (17.4)$$

откуда следует, что поправка к E_0 (ΔE) при переходе от \widehat{H}_0 к \widehat{H} будет выражаться следующим образом:

$$\Delta E = E - E_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi \rangle. \quad (17.5)$$

Волновую функцию $|\Psi\rangle$ основного состояния системы с оператором \widehat{H} можно записать в виде разложения по собственным функциям \widehat{H}_0 :

$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i c_i |\Psi_i\rangle$, где $c_i = \langle \Psi_i | \Psi \rangle$ есть проекции вектора $|\Psi\rangle$ на базисные векторы $|\Psi_i\rangle$, т.е.

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_i | \Psi \rangle |\Psi_i\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = \Psi_0 + \widehat{Q} |\Psi\rangle, \quad (17.6)$$

где $\hat{Q} = \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$ есть проекционный оператор на подпространство, определяемое функциями $\{\Psi_i\}$ ($i \neq 0$), натянутое на функции $\{\Psi_i\}$ и ортогональное $|\Psi_0\rangle$. Если ввести проекционный оператор $P = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$, то волновую функцию $|\Psi\rangle$ можно представить как:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi\rangle + \sum_{i=0} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi\rangle = P|\Psi\rangle + Q|\Psi\rangle. \quad (17.7)$$

Заметим, что $P^2 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| = P$, т.к. $\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle = 1$ и $Q^2 = Q$, кроме того

$$\hat{P} + \hat{Q} = \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = \hat{I} \quad (\hat{I} - \text{единичный оператор}).$$

Определим функцию от оператора $f(\hat{H}_0)$ как $f(\hat{H}_0) = \sum_i f(E_i) |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$. Если ϵ - произвольное число, то очевидно, что

$$\epsilon|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle. \quad (17.8)$$

Вычтем из тождества (17.7) уравнение (17.2) $H_0|\Psi\rangle = (E - V)|\Psi\rangle$. Получим уравнение:

$$(\epsilon - \hat{H}_0)|\Psi\rangle = (E - V)|\Psi\rangle, \quad (17.9)$$

решение которого формально можно записать как

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V)|\Psi\rangle, \quad (17.10)$$

где $\frac{1}{\epsilon - \hat{H}_0} = (\epsilon - \hat{H}_0)^{-1}$ есть оператор, обратный $(\epsilon - \hat{H}_0)$. Подставим последнюю запись $|\Psi\rangle$ в (17.7) и получим:

$$|\Psi\rangle = P|\Psi\rangle + Q(\epsilon - \hat{H}_0)^{-1} (\epsilon - E + V)|\Psi\rangle. \quad (17.11)$$

Будем далее решать это уравнение методом итераций, последовательно выражение (17.11) в его правую часть. В результате получим разложение $|\Psi\rangle$ по степеням возмущения V .

$$\begin{aligned} \Psi &= P|\Psi\rangle + \frac{Q}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V)|P\Psi\rangle + \frac{Q}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V) \frac{Q}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V)|P\Psi\rangle + \dots = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V) \right\}^n |P\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{(\epsilon - \hat{H}_0)} (\epsilon - E + V) \right\}^n |\Psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (17.12)$$

Если теперь вспомнить, что $f(\widehat{H}_0) = \sum_i f(E_i) |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$ и следовательно $\frac{1}{\epsilon - \widehat{H}_0} = \sum_i \frac{|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|}{\epsilon - E_i}$, а

также определение $Q = \sum_{i \neq 0} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$, а также положить $\epsilon = E_0$, то мы получим ряд теории

возмущений для $|\Psi\rangle$:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = & |\Psi_0\rangle + \sum_i \sum_{j \neq 0} \frac{|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|E_0 - E + V|\Psi_0\rangle}{(E_i - E_j)} + \\ & + \sum_{i,j \neq 0} \sum_{k,l \neq 0} \frac{|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|E_0 - E + V|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\Psi_l\rangle\langle\Psi_l|E_0 - E + V|\Psi_0\rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_l)} + \dots \end{aligned} \quad (17.13)$$

Так как $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$ и $E_0 - E = \Delta E$, выражение для $|\Psi\rangle$ можно переписать следующим образом:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|\Delta E + V|0\rangle}{E_0 - E_i} + \sum_{i,j} \frac{|i\rangle\langle i|\Delta E + V|j\rangle\langle j|0\rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} + \dots \quad (17.14)$$

Здесь штрихи у знаков суммирования обозначают, что сумма берется по всем значениям индексов кроме 0.

Так как согласно (17.5) $\Delta E = \langle\Psi_0|V|\Psi\rangle$, то, подставляя (17.14) в (17.5), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \langle 0|V|0\rangle + \sum_j \frac{\langle 0|V|j\rangle\langle j|V|0\rangle}{(E_0 - E_j)} + \sum_{k,l} \frac{\langle 0|V|k\rangle\langle k|V|l\rangle\langle l|V|0\rangle}{(E_0 - E_k)(E_0 - E_l)} - \sum_k \frac{\langle 0|V|0\rangle\langle 0|V|k\rangle\langle k|V|0\rangle}{(E_0 - E_k)^2} + \dots = \\ = & \Delta E^1 + \Delta E^2 + \Delta E^3 + \dots \end{aligned} \quad (17.15)$$

Таким образом, мы получили ряд теории возмущений Релея-Шрёдингера. Выбирая ϵ другим образом можно получить различные варианты теории возмущений, например, при $\epsilon = E$ получаем теорию возмущений Брюллиена-Вигнера. Величины $\Delta E^{(1)}, \Delta E^{(2)}, \Delta E^{(3)}$ называют соответственно поправками первого, второго, третьего и т.д. порядков.

В практических расчетах удобно в качестве \widehat{H}_0 выбрать оператор, представляющий сумму операторов Фока, т.е.

