

Р. ЗАГРАДНИК

Р. ПОЛАК

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Перевод с чешского
канд. хим. наук Е. Л. Розенберга

под редакцией
доктора хим. наук,
проф. А. М. Бродского

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва

1979

Книга представляет собой руководство по квантовой химии. Она знакомит читателя с идеями и математическим аппаратом квантовой химии, дает представление о некоторых вычислительных методах и на ряде примеров показывает возможности квантовой химии при определении электронного строения и особенностей химической связи соединений.

Предназначена для широкого круга химиков — неспециалистов в области квантовой химии, особенно для химиков-органиков, а также для аспирантов и студентов старших курсов химических вузов.

Редакция литературы по химии

2603040000
3 $\frac{20503-390}{041(01)-79}$ 88-78

© Doc. Ing. Rudolf Zahradník, DrSc.,
RNDr. Rudolf Polák, CSc., 1976
© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

Предисловие

редактора перевода

За последние 15 лет курс квантовой химии стал необходимым элементом при обучении не только физико-химиков, но химиков-органиков и химиков-неоргаников. Одна из причин этого — успешные расчеты достаточно сложных молекулярных систем, ставшие возможными в результате развития строгих и полуэмпирических методов вычислений и широкого использования ЭВМ. Другая причина связана с применением квантовохимических представлений к рассмотрению кинетики реакций и изучению веществ с помощью разнообразных современных физических методик. В соответствии с возникшей потребностью был написан ряд учебных пособий по квантовой химии, предназначенных для читателей с разной степенью подготовки. К числу подобных руководств относится и предлагаемая вниманию читателей книга чехословацких ученых Р. Заградника и Р. Полака, адресованная химикам, не специализирующимся в области квантовой химии, а также аспирантам и студентам старших курсов химических вузов.

Содержание книги можно разделить на три части. Первая часть (гл. 1—7) знакомит читателей с основами квантовой теории и современных представлений о природе химической связи. Изложенный здесь материал имеет самостоятельный характер, и для его изучения не требуется предварительного знакомства с курсом квантовой механики.

Центральное место в книге занимает следующая ее часть (гл. 8—12), в которой изложены вычислительные методы квантовой химии. Особенно полно здесь представлены и проиллюстрированы на конкретных примерах различные полуэмпирические методы расчета органических молекул. Читатель, проработавший данные разделы, сможет самостоятельно выполнять несложные расчеты.

Последняя часть (гл. 13—17) посвящена использованию квантовой химии при интерпретации физико-химических свойств веществ и анализе химической реакционной способности и равновесий. Изучение этого материала позволит читателю ориентироваться в оригинальной литературе по оптической спектроскопии и радиоспектроскопии молекул, фотохимии, кинетике и т. д.

Следует отметить, что в соответствии с назначением книги, о котором говорилось выше, по всем затронутым в ней аспектам дается, как правило, лишь введение в обсуждаемый вопрос. В частности, не рассматриваются полевые методы, вычислительные приемы неэмпирической теории самосогласованных молекулярных орбиталей с расчетом многоцентровых интегралов в гауссовом базисе или, скажем, метод рассеянных волн. Для более глубокого ознакомления с этими и другими вопросами квантовой химии можно порекомендовать читателю такие книги, как «Квантовая механика молекул» Р. Мак-Вини и Б. Сатклифа (М., «Мир», 1972), «Теория молекулярных орбиталей в органической химии» М. Дьюара (М., «Мир», 1972) или «Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул» М. В. Базилевского (М., «Химия», 1969).

Ценность же данной книги заключается в том, что она вводит неспециалистов в круг основных представлений квантовой химии, касающихся теории строения молекул и химической связи. Необходимость в книгах такого рода совершенно очевидна, и поэтому есть все основания надеяться, что написанное чехословацкими учеными пособие окажется полезным широкому кругу химиков, желающих ознакомиться с техникой расчетов электронного строения и свойств различных соединений, а также с другими практическими приложениями квантовой химии.

А. М. Бродский

Рукопись книги удостоена II премии на конкурсе, проведенном Чешским литературным фондом и издательствами ЧССР в честь 30-летней годовщины освобождения Чехословакии Советской Армией.

Предисловие авторов к русскому изданию

Мы всегда пытаемся правильно оценивать значение теории в химии. В принципе химия представляет собой экспериментальную науку, поэтому задачей теоретической химии является, с одной стороны, интерпретация проведенных экспериментов, а с другой — выявление новых направлений в практических исследованиях. Мы считаем, что заслуживают рассмотрения те квантово-механические методы, которые соответствуют изучаемой проблеме, при этом редко приходится обращаться к самым совершенным из известных методов — как правило, достаточно ограничиться менее трудоемкими. По этой причине в данной книге сделана попытка познакомить читателей-химиков с различными вариантами методов, которыми располагает современная теория.

Нам хорошо известно, что в СССР издан ряд учебников по квантовой химии как советских ученых, так и зарубежных авторов. Тем приятнее нам было узнать, что издательство «Мир» приняло к переводу на русский язык нашу книгу, исходя из того, что она также будет полезной советским читателям. Пользуясь случаем, хочется выразить благодарность издательству «Мир» за ту работу, которая была проделана в процессе перевода и подготовки к печати нашей книги.

Прага, 1978 г.

*Р. Заградник
Р. Полак*

Авторы выражают сердечную благодарность Р. Жоховой за большую бескорыстную помощь при подготовке рукописи.

Авторы признательны также всем, кто принимал участие в подготовке рукописи к печати, за всестороннюю помощь.

Жупановице — Прага,
май 1976 г.

Р. Заградник
Р. Полак

I. Предварительные замечания, предмет и цель данной книги

То поколение химиков, которым сейчас за сорок, в свои университетские годы столь же прилежно училось выполнять стеклодувные работы, как современные студенты учатся составлять программы для электронно-вычислительных машин. Непосредственно после второй мировой войны еще было распространено мнение, что математическая подготовка химиков может ограничиваться знакомством с тройным правилом, а краткий курс «высшей математики» в высших технических учебных заведениях оказывался для студентов-химиков камнем преткновения. Но уже тогда некоторые из них мечтали о возможности делать теоретические выводы о свойствах молекул на основании сведений о положении в периодической системе элементов тех атомов, из которых состоят эти молекулы.

За последнюю четверть века мы стали свидетелями огромных перемен в химии. Отчасти сбылось известное предсказание Дирака*.

Проникновение квантовой механики в химию сталкивалось со множеством трудностей. Поэтому было бы крайне наивным удивляться сдержанности химиков-экспериментаторов. Ведь десятилетия ушли на изучение систем, которые прежде всего рассматривались теоретиками, — атом водорода, атом гелия и молекула водорода. Позднее к этим системам прибавились этилен и бензол. Поэтому авторы данной книги с полным пониманием вспоминают слова покойного профессора Лукеша: «Встретимся, когда этими вашими методами можно будет рассчитать молекулу какого-нибудь алкалоида...» К сожалению, расчеты каликана были закончены уже после смерти профессора Лукеша.

Сегодня уже нет необходимости убеждать ученых старшего поколения в пользе аппарата квантовой химии для химиков.

*) «Физические законы, составляющие основу математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, досконально изучены; трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить. Поэтому желательно разработать на основе квантовой механики приближенные практические методы, с помощью которых можно было бы без лишних расчетов выяснять особенности систем, состоящих из атомов». [*Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc. (London), 123, 714 (1929).*]

Даже самые «сдержанные» из них знают о применении правил Вудворда — Гоффмана.

Предметом данной книги являются, с одной стороны, введение в теорию химической связи в объеме, необходимом для овладения полуэмпирическими методами квантовой химии (этому посвящена гл. 10, которой заканчивается методическая часть книги), а, с другой стороны, изучение взаимосвязей между строением молекул и их свойствами. Что касается свойств, под ними понимаются как статические характеристики (термохимические, электрические, магнитные, оптические), так и динамические характеристики, т. е. реакционная способность, определяемая константами равновесий и скоростей. Следует уточнить, как мы будем толковать понятие «структура». В узком смысле слова под структурой понимается расположение атомов в молекулах, а также упаковка молекул в кристаллической решетке. То, что понимается под структурой в этом смысле, во многих случаях теперь определяется непосредственно методами рентгеноструктурного анализа. Что же касается интересующих нас проблем, мы будем чаще всего подразумевать под структурой исследуемого соединения его расчетные теоретические характеристики, которые сравниваются со свойствами, найденными экспериментально.