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \widehat{F}(i). \quad (17.16)$$

Оператор возмущения $\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0$ есть $\widehat{V} = \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{j=1}^N (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j)$, так как

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e = \sum_i \widehat{h}(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \text{ и } \widehat{F}(i) = \widehat{h}(i) + \sum_j (\widehat{I}_j - \widehat{K}_j).$$

Собственными функциями \widehat{H}_0 являются детерминанты Слейтера, составленные из хартри-фоковских орбиталей Ψ_i . Так как $\widehat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$, то собственные значения E_i \widehat{H}_0 будут представлять собой суммы ε_i тех МО, из которых составлен детерминант.

$$\begin{aligned} \Psi_0 &\rightarrow E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N; \\ \Psi\left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix}\right) &\rightarrow E\left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix}\right) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{i-1} + \varepsilon_p + \varepsilon_{i+1} + \dots + \varepsilon_N; \\ \Psi\left(\begin{smallmatrix} pq \\ ij \end{smallmatrix}\right) &\rightarrow E\left(\begin{smallmatrix} pq \\ ij \end{smallmatrix}\right) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_{i-1} + \varepsilon_p + \varepsilon_{i+1} + \dots + \varepsilon_{j-1} + \varepsilon_q + \varepsilon_{j+1} + \dots + \varepsilon_N \end{aligned}$$

и т.д. Соответственно, подставляя V , $\Psi\left(\begin{smallmatrix} p \\ i \end{smallmatrix}\right)$, $\Psi\left(\begin{smallmatrix} pq \\ ij \end{smallmatrix}\right)$ (во втором порядке ТВ не нужно учитывать детерминанты, образованные тройным и более высокими возбуждениями, т.к. для них матричные элементы $\langle \Psi_0 | V | \Psi\left(\begin{smallmatrix} pqr \\ ijk \end{smallmatrix}\right) \rangle$ обращаются в ноль) в (17.15) после утомительных, но элементарных выкладок получим простые выражения для поправок первого и второго порядка, $\Delta E^{(1)}$ и $\Delta E^{(2)}$, выраженные через двухэлектронные интегралы и ε_i :

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (I_{ij} - K_{ij}), \\ \Delta E^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{k,l}^N \sum_{p,q=N+1}^{\infty} \frac{(\langle kl | pq \rangle - \langle kl | qp \rangle)^2}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \end{aligned}$$

где k, l – индексы занятых МО, а p, q – виртуальных. Заметим, что в первом порядке ТВ мы получаем хартри-фоковскую энергию системы:

$$E_{X\Phi} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (I_{ij} - K_{ij}) = E^0 + E^{(1)}.$$

Поправки второго порядка будут всегда отрицательны, т.к. $\varepsilon_k, \varepsilon_l < \varepsilon_p, \varepsilon_q$.

Изложенный выше вариант ТВ называют теорией возмущений Мёллера-Плессе (ТВ-МР). Соответственно, в расчетах часто указывают какой порядок ТВ был использован (МР2, МР4 и т.д.).

Пример: расчет полной энергии основного электронного состояния H_2O в различных приближениях в двухэкспонентном базисе гауссовых функций (DZ). R_e – равновесное межъядерное расстояние (взято из N.C.Handy “Loreda lecture notes”, Cambridge, UK, June 25, 1997).

Метод	$E(R_e)$, ат.ед.	$E(1.5R_e)$	$E(2R_e)$	Число КФС
ССП	-76,009838	75,803529	75,595180	1
КВ-ОД	-76,150015	75,992140	75,844817	361
КВ-ОДТЧ	-76,157626	75,013418	75,900896	17678
Полное КВ	-76,157866	76,014521	75,905247	256473

Как и следовало ожидать, из таблицы видно, что ошибка, связанная с использованием метода Хартри-Фока (ССП), увеличивается с увеличением межъядерного расстояния.

§ 18. Колебательные и вращательные состояния молекул.

В приближении Борна-Оппенгеймера электронные и ядерные переменные разделяются, так что волновая функция молекулы записывается в виде произведения электронной функции на ядерную (см. § 5):

$$\Psi(r_i, R_\alpha) = \Psi_e(r_i, R_\alpha) \chi(R_\alpha). \quad (18.1)$$

Если электронная задача решена для всех значений ядерных переменных R_α , то полученная функция $E(R_\alpha)$ определяет потенциал, в котором движутся ядра молекулы, и ядерная волновая функция $\chi(R_\alpha)$ находится из решения ядерного волнового уравнения:

$$\left\{ \sum_{\alpha}^M -\frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + E(R_{\alpha}) \right\} \chi(R_{\alpha}) = E \chi(R_{\alpha}). \quad (18.2)$$

В уравнение входят ядерные координаты ($X_{\alpha}, Y_{\alpha}, Z_{\alpha}$ или \bar{R}_{α}), заданные в некоторой пространственно фиксированной системе координат, называемой лабораторной системой (ЛСК). Эти координаты определяют движение молекулы как целого и перемещения ядер друг относительно друга. При решении этого уравнения желательно отделить координаты, описывающие смещение и поворот молекулы как целого, т.е. выделить ее поступательное и вращательное движения. С этой целью от лабораторной системы координат переходят к подвижной системе, жестко связанной с молекулой, называемой молекулярной системой координат (МСК). Положение МСК относительно ЛСК задается шестью координатами – три переменных, определяющие начало новой системы координат в ЛСК и три угла Эйлера (ν, φ, χ), описывающие поворот МСК в лабораторной системе.

Кроме того, для выделения волновой функции, определяющей поступательное движение молекулы, начало ЛСК совмещают с центром масс ядер (более строго нужно выделять центр масс ядер и электронов, но мы считаем, что они совпадают):

$$X_{ц.м.} = \frac{\sum X_{\alpha} M_{\alpha}}{\sum M_{\alpha}}; \quad Y_{ц.м.} = \frac{\sum Y_{\alpha} M_{\alpha}}{\sum M_{\alpha}}; \quad Z_{ц.м.} = \frac{\sum Z_{\alpha} M_{\alpha}}{\sum M_{\alpha}}. \quad (18.3)$$

При выборе МСК нужно также позаботиться о том, чтобы внутреннее движение ядер молекулы не приводило к ее вращательному движению как целого, т.е. чтобы момент количества движения молекулы в МСК был равен нулю.

Таким образом, МСК выбирают из условий обращения в ноль трех координат центра масс и трех компонент момента количества движения молекулы. Эти шесть условий выбора МСК называют условиями Экарта.

Переход к МСК позволяет выделить переменные поступательного движения молекулы, вращательные переменные (ν, φ, χ) и переменные относительного движения ядер (колебательные переменные). В результате полная волновая функция молекулы представляется в виде произведения электронной функции $\Psi_{el}(\bar{r}_i, R_{\alpha})$, колебательной функции $\chi_{\nu}(R_{\alpha})$, вращательной функции $\chi_{rot}(\alpha, \beta, \gamma)$ и поступательной функции движения центра масс

$$\chi_t(X_{ц.м.}, Y_{ц.м.}, Z_{ц.м.}) = \chi_t(\bar{R}_{ц.м.}).$$

$$\Psi = \Psi_{el}(\bar{r}_i, R_{\alpha}) \chi_{\nu}(R_{\alpha}) \chi_{rot}(\alpha, \beta, \gamma) \chi_t(\bar{R}_{ц.м.}), \quad (18.4)$$

а полная энергия молекулы запишется в виде суммы поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$E = E_t + E_{rot} + E_{\nu} + E_{el}. \quad (18.5)$$

При таком рассмотрении каждая из функций в произведении (18.4) определяется своим уравнением Шредингера.

В случае свободной молекулы, т.е. молекулы, на которую не действуют внешние силы, движение центра масс определяется уравнением:

$$-\frac{1}{2M} \Delta_{ц.м.} \chi_t(\bar{R}_{ц.м.}) = E_t \chi_t(\bar{R}_{ц.м.}), \quad (18.6)$$

где $M = \sum_{\alpha} M_{\alpha}$. Это уравнение свободного движения частицы с массой M и его решение есть

$$\Psi = e^{-i\bar{P}\bar{R}_{ц.м.}}.$$

Вращательное движение молекул.

Рассмотрим далее вращательное движение молекулы. Пусть у нас имеется N ядер, жестко связанных между собой, и каждое ядро характеризуется радиус-вектором \vec{r}_k в МСК с началом в центре масс молекулы. Если в первом приближении их считать неподвижными, то для вращающейся молекулы с угловой скоростью $\vec{\omega}$ момент импульса или момент количества движения в классической механике записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sum_k m_k \vec{r}_k \times \vec{V} = \sum_k m_k \left[\vec{r}_k \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_k) \right] = \hat{I} \vec{\omega} = \\ &= \begin{vmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (18.7)$$

где \hat{I} - тензор инерции с компонентами (при выводе использовано соотношение $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$):

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_k m_k (y_k^2 + z_k^2); & I_{yy} &= \sum_k m_k (z_k^2 + x_k^2); & I_{zz} &= \sum_k m_k (x_k^2 + y_k^2); \\ I_{xy} &= I_{yx} = -\sum_k m_k x_k y_k; \\ I_{xz} &= I_{zx} = -\sum_k m_k x_k z_k; \\ I_{yz} &= I_{zy} = -\sum_k m_k y_k z_k. \end{aligned} \quad (18.8)$$

Кинетическая энергия вращающейся молекулы будет:

$$T = \frac{1}{2} \sum_k m_k \vec{V}_k \cdot \vec{V}_k = \frac{1}{2} \sum_k m_k \vec{V}_k^2 = \sum_k m_k \vec{V}_k \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_k) = \vec{\omega} \cdot \vec{J} = \vec{\omega} \cdot \hat{I} \vec{\omega}. \quad (18.9)$$

Направление осей в МСК можно выбрать так, чтобы матрица тензора инерции \hat{I} стала диагональной. Такую систему координат называют системой главных осей инерции. В этой системе координат кинетическая энергия имеет вид:

$$T = \frac{1}{2} \omega_a^2 I_{aa} + \frac{1}{2} \omega_b^2 I_{bb} + \frac{1}{2} \omega_c^2 I_{cc} = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}}. \quad (18.10)$$

Соответственно оператор кинетической энергии молекулы в квантовой механике будет:

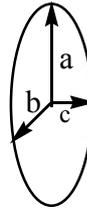
$$\hat{T} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{bb}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_{cc}}, \quad (18.11)$$

где \widehat{J}_a - компоненты полного момента количества движения молекулы, а I_{aa}, I_{bb}, I_{cc} - главные компоненты момента инерции по главным осям a, b и c молекулярной системы координат.

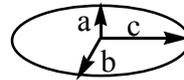
В зависимости от соотношения между I_{aa}, I_{bb} и I_{cc} выделяются следующие типы молекул:

$I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$ - ассиметрический волчок,

$I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$ - шаровой симметрический волчок,



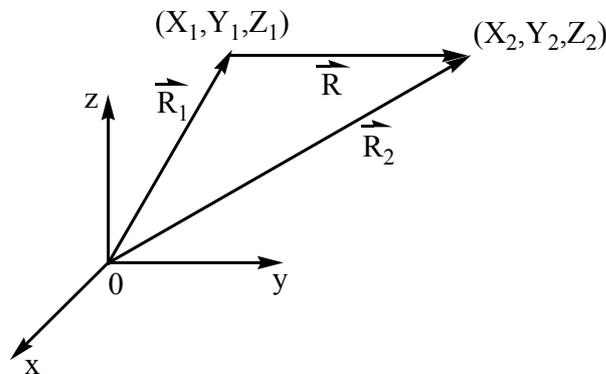
$I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$ - вытянутый симметрический волчок,



$I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$ - сплюснутый симметрический волчок,

$I_{aa} = 0; I_{bb} = I_{cc}$ - линейная молекула.

Рассмотрим решение вращательной задачи для двухатомной (линейной) молекулы с ядерными массами M_1 и M_2 и координатами \overline{R}_1 и \overline{R}_2 в ЛСК.