Нашей задачей является настолько подробное ознакомление читателя с подобными сопоставлениями, чтобы он смог не только проводить аналогичные сопоставления, но и самостоятельно развивать новые подходы. При сравнении теоретических и экспериментальных величин основное внимание уделяется, с одной стороны, качественному рассмотрению исследуемых свойств и процессов и, с другой стороны, количественной интерпретации экспериментальных данных. Такой подход необходим для обобщения полученных сведений, а также для вывода на основе обширных сводок экспериментальных данных эмпирических закономерностей, куда входят величины, получаемые из квантово-химических расчетов. Подобные закономерности могут использоваться также в качестве интерполяционных формул, позволяющих оценить значения экспериментальных характеристик для еще не синтезированных соединений, свойства которых интересны по той или иной причине. При этом открывается очень заманчивая возможность — использовать квантовую теорию химической связи не только для интерпретации данных, но и для их предсказания.

2. Краткие замечания о развитии теории химической связи

Поразительно, что еще в XIX в. химики сумели ввести такие понятия о структуре вещества, которые хорошо согласуются с современными представлениями, основанными на квантовой теории химической связи и на непосредственном определении структуры соединений методами дифракции электронов или нейтронов либо при помощи рентгеноструктурного анализа. Еще более поразительно то, что в появившейся в 1916 г. теории Косселя и Льюиса решающая роль в развитии представлений о возникновении химической связи отводилась электронам. (Напомним, что электрон был открыт Томсоном лишь за 19 лет до этого и что всего пятью годами раньше Резерфорд предложил планетарную модель атома.) Основными понятиями этой весьма успешной и продуктивной теории были электровалентность и ковалентность — качественные представления, которые до настоящего времени хорошо служат химии. На указанных представлениях о химической связи основана теория мезомерного и индуктивного эффектов, которая успешно применялась для объяснения данных, полученных в органической и неорганической химии (Робинсон, Ингольд, Арндт, Эйстерт). Несомненно также важное значение работ выдающихся ученых прошлого: Кекуле, Купера, Бутлерова, Вернера и (по пространственному строению) Ле Бела и Вант Гоффа.

Здесь следует упомянуть и о трудностях, возникших перед классической механикой. Напомним, что классическая механика Ньютона позволяет правильно описывать и предсказывать явления, происходящие в мире объектов средней величины и в макрокосме. Необходимость описывать поведение частиц, из которых состоят молекулы и атомы, привела в 20-х годах нашего столетия к появлению новой, квантовой механики.

К основному уравнению новой механики — уравнению Шрёдингера можно прийти двумя способами. Подход Шрёдингера, по-видимому, поддается более простой интерпретации. Предпосылкой для него послужило предположение, что движение электронов можно описывать в терминах, которые используются для описания волновых процессов, в связи с чем и возникло название «волновая механика».

Независимо к тем же выводам пришел Гейзенберг, используя матричный подход. Формально оба подхода существенно отличаются, однако их результаты, как показали Борн и Йордан, эквивалентны.

Позднее Дирак и фон Нейман сформулировали квантовую механику значительно более общим образом и показали, что подходы Шрёдингера и Гейзенберга представляют собой частные случаи единой теории.

3. Не зависящее от времени уравнение Шрёдингера

3.1. Вывод уравнения

Следует отметить, что уравнение Шрёдингера, как и основные законы термодинамики, нельзя вывести из каких-либо общих физических принципов. Однако, исходя из классического выражения для энергии, при помощи ряда правил (непонятных с точки зрения классической механики) можно прийти к уравнению Шрёдингера («вывести» его). Этот прием не имеет ничего общего с обычным дедуктивным выводом, к которому привыкли в классической физике. Единственный критерий того, имеет ли найденное уравнение физический смысл (т. е. описывает ли оно реальное поведение материальных частиц), заключается в сравнении величин, вычисленных при помощи этого уравнения и определенных экспериментально.

Двумя основными объектами исследования классической физики являются частица и волна. Объект, называемый частицей, можно локализовать в пространстве и времени и описать при помощи динамических характеристик, таких, как импульс p и энергия E . Объект, называемый волной, возникает в результате возбуждения среды при наличии в ней определенных связей, и ему можно приписать такие кинематические характеристики, как длина волны λ и частота ν . Волна может обладать также определенными динамическими характеристиками, напоминающими свойства частицы (например, плотностью импульса или плотностью энергии), тем не менее в данном случае речь идет об объекте, качественно отличном от частицы. Поэтому частица и волна являются предметом изучения различных разделов физики.

Для простоты начнем с рассмотрения материальной точки массой m , движущейся в постоянном (не зависящем от времени) внешнем поле вдоль оси x . Такая система удовлетворяет закону сохранения энергии и соответственно называется консервативной. Согласно закону сохранения энергии,

$$E = T + V, \quad (3.1)$$

где E — полная энергия данной материальной точки, T — ее кинетическая энергия, а V — потенциальная энергия. Известно, что

существует соотношение

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2, \quad (3.2)$$

где $\dot{x} = dx/dt$ (x — путь, t — время).

Поскольку потенциальная энергия материальной точки во внешнем поле есть функция координат ее положения, для рассматриваемого случая можно записать

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x). \quad (3.3)$$

Если в уравнение (3.3) подставить выражение для импульса

$$p = m \dot{x}, \quad (3.4)$$

получим

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (3.5)$$

Из классической механики известно, что полной энергии консервативной системы можно сопоставить соответствующую гамильтонову функцию H , тогда

$$H(p, x) = E. \quad (3.6)$$

Выражение для энергии (3.5) приводит к дифференциальному уравнению движения; его интегрирование при учете начальных условий позволяет найти уравнение траектории движения материальной точки $x = x(t)$. Таким образом, решение уравнений движения классической механики (в нашем случае представленных первым интегралом движения — энергией) приводит к определенной функции, описывающей зависимость динамических величин от времени, и позволяет в каждый момент времени вычислить значения этих динамических величин.

Теперь от поведения и свойств «классических» частиц перейдем к рассмотрению микрочастиц, например электрона. Экспериментально доказано, с одной стороны, что электрон ведет себя как частица: его заряд принимает дискретные значения (опыт Милликена) и его можно локализовать определенным образом (на пластинке в камере Вильсона). Однако если попытаться локализовать положение электрона в данный момент времени со сколь угодно высокой точностью, то можно убедиться, что это оказывается невозможным. С другой стороны, были проведены эксперименты, которые показали, что электрон имеет волновые свойства. В интерференционных явлениях (обнаруженных в опытах Дэвисона, Джермера и Раппа) электрон ведет себя как волна, длина которой определяется соотношением

де Бройля

$$\lambda = h/p, \quad (3.7)$$

где p — импульс электрона, а h — постоянная Планка.

Таким образом, электрон, как и другие микрочастицы, представляет собой объект, который с точки зрения классической физики не похож ни на частицу, ни на волну. Эта особенность, очевидно, должна найти отражение в характере законов, описывающих поведение микрочастиц.

В знаменитой работе Шрёдингера, опубликованной в первой половине 1926 г. в журнале *Annalen der Physik*, был предложен новый подход к динамическому описанию поведения микрочастиц; в этом подходе центральная роль отводится так называемой волновой функции Ψ .

Шрёдингерова волновая функция — величина, которая определенным образом характеризует состояние частиц. Решить волновое уравнение — означает найти зависимость этой величины от пространственных координат частицы (а также от времени). Положение электрона определяется при помощи функции вероятности, которая является функцией координат, обозначается $\rho(x, y, z)$ и имеет смысл плотности вероятности. Чем больше ее значение, тем выше вероятность нахождения электрона в данной области пространства. Оказывается, что плотность вероятности может быть выражена через волновую функцию Ψ . Физический смысл волновой функции (при условии, что она действительна) заключается в том, что ее квадрат Ψ^2 определяет плотность вероятности нахождения частицы в соответствующем месте пространства и позволяет рассчитать ее динамические характеристики. В общем случае волновая функция может быть комплексной, и тогда плотность вероятности задается не квадратом волновой функции, а величиной $\Psi^*\Psi$. Удобно выбрать такую нормировку волновой функции, чтобы выполнялось соотношение $\rho(x, y, z) = \Psi^*(x, y, z)\Psi(x, y, z)$. В этом случае вероятность того, что данная частица находится в элементе объема $d\tau$ ($d\tau = dx dy dz$), центр которого имеет координаты x, y, z , определяется выражением $\Psi^*\Psi d\tau$. Суммируя все возможные вклады в плотность вероятности, т. е. интегрируя по всему пространству, мы должны получить единицу. Это отвечает достоверности того факта, что частица находится где-либо в пространстве. Волновая функция имеет физический смысл только в том случае, если она является непрерывной, однозначной и конечной.