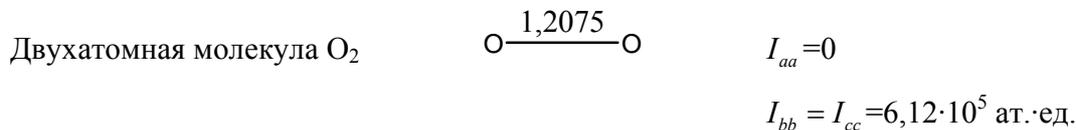
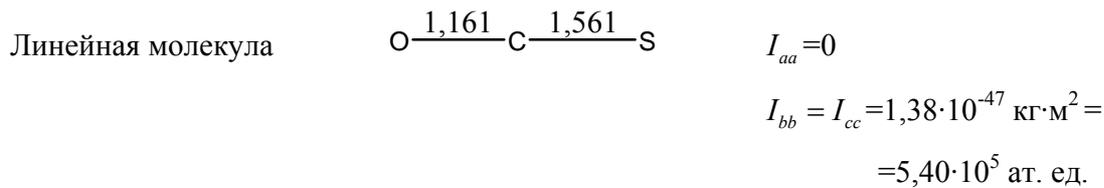
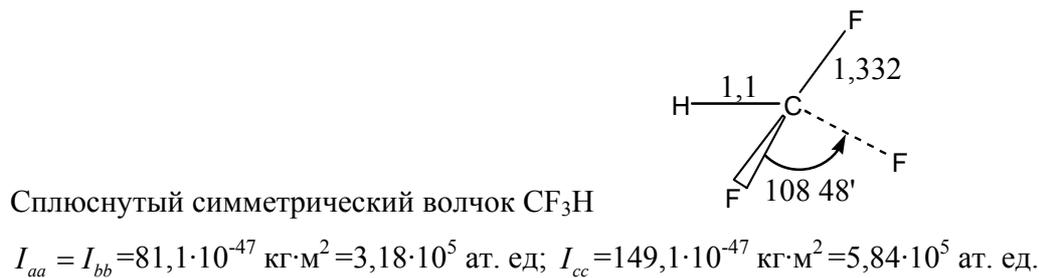
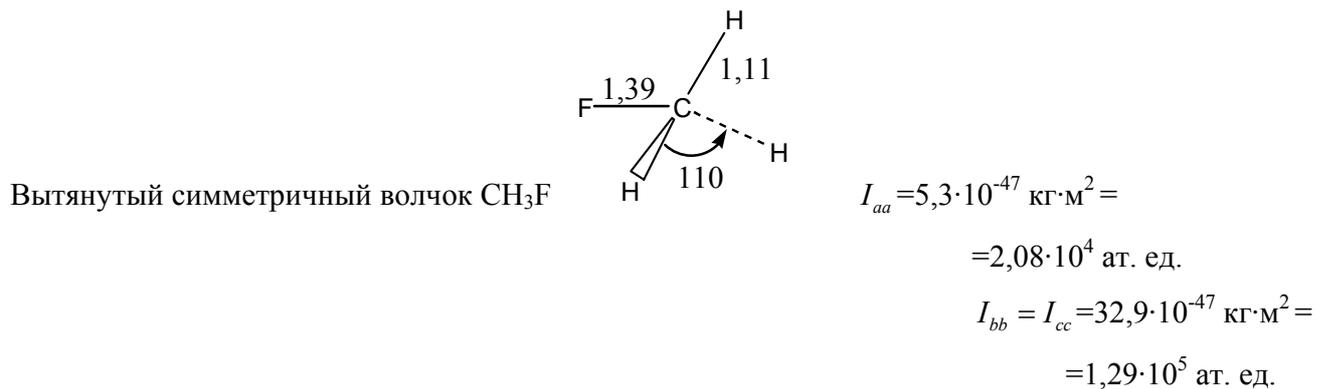
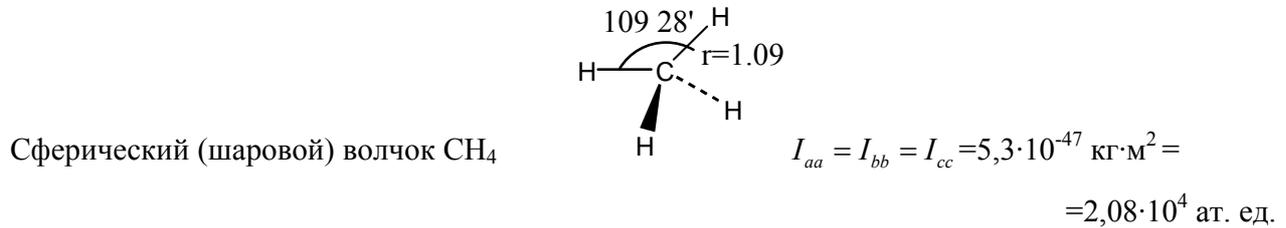


Гамильтониан для ядерной волновой функции $\chi_n(\overline{R}_1, \overline{R}_2)$ в приближении Борна-Оппенгеймера есть:

$$\widehat{H}_n = -\frac{1}{2M_1}\Delta_1 - \frac{1}{2M_2}\Delta_2 + E(|\overline{R}_1 - \overline{R}_2|),$$

где $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2}$ и $E(|\overline{R}|)$ - потенциальная функция, полученная в результате решения электронной задачи.

Рис. 18.1. Моменты инерции некоторых молекул в системе главных осей инерции (a, b, c) в атомных единицах $(m_e \cdot a_0^2)$.



Также как в атоме водорода (см. § 4) перейдем к переменным Якоби:

$$\bar{R}_{ч.м.} = \frac{\bar{R}_1 M_1 + \bar{R}_2 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{и} \quad \bar{Q} = \bar{R}_1 - \bar{R}_2, \quad (18.12)$$

в которых ядерный гамильтониан будет:

$$\widehat{H}_я = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} - \frac{1}{2(M_1 + M_2)} \frac{\partial^2}{\partial R_{ц.м.}} + V(Q) = \widehat{H}_Q + \widehat{H}_{ц.м.}(\bar{R}_{ц.м.}), \quad (18.13)$$

где $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ - приведенная масса ядер.

Так как гамильтониан представляет сумму двух гамильтонианов от переменных центра масс $\bar{R}_{ц.м.}$ и относительных переменных \bar{Q} , волновую функцию можно записать в виде произведения (см. § 4):

$$\chi_я(\bar{R}_{ц.м.}, \bar{Q}) = \chi(\bar{Q}) \chi(\bar{R}_{ц.м.}). \quad (18.14)$$

Функция $\chi(\bar{Q})$ будет определяться из уравнения:

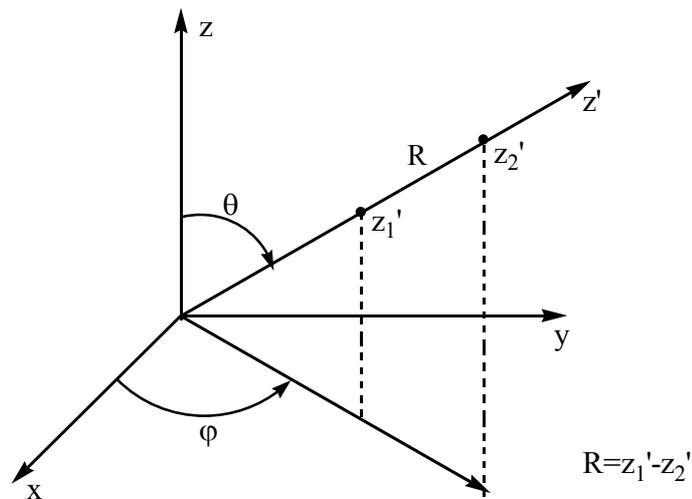
$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \bar{Q}^2} + V(\bar{Q}) \right\} \chi(\bar{Q}) = E \chi(\bar{Q}), \quad (18.15)$$

а функция $\chi(\bar{R}_{ц.м.})$ из уравнения для движения свободной частицы с массой $M = M_1 + M_2$:

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_{ц.м.}^2} \right\} \chi(\bar{R}_{ц.м.}) = E \chi(\bar{R}_{ц.м.}). \quad (18.16)$$

$$\chi(\bar{R}_{ц.м.}) = e^{-iP_{ц.м.} \bar{R}_{ц.м.}}.$$

Для решения уравнения (18.15) перейдем к сферическим координатам. Пусть направление оси Z совпадает с направлением от атома 1 к 2. Тогда относительные координаты $X_1 - X_2$, $Y_1 - Y_2$ и $Z_1 - Z_2$ запишутся следующим образом:



$$\begin{aligned}
X_1 - X_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \sin \vartheta \cos \varphi = R \sin \vartheta \cos \varphi, \\
Y_1 - Y_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \sin \vartheta \sin \varphi = R \sin \vartheta \sin \varphi, \\
Z_1 - Z_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \cos \vartheta = R \cos \vartheta.
\end{aligned} \tag{18.17}$$

В сферических координатах оператор \widehat{H}_0 будет в точности совпадать с оператором одноэлектронного атома (см. § 4, выражение 4.16).