Мы еще вернемся к подробному изложению основных постулатов квантовой механики. А пока что покажем, как с точки зрения квантовой механики формулируется проблема движения материальной частицы; ее классическая формулировка изложена

в вводной части данного раздела. Тогда можно будет представить соотношение между обеими механиками.

Переход от классической [уравнения (3.5) и (3.6)] к квантовой формулировке осуществляется в два этапа:

1. Классическое выражение для импульса p заменяется операцией «нахождение производной по координате» с умножением на постоянную $h/2\pi i$ (где h — постоянная Планка, а $i = \sqrt{-1}$); часто вместо выражения $h/2\pi$ используют обозначение \hbar). Указанную замену (представляющую собой первый шаг, который с точки зрения классической механики весьма необычен) можно символически записать следующим образом:

$$p \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}.$$

Отсюда для величины p^2 вытекает символическое соотношение

$$p^2 \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2}.$$

При переходе от классической формулировки к квантовой координата x сохраняет свой первоначальный смысл*.

Поскольку в классической механике любую физическую величину, характеризующую систему, можно выразить через координаты и импульс [как, например, в уравнениях (3.5) и (3.6) для гамильтоновой функции], при помощи описанного выше «необычного» способа перехода к квантовомеханическому выражению для импульса любой физической величине можно сопоставить выражение, которое мы будем называть оператором данной величины. Операторы физических величин мы будем обозначать рукописными латинскими буквами, соответствующими классическим символам. Например:

$$p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx},$$

$$\mathcal{V}(x) = V(x).$$

Выражение для оператора гамильтоновой функции, который называется также оператором Гамильтона (гамильтонианом), в случае одномерного движения частицы вдоль оси x имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathcal{V}(x). \quad (3.8)$$

Таким образом, в операторе Гамильтона можно выделить две части: оператор кинетической энергии

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2}$$

*) Здесь в упрощенном виде излагается аппарат квантовой механики в так называемом координатном представлении. — Прим. ред.

и оператор потенциальной энергии

$$\mathcal{V}(x).$$

2. Волновая функция Ψ отыскивается как решение волнового уравнения Шрёдингера вида

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.9)$$

Это уравнение можно формально получить из классического уравнения (3.6), если в соответствии с правилом 1 заменить гамильтонову функцию H оператором Гамильтона (перевести ее в «операторную форму»), а затем умножить обе части уравнения справа на функцию $\Psi(x)$. В результате получим уравнение

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathcal{V}(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x). \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) часто представляют в виде

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \mathcal{V}) \Psi = 0, \quad (3.11)$$

где для сокращения вместо $\mathcal{V}(x)$ и $\Psi(x)$ записывают просто \mathcal{V} и Ψ .

Переход к трехмерному движению не вызывает особых трудностей. Выражение для кинетической энергии в этом случае приобретает вид

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

где p_x , p_y , и p_z — составляющие импульса, которые следует заменить соответствующими операторами:

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Уравнение Шрёдингера записывается теперь как

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \mathcal{V}) \Psi = 0. \quad (3.12a)$$

Его можно далее упростить путем введения оператора Лапласа Δ , определяемого как

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \Delta$$

(вместо символа Δ записывают также ∇^2 , где ∇ — векторный оператор «набла» $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$). Тогда уравнение Шрёдингера можно представить следующим образом:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \mathcal{V}) \Psi = 0. \quad (3.12b)$$

3.2. Формулировка уравнения Шрёдингера для простейших систем

3.2.1. Частица в одномерной потенциальной яме

Рассмотрим движение частицы вдоль оси x внутри так называемой одномерной потенциальной ямы. Предположим, что частица имеет в любом месте внутри ямы постоянную потенциальную энергию, которую целесообразно принять равной нулю. Предположим далее, что энергия частицы всюду за пределами ямы бесконечно велика (рис. 3.1).

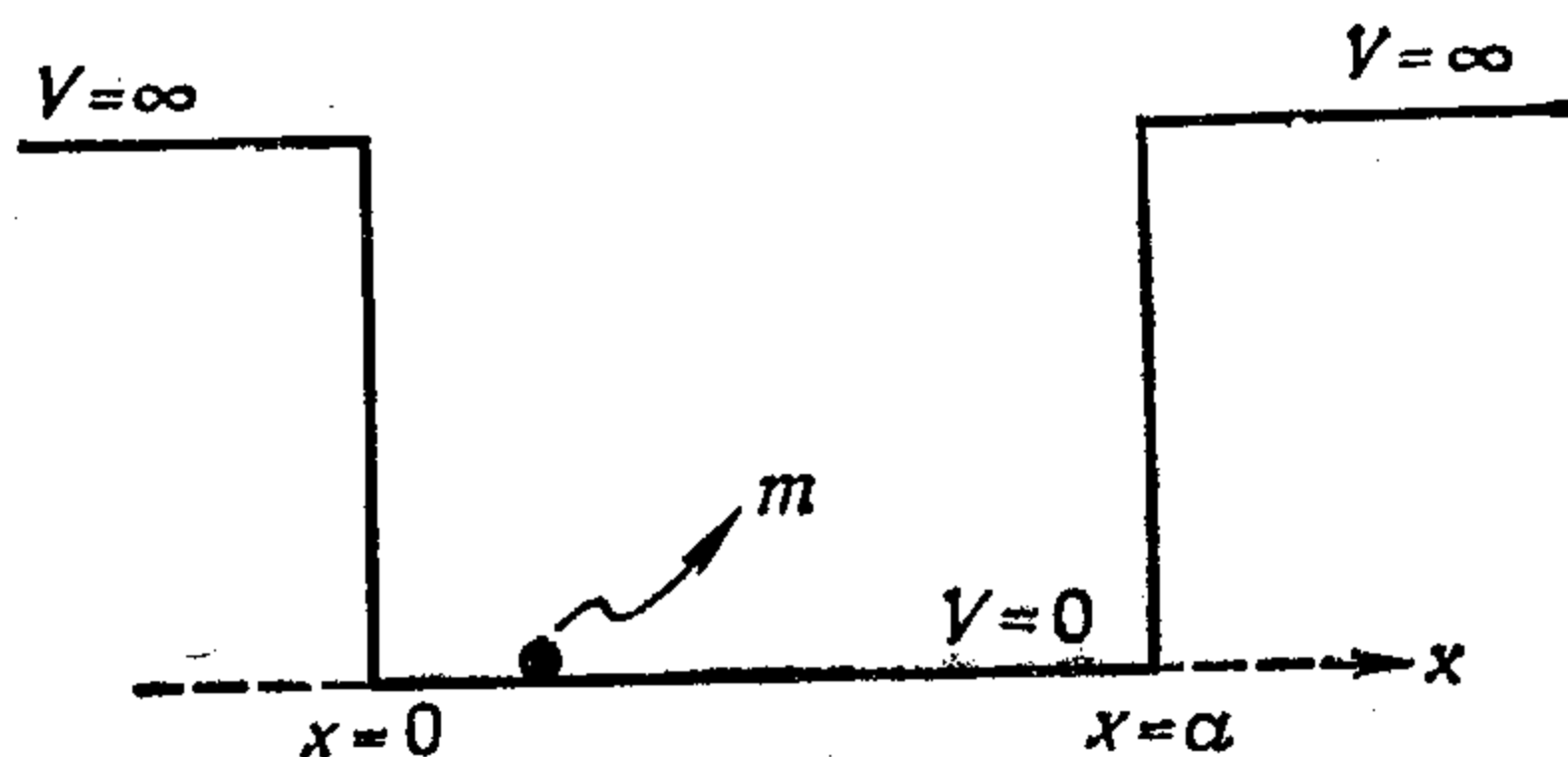


Рис. 3.1. Частица с массой m в одномерной потенциальной яме длиной a .

Уравнение Шрёдингера для движения частицы в такой яме имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi = 0 \quad (3.13)$$

(поскольку $V^0 = 0$).

3.2.2. Частица, совершающая простое гармоническое движение

Предположим, что частица массой m движется вдоль оси x попеременно в положительном и отрицательном направлении,

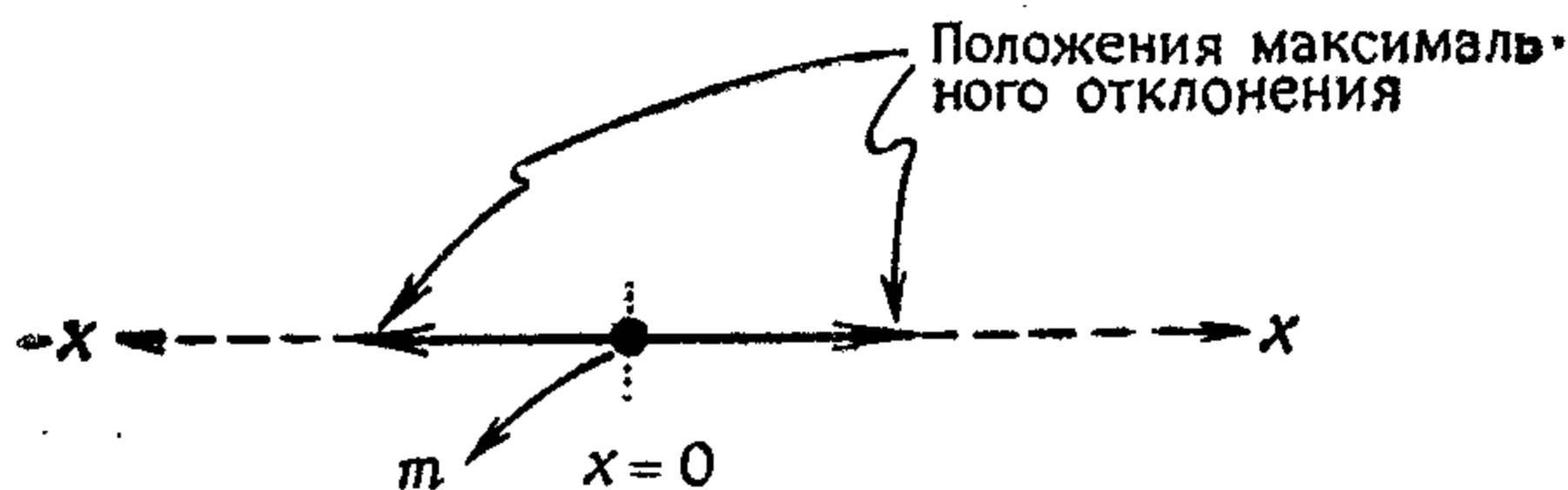


Рис. 3.2. Гармонический осциллятор массой m .

причем ее положением равновесия является точка $x = 0$ (рис. 3.2). Сила F , действующая на частицу, направлена в сторону, противоположную отклонению частицы, и прямо пропор-

циональна величине этого отклонения x . В этом случае сила F определяется соотношением

$$F = -kx,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый силовой постоянной. Тогда для потенциальной энергии рассматриваемой частицы справедливо соотношение

$$V = - \int_0^x (-kx) dx = \frac{1}{2} kx^2.$$

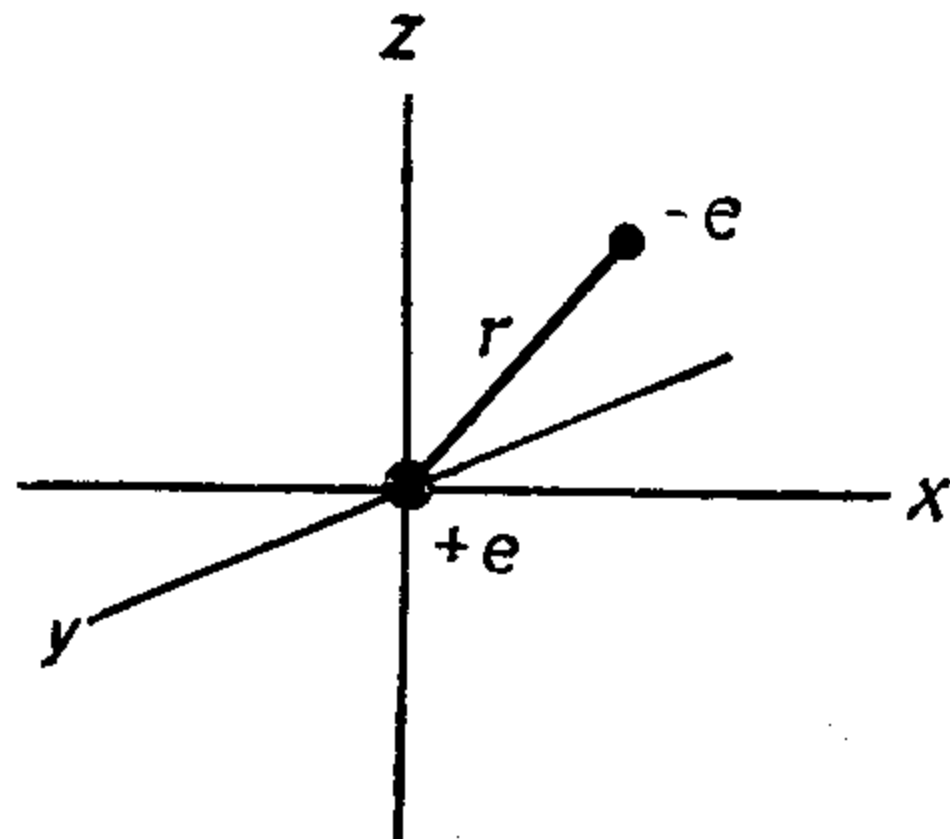
Подстановка этого выражения для \mathcal{U} в уравнение (3.11) дает уравнение Шрёдингера в данном случае:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = 0. \quad (3.14)$$

3.2.3. Атом водорода

Составление уравнения Шрёдингера для атома водорода (состоящего из одного протона и одного электрона, см. рис. 3.3)

Рис. 3.3. Модель атома водорода: ядро (+ e) и электрон (- e).



также не вызывает затруднений. Электрон движется в пространстве вокруг ядра, которое предполагается находящимся в покое. Для потенциальной энергии такой системы выполняется соотношение

$$V = \frac{e(-e)}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где e — элементарный заряд, r — расстояние электрона от ядра и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Подстановка этого выражения в уравнение (3.12б) позволяет получить уравнение Шрёдингера для атома водорода:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0. \quad (3.15)$$

3.2.4. Молекулярный ион водорода H_2^+

Обсудим теперь систему, состоящую из двух протонов и одного электрона (рис. 3.4), которую можно рассматривать как продукт ионизации простейшей молекулы — водорода.

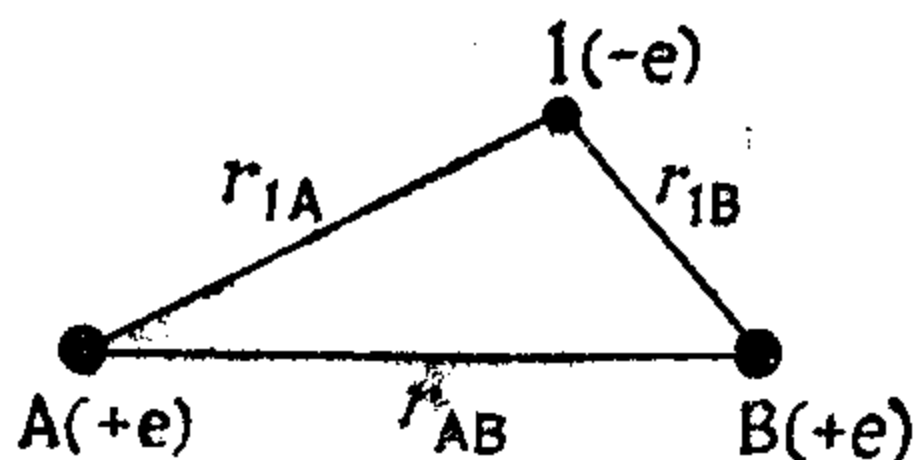


Рис. 3.4. Молекулярный ион водорода: ядра (A, B), электрон (1). Расстояния обозначены буквой r .