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} + V(R). \tag{18.18}$$

При фиксированном межъядерном расстоянии R (жесткая молекула) будем иметь уравнение:

$$-\frac{1}{2\mu R^2} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \chi(\vartheta, \varphi) = (E + V(R)) \chi(\vartheta, \varphi)$$

или

$$\frac{1}{2\mu R^2} J^2 \chi(\vartheta, \varphi) = (E + V(R)) \chi(\vartheta, \varphi). \tag{18.19}$$

Решения этого уравнения есть сферические функции $Y_{JM}(\vartheta, \varphi)$, которым соответствуют собственные значения:

$$E_J = V(R) + \frac{1}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots). \tag{18.20}$$

Каждый уровень J вырожден $2J+1$ раз, т.к. E не зависит от квантового числа $M = -J \div J$.

Для двухатомной молекулы μR^2 есть ее момент инерции I относительно оси, проходящей через центр масс. Действительно, если d_1 и d_2 есть расстояния от ядер 1 и 2 до центра масс, то момент инерции $I = M_1 d_1^2 + M_2 d_2^2$. Подставим $d_1 = \frac{RM_2}{M_1 + M_2}$ и $d_2 = \frac{RM_1}{M_1 + M_2}$ и получим:

$$I = \frac{M_1^2 M_2 R^2}{(M_1 + M_2)^2} + \frac{M_1 M_2^2 R^2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{M_1 M_2 (M_1 + M_2)}{(M_1 + M_2)^2} R^2 = \mu R^2 \tag{18.21}$$

и $E_J = \frac{1}{2I} J(J+1)$, если постоянную величину $V(R)$ положить равной нулю. Величину $\frac{1}{2I} = B$ называют вращательной постоянной, значение которой определяет расстояние между вращательными уровнями энергии.

$$E(J+1) - E(J) = (J+1)(J+1+1)B - J(J+1)B = 2B(J+1). \tag{18.22}$$

Если у нас имеется линейная многоатомная молекула, то ее вращательные уровни при фиксированной геометрии будут определяться также, как для двухатомной молекулы с моментом

$$\text{инерции } I = \frac{\sum_{i<j} M_i M_j R_{ij}}{\sum_i M_i}, \text{ где } R_{ij} - \text{расстояние между атомами } i \text{ и } j, \text{ а } M_i - \text{массы ядер.}$$

Вычислим вращательную постоянную B для молекулы кислорода O_2 ($R_e = 1,2075 \text{ \AA} = 2,28 a_0$).

Масса ядра кислорода ^{16}O $M \sim 16 \cdot 1840 m_e$, приведенная масса $\mu = \frac{M}{2}$ и $B = 0,65 \cdot 10^{-5}$ ат. ед. =

$1,77 \cdot 10^{-4}$ эВ = $1,42 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, расстояние между нулевым первым вращательным уровнем составит $2,8 \text{ см}^{-1}$, а между нулевым и десятым – 31 см^{-1} .

Для нелинейных многоатомных молекул вращательная задача при фиксированной геометрии молекулы (жесткая модель) сводится к решению уравнения:

$$\widehat{H}\chi(\vartheta, \varphi, \chi) = \left(\frac{J_a^2}{I_{aa}} + \frac{J_b^2}{I_{bb}} + \frac{J_c^2}{I_{cc}} \right) \chi(\vartheta, \varphi, \chi) = E\chi(\vartheta, \varphi, \chi), \quad (18.23)$$

где a, b, c - главные оси инерции в системе координат центра масс, выбранные так, что

$I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$. Компоненты J_a , J_b и J_c можно выразить через углы Эйлера, задающие поворот МСК относительно ЛСК, после чего решать уравнение (18.23) (Подробнее см. Р. Зар «Теория углового момента», Москва, «Мир», 1993). Для решения этой задачи можно выбрать базис, в котором волновая функция χ_i представляется в виде ряда:

$$\chi_i(\vartheta, \varphi, \chi) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\vartheta, \varphi, \chi) \quad (18.24)$$

и дальше получить приближенные решения матричного уравнения:

$$\widehat{H}\bar{c}_i = E_i \widehat{S}\bar{c}_i.$$

E_i будут определяться из условия:

$$\det \left| \widehat{H} - \widehat{S}E \right| = 0.$$

Рассмотрим теперь более частные случаи. Вектор углового момента \bar{J} можно задать как в ЛСК, так и в МСК. При этом, так как \widehat{J}^2 не зависит от выбранной системы координат,

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2.$$

Связь между компонентами \bar{J} в МСК и ЛСК задается матрицей направляющих косинусов \hat{c} :

$$\begin{vmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_{xa} & c_{xb} & c_{xc} \\ c_{ya} & c_{yb} & c_{yc} \\ c_{za} & c_{zb} & c_{zc} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} J_a \\ J_b \\ J_c \end{vmatrix}.$$

Матрицу \hat{c} можно записать через углы Эйлера и показать, что операторы \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{J}_c коммутируют друг с другом. Из этого обстоятельства следует, что волновая функция $\chi(\vartheta, \varphi, \chi)$ должна быть собственной для всех трех операторов. Для сферических функций $e^{iM\varphi}$ есть собственная функция \hat{J}_z с собственным целым значением M . Для \hat{J}_c собственной будет функция $e^{iK\chi}$ с целым квантовым числом K . Таким образом,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \chi(\vartheta, \varphi, \chi) &= J(J+1) \chi(\vartheta, \varphi, \chi) & J = 0, 1, \dots; \\ \hat{J}_z \chi(\vartheta, \varphi, \chi) &= M \chi(\vartheta, \varphi, \chi) & M = -J \div J; \\ \hat{J}_c \chi(\vartheta, \varphi, \chi) &= K \chi(\vartheta, \varphi, \chi) & K = -J \div J. \end{aligned}$$