Потенциальная энергия такой системы описывается выражением

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right),$$

подстановка которого в качестве оператора \mathcal{U} в уравнение (3.12б) приводит к уравнению Шрёдингера вида

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right) \Psi = 0. \quad (3.16)$$

3.3. Примеры решения уравнения Шрёдингера

3.3.1. Свободная частица

Под свободной понимается частица, которая движется в поле с постоянным потенциалом (т. е. имеет постоянную потенциальную энергию). В этом случае, не нарушая общности, можно положить $V = 0$, причем соответствующее уравнение Шрёдингера для одномерного движения

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2} \Psi \quad (3.17)$$

справедливо при всех значениях координаты x , а не только в ограниченной области, как в случае, описываемом уравнением (3.13).

Здесь мы встречаемся с дифференциальным уравнением второго порядка с постоянными коэффициентами, которому (как в этом можно убедиться непосредственной подстановкой) удовлетворяют две функции:

$$\Psi_1 = N_1 \exp \left[\frac{2\pi i}{h} \sqrt{(2mE)} x \right], \quad (3.18)$$

$$\Psi_2 = N_2 \exp \left[-\frac{2\pi i}{h} \sqrt{(2mE)} x \right] \quad (3.19)$$

(N_1 и N_2 — постоянные).

Кроме того, эти функции удовлетворяют соотношениям

$$p\Psi_1 = \sqrt{(2mE)}\Psi_1, \quad (3.20)$$

$$p\Psi_2 = -\sqrt{(2mE)}\Psi_2, \quad (3.21)$$

которые, как и уравнение (3.9), обладают одним важным свойством: действие оператора на функцию дает ту же функцию, умноженную на постоянную величину. Такое уравнение называется уравнением на собственные значения (характеристическим), а функция Ψ , удовлетворяющая этому уравнению, — собственной (характеристической) функцией; соответствующая ей постоянная называется собственным (характеристическим) значением. Как будет показано ниже, в уравнениях приведенного типа собственные значения имеют смысл значений, принимаемых при измерениях физическими величинами, которые описываются соответствующими операторами. Из уравнения (3.20) следует, что если частица находится в состоянии Ψ_1 (и имеет энергию E), то она движется в положительном направлении вдоль оси x и обладает импульсом $\sqrt{(2mE)}$. С импульсом, таким же по абсолютной величине, но противоположным по знаку, движется частица, которая находится в состоянии Ψ_2 ; ее энергия такая же, как и частицы в состоянии Ψ_1 . Сказанное о величине импульса становится сразу же понятным, если учесть, что в классической физике полная энергия определяется выражением $E = \frac{1}{2}mv^2$, поэтому

$$\sqrt{(2mE)} = m|v|.$$

Вполне достаточно ограничиться рассмотрением, например, случая, когда частица движется в положительном направлении вдоль оси x . Из вида волновой функции (3.18) вытекают некоторые интересные физические следствия. Во-первых, энергия E не может принимать отрицательных значений, так как при $E < 0$ (точнее, при $E < V$) экспоненциальный множитель в волновой функции становится действительным числом и при $x \rightarrow \infty$ функция Ψ неограниченно возрастала бы и, следовательно, утратила бы физический смысл.

Волновую функцию (3.18) можно использовать для вычисления плотности вероятности нахождения данной частицы:

$$\begin{aligned} \Psi_1^*(x)\Psi_1(x) &= \\ &= N_1^* \exp\left[\frac{2\pi i}{h}\sqrt{(2mE)}x\right] N_1 \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}\sqrt{(2mE)}x\right] = N_1^* N_1. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Следовательно, плотность вероятности нахождения частицы не зависит от координаты x , а это означает, что вероятность нахождения частицы в любом месте одномерного пространства, где

она совершает движение, одинакова. Отсюда вытекает тот факт, что неопределенность положения частицы бесконечно велика. Это согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга, согласно которому существует соотношение между точностью определения положения частицы и точностью определения ее импульса: чем точнее известно значение координаты частицы, тем менее точно определено значение ее импульса, и наоборот. [В нашем случае имеется частица с полностью определенным (точным) значением импульса $\sqrt{(2mE)}$, и поэтому не удивительно, что неопределенность в ее положении бесконечно велика.]

Волновую функцию (3.18) записывают также в виде

$$\Psi_1 = N_1 \exp(ikx), \quad (3.23)$$

где выражение $\frac{2\pi}{h} \sqrt{(2mE)}$ заменено новой величиной k , которую называют волновым вектором (в многомерном пространстве она на самом деле является вектором). Эта величина связана с энергией соотношением

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2. \quad (3.24)$$

Определение волнового вектора следует из сравнения соотношения (3.24) с классическим выражением для энергии

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} p^2, \quad (3.25)$$

в которое вместо импульса нужно подставить его выражение, полученное из соотношения де Бройля (3.7)

$$E = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2. \quad (3.26)$$

Приравнявая выражения (3.26) и (3.24), находим, что

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{2m\lambda^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2},$$

откуда

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.27)$$

3.3.2. Частица в потенциальной яме

Вернемся к изучению поведения частицы в потенциальной яме (см. рис. 3.1). Здесь необходимо решить такое же дифференциальное уравнение, как и в случае свободной частицы, однако волновая функция Ψ должна удовлетворять граничным условиям, согласно которым частица не может находиться в неко-

торых областях пространства. В тех областях пространства, где координата x принимает значения

$$x \geq a$$

или

$$x \leq 0$$

(т. е. вне ямы), частица находиться не может, потому что для перехода в такие области ей необходимо сообщить бесконечно большую энергию. Следовательно, вероятность нахождения частицы за пределами ямы равна нулю, поэтому и волновая функция, квадрат которой пропорционален этой вероятности, также должна быть в этих областях равна нулю. Таким образом, вне ямы должно выполняться условие

$$\Psi = 0.$$

Как мы убедимся ниже, это условие приводит к тому, что частица уже не может принимать произвольные значения энергии в интервале $\langle 0, \infty \rangle$, а имеет только определенные «разрешенные» значения, или, другими словами, энергия частицы квантуется.

Наша задача снова состоит в нахождении такой функции $\Psi(x)$, вторая производная которой равна той же функции, умноженной на постоянную величину. Из теории линейных дифференциальных уравнений второго порядка известно, что общее решение уравнения (3.13) можно искать в виде

$$\Psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x). \quad (3.28)$$

Нетрудно убедиться, что для такой функции Ψ действительно выполняется соотношение

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\alpha^2\Psi. \quad (3.29)$$

Это уравнение будет идентично уравнению (3.13), решение которого мы ищем, если положить

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}. \quad (3.30)$$

Здесь следует обратить внимание на то, что до сих пор решение не включало ограничений на значения E .

Введем граничные условия: $\Psi(x)$ должна принимать нулевые значения на границах ямы, т. е.

$$а) \Psi(0) = 0,$$

$$б) \Psi(a) = 0.$$

Функция вида (3.28) удовлетворяет условию а), если

$$B = 0.$$

Для выполнения условия б) необходимо, чтобы

$$\alpha a = n\pi,$$

где n — целое число, которое называется *квантовым числом*. Следовательно, константа α должна принимать значения

$$\alpha = \frac{n\pi}{a}. \quad (3.31)$$

Приравнявая равенства (3.30) и (3.31), получаем

$$\frac{8\pi^2 m E}{h^2} = \frac{n^2 \pi^2}{a^2},$$

откуда следует, что разрешенными являются значения энергии

$$E = n^2 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right), \quad (3.32)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$.

Теперь необходимо определить значение константы A [(уравнение (3.28)]; чтобы функция Ψ была нормированной, должно выполняться условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 d\tau = 1. \quad (3.33)$$

В рассматриваемом случае это требование принимает вид

$$\int_0^a \left(A \sin \frac{n\pi x}{a} \right)^2 dx = 1. \quad (3.34)$$

Вычисление интеграла показывает, что указанное выше требование приводит к условию

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

Таким образом, решение соответствующего уравнения Шрёдингера имеет вид

$$\Psi_n = \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \right) \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad (3.35)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}. \quad (3.36)$$

Этот результат (для $n = 1, 2, 3$) представлен графически на рис. 3.5. Волновые функции Ψ_n изображены для уровней, отвечающих соответствующим значениям E_n . На рисунке приведены также величины Ψ_n^2 как функции x .

Обратим внимание, что при заданном квантовом числе n энергия частицы обратно пропорциональна ее массе и ширине

ямы. Чем тяжелее частица и чем шире яма, тем ближе друг к другу расположены уровни энергии E_n . Например, при $m \approx 1$ г и $a \approx 1$ см уровни находятся настолько близко друг к другу, что образуют континуум. Поэтому квантование имеет смысл принимать во внимание в тех случаях, когда $ma^2 \approx h^2$ (где $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Если же выполняется условие

$$ma^2 \gg h^2,$$

квантовомеханический подход приводит к совпадающему с классическим результату — отсутствию квантования энергии. Далее,

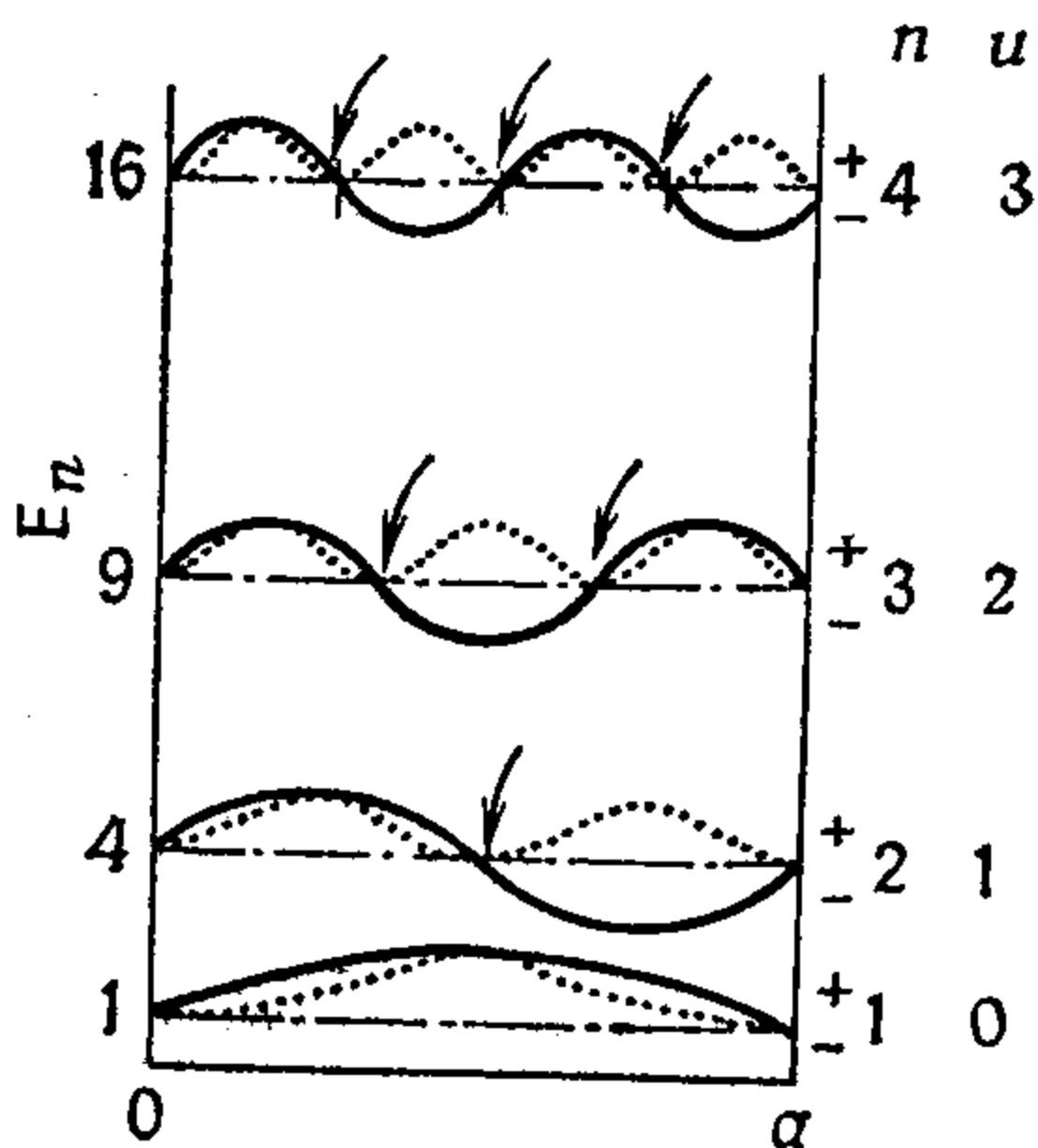


Рис. 3.5. Графическое изображение решения для частицы в потенциальной яме [уравнения (3.35) и (3.36)]. — Ψ , Ψ^2 . Энергия выражена в единицах, кратных величине $h^2/8ma^2$. Узловые точки (u — их число) отмечены маленькими стрелками. Узловые точки и энергия указаны лишь до значения $n=4$.

рис. 3.5 показывает, что функции Ψ_n изменяют знак в каждой узловой точке (где $\Psi = 0$), причем число узловых точек равно $(n - 1)$. В общем случае, чем больше число узловых точек (или узловых поверхностей), тем выше энергия соответствующего состояния при прочих неизменяющихся условиях.

Особенно интересно рассмотреть движение частицы в трехмерной яме. На этом примере мы познакомимся с процедурой решения уравнения Шрёдингера, которая пригодится нам впоследствии.

Для частицы в трехмерной яме уравнение Шрёдингера (3.126) приобретает вид [ср. с уравнением (3.13)]

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta \Psi = E \Psi. \tag{3.37}$$

Это уравнение можно переписать таким образом:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2} \Psi. \tag{3.38}$$

Чтобы найти его решение, разделим переменные x, y, z , т. е. будем искать решение в виде

$$\Psi = X(x) Y(y) Z(z), \tag{3.39}$$

где каждая функция X , Y , Z зависит только от одной переменной.

Если подставить такую функцию Ψ в уравнение (3.38), то после дифференцирования получим

$$YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = - \frac{8\pi^2 m E}{h^2} XYZ. \quad (3.40)$$

Разделив это уравнение на произведение XYZ , после перестановки его членов находим

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}. \quad (3.41)$$

Чтобы уравнение (3.41) было справедливо при любых значениях всех переменных x , y и z , обе его части должны быть равны некоторой постоянной; оказывается, что ее удобно выбрать в виде $8\pi^2 m E_z / h^2$, где значение константы E_z пока что не определено.

Таким образом, должны выполняться следующие условия:

$$а) \quad - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = \frac{8\pi^2 m E_z}{h^2}, \quad (3.42)$$

$$б) \quad \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} = \frac{8\pi^2 m E_z}{h^2}. \quad (3.43)$$

К уравнению (3.43) можно применить такой же подход, какой был использован для уравнения (3.41). Перепишем его в виде

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_z) = - \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \quad (3.44)$$

и примем, что обе его части равны постоянной, значение которой на этот раз определим выражением $8\pi^2 m E_y / h^2$:

$$а) \quad - \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \frac{8\pi^2 m E_y}{h^2}, \quad (3.45)$$

$$б) \quad \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_z - E_y) = - \frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}. \quad (3.46)$$

Уравнения (3.42), (3.45) и (3.46) имеют точно такой же вид, как и уравнение (3.13) для движения частицы в одномерной потенциальной яме, решение которого нам уже известно. В предположении, что трехмерная яма имеет размеры $a \times b \times c$, можно записать

$$X = \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \right) \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}; \quad (3.47)$$

$$Y = \left(\sqrt{\frac{2}{b}} \right) \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2}; \quad (3.48)$$

$$Z = \left(\sqrt{\frac{2}{c}} \right) \sin \frac{n_z \pi z}{c}, \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}. \quad (3.49)$$

Таким образом, полная волновая функция Ψ и полная энергия E имеют вид соответственно

$$\Psi = XYZ = \left(\sqrt{\frac{8}{abc}} \right) \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}, \quad (3.50)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right]. \quad (3.51)$$

Здесь стоит упомянуть об одном варианте решения для движения частицы в кубической трехмерной яме, т. е. при $a=b=c$. В этом частном случае полная энергия частицы может быть записана как

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (3.52)$$

Уровень, соответствующий минимальной энергии частицы в такой яме ($n_x = n_y = n_z = 1$), определяется выражением

$$E(1, 1, 1) = \frac{3h^2}{8ma^2}.$$

Следующее, более высокое по энергии состояние можно реализовать при трех различных комбинациях квантовых чисел, для которых два квантовых числа равны 1, а одно равно 2:

$$E(2, 1, 1) = E(1, 2, 1) = E(1, 1, 2) = \frac{3h^2}{4ma^2}.$$

Уровень, которому соответствует одна и та же энергия, несмотря на то, что он может характеризоваться разными комбинациями квантовых чисел, а следовательно, и различными волновыми функциями, называется вырожденным уровнем. Число состояний с одинаковой энергией определяет степень его вырождения. Таким образом, второй энергетический (или первый возбужденный) уровень частицы в кубической потенциальной яме трехкратно вырожден.