Следовательно, имеются два квантовых числа, определяющих проекции вектора \vec{J} на ось Z ЛСК ($M = -J \div J$) и на ось c МС ($K = -J \div J$), и волновые функции $\chi(\vartheta, \varphi, \chi) = e^{iM\varphi} e^{iK\chi} d_{MK}^J(\vartheta)$. Если $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$ (сферический или шаровой волчок), собственные функции определяются тремя квантовыми числами J , K и M , а собственные значения (вращательные уровни) не зависят от квантовых чисел K и M , так что каждый уровень вырожден $(2J+1)$ раз. В случае вытянутого волчка ($I_{aa} < I_{bb} = I_{cc} = I$)

$$\hat{H} = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I} + \frac{J_c^2}{2I}.$$

Если к этому гамильтониану прибавить и вычесть $\frac{J_a^2}{2I}$, мы получим:

$$\hat{H} = \frac{J_b^2}{2I} + \frac{J_c^2}{2I} + \frac{J_a^2}{2I} - \frac{J_a^2}{2I} + \frac{J_a^2}{I_{aa}} = \frac{J^2}{2I} + J_a^2 \left(\frac{1}{2I_{aa}} - \frac{1}{2I} \right).$$

Следовательно, вращательные уровни энергии будут определяться двумя квантовыми числами J и K :

$$E(JK) = J(J+1) \cdot \frac{1}{2I} + K^2 \left(\frac{1}{2I_{aa}} - \frac{1}{2I} \right).$$

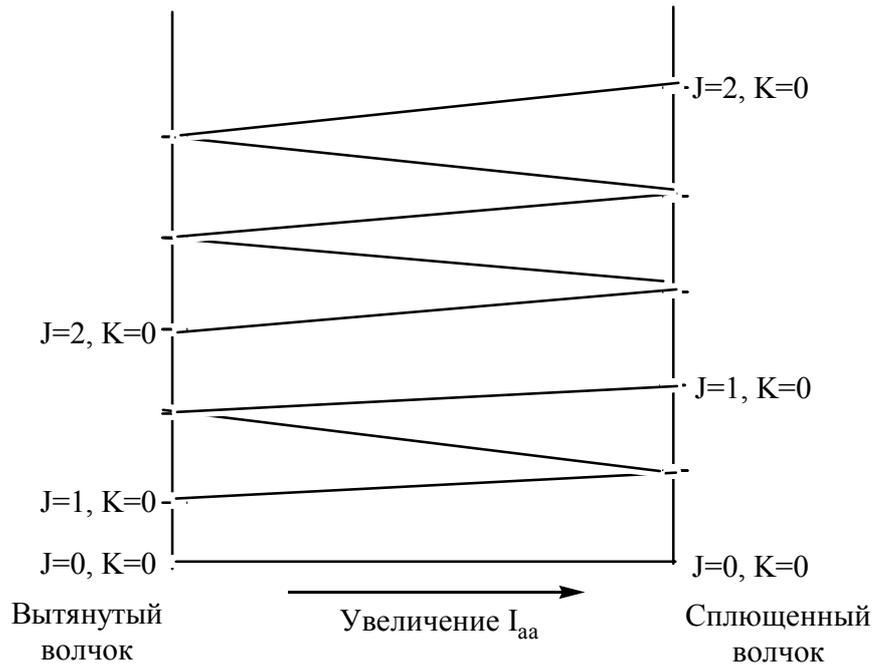
Для сплющенного волчка $I = I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$ аналогичным путем получим вращательные уровни

$$E(JK) = J(J+1) \cdot \frac{1}{2I} + K^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I} \right).$$

Так как $I_{aa} < I$, то для вытянутого волчка множитель $\left(\frac{1}{2I_{aa}} - \frac{1}{2I} \right) > 0$. Для сплюсненного волчка

$\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I} \right) < 0$, т.к. $I < I_c$. В результате для симметрических волчков будет справедлива

следующая корреляционная диаграмма:



Каждый уровень вытянутого и сплюснутого волчков вырожден $2J+1$ по квантовому числу M .

§ 19 Колебания молекул.

Прежде чем обсуждать колебательное движение ядер многоатомных молекул, рассмотрим колебательное движение в двухатомной молекуле. Как уже мы знаем из предыдущего текста, в сферических координатах ядерное уравнение Шрёдингера двухатомной молекулы записывается следующим образом (см (18.18) и (18.19)):

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + V(R) + \frac{1}{2\mu R^2} J^2 \right\} \chi(R) \chi(\vartheta, \varphi) = E \chi(R) \chi(\vartheta, \varphi), \quad (19.1)$$

где волновая функция представлена в виде произведения радиальной функции $\chi(R)$ и функции $\chi(\vartheta, \varphi)$, собственной для оператора \widehat{J}^2 :

$$\chi(\vartheta, \varphi) = \chi_{J,M}(\vartheta, \varphi); \quad J^2 \chi_{J,M}(\vartheta, \varphi) = J(J+1) \chi_{J,M}(\vartheta, \varphi).$$

Учитывая, что функция $\chi(\vartheta, \varphi)$ есть собственная функция оператора квадрата момента

количества движения и представляя функцию $\chi(R) = \frac{\chi^v(R)}{R}$, уравнение (19.1) переписывается в

виде:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \right\} \chi^v(R) = E^v \chi^v(R). \quad (19.2)$$

В полученном уравнении $V(R)$ - потенциальная функция, включающая кулоновское взаимодействие ядер и потенциал, полученный в результате решения электронного уравнения, а оператор $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$ определяет центробежный потенциал, создаваемый вращением молекулы.

Если электронное состояние молекулы связанное, то потенциал $V(R)$ или потенциальная кривая имеет минимум при $R = R_e$, а при $R \rightarrow \infty$ стремится к нулю.

РИСУНОК.

Будем рассматривать движение ядер молекулы около точки равновесного межъядерного расстояния R_e и обозначим буквой q отклонение от положения равновесия $q = |R_e - R| = \Delta R$.

Функцию $V(R)$ разложим в ряд Тейлора по малому приращению $q = \Delta R$:

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{\partial V}{\partial R} \right)_{R=R_e} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R=R_e} q^2 + \dots$$

Если оставить в разложении потенциала только три первых члена и учесть, что $\left(\frac{\partial V}{\partial R} \right)_{R=R_e} = 0$ в

точке минимума и обозначить буквой K вторую производную потенциала в точке минимума:

$K = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R=R_e}$, получим уравнение гармонического осциллятора, решение которого описано в §

«Гармонический осциллятор».