Описанная процедура решения уравнения Шрёдингера лежит в основе метода свободных электронов (метод FEMO — Free Electron Molecular Orbitals — «молекулярные орбитали свободных электронов»). Этот метод известен по его применению для изучения простейших сопряженных соединений. Несмотря на то что он используется не столь широко, как метод МО ЛКАО (см. гл. 40), его рассмотрение заслуживает внимания не только с эвристической точки зрения.

3.3.3. Гармонический осциллятор

Следующей простой системой, которую мы обсудим, поскольку она играет важную роль в модельных представлениях молекулярной спектроскопии, является частица, совершающая простое гармоническое движение, — так называемый гармонический осциллятор.

Перепишем уравнение Шрёдингера для гармонического осциллятора (3.14), введя следующие обозначения:

$$a = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}, \quad b = \frac{2\pi \sqrt{mk}}{h}.$$

Тогда оно приобретает вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (a - b^2x^2)\Psi = 0. \quad (3.53)$$

Затем введем новую безразмерную переменную $\xi = (\sqrt{b})x$ ($d^2/dx^2 = bd^2/d\xi^2$). Это позволяет записать уравнение (3.53) в таком виде:

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\frac{a}{b} - \xi^2\right)\Psi = 0. \quad (3.54)$$

Искомая волновая функция Ψ должна быть непрерывной, однозначной и конечной. Для простоты попробуем сначала найти решение уравнения (3.54) при $|\xi| \gg \sqrt{a/b}$. В этом случае мы будем иметь дело с уравнением

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} - \xi^2\Psi = 0, \quad (3.55)$$

которому удовлетворяет решение вида

$$\Psi = e^{\pm\xi^2/2}. \quad (3.56a)$$

Положительный знак экспоненты, очевидно, не имеет физического смысла, так как при $\xi \rightarrow \infty$ функция Ψ неограниченно возрастает. Поэтому уравнению (3.55) удовлетворяет лишь решение вида

$$\Psi = e^{-\xi^2/2}. \quad (3.56b)$$

Теперь вернемся к исходному дифференциальному уравнению (3.54). На основании теории дифференциальных уравнений можно предположить, что $e^{-\xi^2/2}$ входит в качестве множителя в искомое решение:

$$\Psi = f(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (3.57)$$

Тогда остается найти вид функции $f(\xi)$. Подстановка соответствующих выражений для Ψ и $d^2\Psi/d\xi^2$ в уравнение (3.54) при-

водит к следующему уравнению:

$$f'' - 2\xi f' + \left(\frac{a}{b} - 1\right) f = 0, \quad (3.58)$$

где $f'' = d^2f/d\xi^2$ и $f' = df/d\xi$. Попробуем найти решение уравнения (3.58) в виде бесконечного степенного ряда:

$$f = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = a_0 + a_1 \xi^1 + a_2 \xi^2 + \dots \quad (3.59)$$

Запишем первую и вторую производную этой функции как

$$f' = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \xi^{k-1}, \quad (3.60)$$

$$f'' = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2}. \quad (3.61)$$

Подстановка этих разложений в дифференциальное уравнение (3.58) дает

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \xi^{k-1} + \left(\frac{a}{b} - 1\right) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = 0. \quad (3.62)$$

Введем в первой сумме замену $l = k - 2$, а после этой замены возвратимся к исходным обозначениям, т. е. вместо l снова будем писать k . Во вторую сумму добавим член с $k = 0$, имеющий постоянное нулевое значение. Это приведет к уравнению

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} \xi^k = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \left[2k+1 - \frac{a}{b}\right]. \quad (3.63)$$

Уравнение (3.63) должно выполняться при любых значениях ξ , что возможно, лишь когда коэффициенты при одинаковых степенях ξ в правой и левой частях уравнения будут равны друг другу. Приравнявая выражения для коэффициентов при одинаковых степенях ξ в левой и правой частях уравнения, получим рекуррентное соотношение

$$a_{k+2} = a_k \frac{2k+1 - a/b}{(k+2)(k+1)}, \quad (3.64)$$

позволяющее последовательно определить по исходной величине a_0 ряд коэффициентов с четными значениями k , а по исходной величине a_1 — аналогичный ряд коэффициентов с нечетными значениями k . На исходные значения a_0 и a_1 при этом не накладывается никаких ограничений, так что они могут быть выбраны произвольно.

Таким образом, мы нашли решение дифференциального уравнения (3.58) в виде

$$\Psi(\xi) = f(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (3.65)$$

но пока что еще не выяснили, удовлетворяет ли функция Ψ требованиям, налагаемым на волновые функции, и в частности является ли она конечной во всех точках ξ . Для этого сравним поведение функции $\Psi(\xi)$ и экспоненциальной функции e^{ξ^2} , которая при больших ξ , очевидно, расходится. Эту выбранную для сравнения функцию можно представить в виде ряда

$$\begin{aligned} e^{\xi^2} &= 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \dots + \frac{\xi^v}{\left(\frac{1}{2}v\right)!} + \frac{\xi^{v+2}}{\left(\frac{1}{2}v+1\right)!} + \dots = \\ &= b_0 + b_2\xi^2 + b_4\xi^4 + \dots + b_v\xi^v + b_{v+2}\xi^{v+2} + \dots, \end{aligned} \quad (3.66)$$

в котором отношение каждых двух следующих друг за другом коэффициентов определяется выражением

$$\frac{b_{v+2}}{b_v} = \frac{1}{\frac{1}{2}v+1}; \quad (3.67)$$

при больших значениях v можно использовать выражение $2/v$. Аналогичное сравнение коэффициентов бесконечного ряда (3.59) при больших значениях k приводит, как это следует из уравнения (3.64), к выражению

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \approx \frac{2}{k}. \quad (3.68)$$

Как видно, оба сопоставляемых ряда характеризуются одинаковым асимптотическим поведением. Поэтому для исследования асимптотического поведения функции Ψ в уравнении (3.65) можно заменить функцию $f(\xi)$ функцией e^{ξ^2} :

$$\Psi \approx e^{\xi^2} e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2}. \quad (3.69)$$

Это показывает, что при больших значениях ξ функция Ψ расходится и, следовательно, не удовлетворяет требованиям, налагаемым на волновые функции. Очевидно, решение, в котором $f(\xi)$ представляет собой бесконечный ряд, непригодно для нашего случая. Получить конечное решение можно, только когда ряд обрывается, т. е. превращается в полином. Для этого необходимо, чтобы величины a_k , начиная от определенного члена, были равны нулю, т. е. чтобы при

$$a_0 \neq 0, \quad a_1 \neq 0, \dots, \quad a_n \neq 0 \quad (3.70)$$

для следующих членов ряда выполнялось условие

$$a_{n+1} = a_{n+2} = a_{n+3} = \dots = 0. \quad (3.71)$$

С учетом уравнения (3.64) получим

$$a_{n+2} = a_n \frac{2n + 1 - a/b}{(n + 2)(n + 1)} = 0, \quad (3.72)$$

откуда вытекает соотношение

$$2n + 1 - \frac{a}{b} = 0. \quad (3.73)$$

Подстановка в (3.73) выражений для a и b после простых преобразований дает следующее условие:

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \left(\sqrt{\frac{k}{m}} \right) \left(n + \frac{1}{2} \right) = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (3.74)$$

где n может принимать любое целое неотрицательное значение, включая нуль, а выражение $(1/2\pi) \sqrt{(k/m)}$ имеет смысл частоты ν .