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right) \chi(q) = E^v \chi(q), \quad (19.3)$$

где $E^v = E^v - V(R_e)$ при $J = 0$.

В приближении гармонического осциллятора колебательные уровни двухатомной молекулы определяются квантовым числом $\nu = 0, 1, 2, \dots$. $E_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$, где $\omega_e = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$, а соответствующие им волновые функции записываются в виде:

$$\chi_\nu(q) = C_\nu H_\nu(q) e^{-\frac{q^2}{2}}, \quad (19.4)$$

где $H_\nu(q)$ - полиномы Эрмита.

При $J \neq 0$ в потенциальной функции колебательного уравнения появляется дополнительный член $\frac{J(J+1)}{2\mu r^2}$, который можно учесть, например, с помощью теории возмущений, либо с помощью численного решения уравнения, используя разложение колебательной функции по функциям гармонического осциллятора. Энергии колебательных уровней двухатомной молекулы в гармоническом приближении эквидистантны и $\Delta E = E(\nu+1) - E(\nu) = \omega_e$. Как правило, для стабильных двухатомных молекул ω_e на порядок меньше D_e и энергий электронных переходов и на порядок и больше энергий чисто вращательных переходов. Например, для молекулы кислорода O_2 в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ $\omega_e = 1580 \text{ см}^{-1}$, а энергия вращательного перехода с первого на десятый уровень была нами оценена как 32 см^{-1} . По этой причине для небольших значений квантовых чисел ($J < 40$) каждый колебательный уровень характеризуется своей вращательной структурой.

Колебания в двухатомной молекуле являются простыми сжатиями растягиваниями вдоль межъядерной оси. При рассмотрении многоатомных молекул относительные движения ядер включают изменения межъядерных расстояний, изменение углов между связями, повороты молекулярных групп вокруг связей и другие движения, что приводит к различным типам колебаний ядер около положения равновесия. Всего для описания колебательных движений молекулы, состоящей из N ядер нам необходимо $3N-6$ переменных ($3N-5$ в случае линейных систем), так как шесть переменных задают положение молекулярной системы координат относительно лабораторной и определяются условиями Экарта. Для рассмотрения колебательных движений ядер в молекуле удобно использовать естественные координаты, которые выбираются как отклонения от равновесных межъядерных расстояний (R_{ei}) и углов (α_{ei}). Например, для трехатомной молекулы H_2O в качестве естественных координат можно выбрать координаты

$q_1 = |r_{e1} - r_1|$, $q_2 = |r_{e2} - r_2|$ и $q_3 = |\alpha_e - \alpha|$, где равновесные r_1 и r_2 - межъядерные расстояния О–Н, а α – угол между связями; r_{e1} , r_{e2} и α_e - равновесные значения геометрических параметров H_2O .

РИСУНОК

Переход от декартовых координат к естественным внутренним координатам достаточно сложен, хотя в линейном приближении имеет четкий алгоритм и быстро выполняется с помощью вычислительных машин.

Если заданы смещения всех ядер молекулы из N ядер в декартовой системе координат $(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i; \quad i = 1 \div N)$ от положения равновесия (x_{ie}, y_{ie}, z_{ie}) , то для отделения колебательного движения ядер от поступательного и вращательного движений молекулы как целого необходимо выполнение условий Экарта:

$$\sum_i^N m_i \Delta X_{у.м.} = 0; \quad \sum_i^N m_i \Delta Y_{у.м.} = 0; \quad \sum_i^N m_i \Delta Z_{у.м.} = 0 \quad (19.5)$$

(условия неподвижности центра масс при смещениях ядер);

$$\begin{aligned} \sum_i^N m_i (y_{ie} \Delta z_i - z_{ie} \Delta y_i) &= 0; \\ \sum_i^N m_i (x_{ie} \Delta y_i - y_{ie} \Delta x_i) &= 0; \\ \sum_i^N m_i (z_{ie} \Delta x_i - x_{ie} \Delta z_i) &= 0 \end{aligned} \quad (19.6)$$

(условия, исключающие вращение молекулы как целого при смещениях ядер).

Учет этих шести условий приводит к $3N-6$ переменным, определяющим колебания ядер.

Дальнейшее рассмотрение удобнее вести в декартовых координатах. Для N ядер молекулы полная энергия в классической механике есть:

$$E = T + V = \sum_i^N \frac{m_i v_i^2}{2} + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (19.7)$$

При малых смещениях ядер Δx_i ($i = 1 \div 3N$), если обозначение Δx_i использовать для смещений по всем трем осям декартовой системы координат, потенциальную функцию $V(\Delta x_i)$ можно представить с точностью до второго порядка малости по смещениям в виде:

$$V(\Delta x_i) = V(0) + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta x_i} \right)_0 \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right)_0 \Delta x_i \Delta x_j, \quad (19.8)$$

А функцию кинетической энергии записать как $T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i \Delta x_i}{2}$.

Перейдем от координат смещений Δx_i к масс-взвешенным координатам:

$$q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i, \quad (19.9)$$

в которых полная энергия системы N ядер запишется как:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \sum_{i,j}^{3N} \frac{1}{2\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j. \quad (19.10)$$

При этой записи мы приняли $V(0)$ равной нулю и использовали условие минимума V при $\Delta x_i = 0$,

т.е. $\left(\frac{\partial V}{\partial \Delta x_i} \right)_0 = 0$. Введя обозначение $k_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$, выражение для E перепишем как:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} k_{ij} q_i q_j = T + V. \quad (19.11)$$

Запишем уравнения Ньютона ($F_i = m_i a_i$) для движения ядер. Так как сила, действующая на ядро i ,

$F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i}$, а ускорение есть $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = \ddot{a}_i$, уравнение можно записать в виде:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1 \div N)$$

или

$$\ddot{q}_i - \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} q_j = 0 \quad (i = 1 \div N).$$

Полученная система $3N$ совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка решается подстановкой:

$$q_i = A_i \cos(\omega t + \varepsilon), \quad (19.13)$$

где A_i , ω и ε - постоянные величины. Подставив q_i в виде (19.13) в (19.12), получим для определения A_i и ω систему линейных уравнений:

$$\sum_{i=1}^{3N} k_{ij} A_j - \omega^2 A_i = 0, \quad (i = 1 \div 3N) \quad (19.14)$$

или в матричном виде:

$$\widehat{K} \bar{A} - \omega^2 \bar{A} = 0, \quad (19.15)$$

где \bar{A} - вектор-столбец, составленный из A_i . Нетривиальное решение этой системы уравнений возможно, если

$$\det|\hat{K} - \omega^2 \hat{I}| = 0. \quad (19.16)$$

Решая полученное волновое уравнение, получим $3N$ корней ω_i^2 , каждому из которых будет соответствовать вектор \bar{A}_i с элементами A_{ij} ($j = 1 \div 3N$), где первый индекс нумерует корень векового уравнения, а второй координату. Величины A_{ij} называют амплитудами колебаний, а ω_i - частотами колебаний. Постоянная ε в (19.13) суть фаза колебаний, которая может быть выбрана произвольно.

Таким образом, получаем, что каждое ядро j молекулы колеблется около своего положения равновесия с частотой ω_i , фазой ε и амплитудой колебания A_{ij} . При этом частота ω_i и фаза ε , соответствующие корню i векового уравнения (19.16), одинаковы для всех ядер, а амплитуды A_{ij} разные. Так как частоты колебаний и фазы совпадают для всех ядер, то они совершают колебания с частотой ω_i около положения равновесия, достигая своих максимальных и минимальных (нулевых) смещений в одно и то же время. Такие колебания ядер называют нормальными колебаниями. Частоты нормальных колебаний называют фундаментальными частотами.

Полученные векторы \bar{A}_i из решения (19.15) для каждого корня ω_i^2 задают переход к новым координатам $Q_i = \sum_{j=1}^{3N} A_{ij} q_j$, в которых кинетическая и потенциальная энергии приводятся к виду:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{Q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2.$$

Соответственно в нормальных координатах Q уравнения движения ядер запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i &= 0 \quad (i = 1 \div 3N) \\ Q_i &= N_i \cos(\omega_i t + \varepsilon_i), \end{aligned}$$

где N_i и ε_i - произвольные постоянные величины.

При решении векового уравнения (19.16) шесть корней ω_i^2 должны быть нулевыми, так как потенциальная энергия ядер зависит только от внутренней конфигурации молекулы и не меняется при поступательном и вращательном движении молекулы как целого. Соответствующие этим движениям шесть координат Q определяются из условий Экарта (19.5) и (19.6). Оставшиеся $3N-6$ нормальных координат задают внутреннее движение ядер.

В нормальных координатах Q_i колебание ядер сводится к задаче о независимых $3N-6$ осцилляторах. Схематически нормальные колебания молекулы воды можно изобразить следующим образом, введя естественные координаты Δr_1 , Δr_2 и $\Delta\varphi$:

$$Q_1 = N_1(\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad \text{РИСУНОК} \quad \omega_1 = 3650$$

$$Q_2 = N_2(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad \text{РИСУНОК} \quad \omega_2 = 1595$$

$$Q_3 = N_3\Delta\alpha \quad \text{РИСУНОК} \quad \omega_3 = 3756$$

Нормальное колебание ω_1 соответствует симметричному смещению ядер, ω_3 - антисимметричному, а ω_2 соответствует изменению угла между связями.

Нормальные колебания, связанные с изменениями длин связей молекулы, принято называть валентными колебаниями (ω_1 и ω_3), а колебания, соответствующие изменению углов между связями (ω_2), - деформационными.

В нормальных координатах Q_i ($i = 3N - 6$) уравнение Шрёдингера для колебаний ядер молекулы имеет вид:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i^2 Q_i^2 \Psi = E_v \Psi, \quad (19.17)$$

где E_v - колебательная энергия.

Так как гамильтониан в нормальных координатах есть сумма гамильтонианов, зависящих от координат Q_i :

$$\hat{H}(Q_1 \dots Q_{3N-6}) = \hat{H}(Q_1) + \hat{H}(Q_2) + \dots + \hat{H}(Q_{3N-6}),$$

то волновая функция будет записываться в виде произведения:

$$\Psi(Q_1 \dots Q_{3N-6}) = \Psi_{v_1}(Q_1) \cdot \Psi_{v_2}(Q_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6}),$$

$$\text{а } E_v = E_{v_1} + E_{v_2} + \dots + E_{v_{3N-6}}.$$

При этом функции $\Psi_{v_i}(Q)$ есть собственные функции линейных гармонических осцилляторов, для

которых квантовые числа $v_i = 0, 1, \dots$ и $E_v = \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$.

Таким образом, колебательная энергия молекулы, имеющей $3N-6$ нормальных частот колебаний ω_i , определяется по формуле:

$$E_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}} = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \dots + \omega_{3N-6} \left(v_{3N-6} + \frac{1}{2} \right).$$

Самый нижний колебательный уровень соответствует нулевым значениям квантовых чисел $v_i = 0$ и обозначается как $E(0, 0, \dots, 0)$ и называется основным колебательным уровнем. Если возбуждено только одно нормальное колебание, т.е. только $v_i = 1$, а все остальные квантовые числа нулевые, то этот уровень называют фундаментальным и обозначают $E(0 \dots 1 \dots 0)$. Энергия перехода с этого уровня на основной будет равна фундаментальной частоте ω_i .

Колебательные уровни энергии, для которых только одно из квантовых чисел v_i больше единицы, называют обертонными уровнями, а уровни с несколькими v_i , отличными от нуля, принято именовать составными или комбинационными. Например, для молекулы воды (H_2O) колебательные уровни располагаются следующим образом:

РИСУНОК

Рисунок 19.2. Колебательные уровни H_2O : $\omega_1 = 3650 \text{ см}^{-1}$ (валентное симметричное колебание), $\omega_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ (деформационное колебание), $\omega_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ (валентное антисимметричное колебание).

В случае молекул с высокой симметрией ядерного остова появляются вырожденные колебательные уровни. Так, например, для молекул с числом осей вращений (или отражений), большим трех, появляются дважды вырожденные колебания (одной частоте соответствуют две колебательные функции), а для октаэдрических и кубических молекул вырождение достигает трех.

Выше мы рассмотрели модель гармонических колебаний молекулы. В действительности такая модель хорошо работает только для нижних колебательных уровней молекул с достаточно жесткими связями, т.е. с потенциалами, для которых смещения ядер от положения равновесия достаточно малы. Для возбужденных колебательных состояний, а также для молекул с большими амплитудами колебаний такое приближение оказывается непригодным и необходимо учитывать в разложении потенциала члены более высоких порядков. В этом случае решение о колебательном движении уже нельзя свести к задаче о гармоническом осцилляторе для каждой нормальной координаты молекулы и приходится переходить к другим моделям или к численному решению уравнений с реальными потенциалами. Кроме того, в действительности колебания молекул связаны с вращательным состоянием молекулы, так что обычно наблюдают в спектрах колебательно-вращательные переходы.