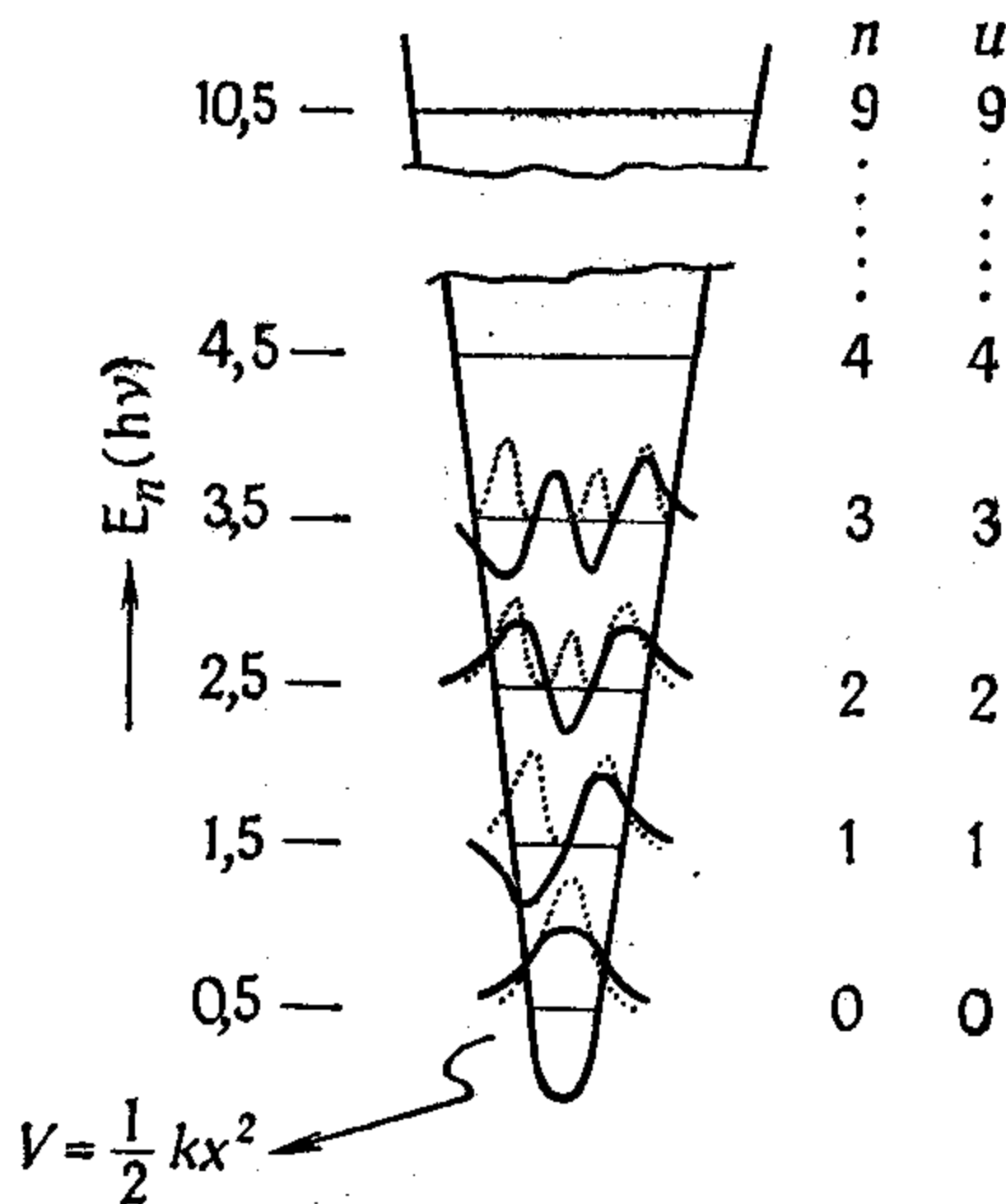


Рис. 3.6. Графическое изображение решений для гармонического осциллятора [уравнения (3.65) и (3.74)].

— Ψ , Ψ^2 . Энергия выражена в единицах, кратных величине $h\nu$; ψ — число узловых точек.

Теперь мы видим, что требование конечности волновой функции Ψ , которое нам удалось реализовать «усечением» бесконечного ряда, привело к квантованию энергии. Дифференциальное уравнение (3.58) называется эрмитовым, а отвечающее ему решение — эрмитовым полиномом (или полиномом Эрмита, см. табл. 3.1 и 3.2).

Результат квантовомеханического исследования поведения гармонического осциллятора, представленный уравнением (3.74), интересен в том отношении, что он указывает на невозможность нулевой энергии для осциллятора (при $n = 0$ его энергия $E_0 = h\nu/2$, см. рис. 3.6). Этот результат связан с принципом неопределенности: если бы осциллирующая частица имела нулевую энергию, то она имела бы нулевой импульс и находилась бы

Уравнение Шрёдингера и его решение для жесткого

Рассматриваемая
система

Уравнение Шрёдингера
(в декартовых координатах)

Уравнение Шрёдингера
(в сферических координатах)

Жесткий рота-
тор

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2\mu E}{h^2} \Psi = 0$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\Phi^2} + \\ & + \frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial\Theta} \left(\sin\Theta \frac{\partial\Psi}{\partial\Theta} \right) + \\ & + \frac{2IE\Psi}{h^2} = 0 \end{aligned}$$

Гармонический
осциллятор

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \Psi = 0$$

Атом водорода

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\Phi^2} + \\ & + \frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial\Theta} \left(\sin\Theta \frac{\partial\Psi}{\partial\Theta} \right) + \\ & + \frac{2mr^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \end{aligned}$$

Таблица 3.1

ротатора, гармонического осциллятора и атома водорода

E

Ψ

$$E_l = \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \right]$$

$(l = 0, 1, 2, \dots)$

$\Psi \equiv Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$ присоединенный полином Лежандра (сферическая гармоника) степени l , порядка m

$$Y_{l,m}(\Theta, \Phi) = \underbrace{\left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}}_{\text{нормировочный множитель}} P_l^{|m|}(\cos \Theta) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} e^{im\Phi}}_{F_m(\Phi)}$$

нормировочный множитель

$Th_{l,m}(\Theta)$

$F_m(\Phi)$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu =$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$(n = 0, 1, 2, \dots)$

$(\omega = 2\pi\nu)$

$$\Psi_n(\xi) = \underbrace{\left[\frac{\sqrt{(b/\pi)}}{2^n (n!)} \right]^{1/2}}_{\text{нормировочный множитель}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

нормировочный множитель

полином Эрмита

$$E_n = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$$

$(n = 1, 2, 3, \dots)$

радиальная функция

угловая функция

$$\Psi = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi);$$

сферическая гармоника

$$R_{n,l}(r) =$$

$$= \underbrace{\left[\frac{4(n-l-1)!}{n^4 [(n+l)!]^3} \right]^{1/2}}_{\text{нормировочный множитель}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right)$$

нормировочный множитель

Таблица 3.2

Некоторые специальные функции, применяемые в квантовой химии^a

Функция	Обозначение	Дифференциальное уравнение	Применение для описания
Гармоническая	e^{imx}	$\frac{d^2f}{dx^2} + m^2f = 0$	Поступательного движения
Лежандра	$P_l(x)$	$(1-x^2)\frac{d^2f}{dx^2} - 2x\frac{df}{dx} + l(l+1)f = 0$	Вращательного движения
Присоединенная функция Лежандра	$P_l^m(x)$	$(1-x^2)\frac{d^2f}{dx^2} - 2x\frac{df}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]f = 0$	Вращательного движения (атом водорода)
Лагерра ^б	$L_n(x)$	$x\frac{d^2f}{dx^2} + \frac{df}{dx} - \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{4} + n\right)f = 0$	Радиального движения
Эрмита	$H_n(x)$	$\frac{d^2f}{dx^2} - 2x\frac{df}{dx} + 2nf = 0$	Гармонического движения

^a Из книги: Anderson J. M., Mathematics for Quantum Chemistry, Benjamin, New York, 1966.

^б Многочлен типа $L_k^s(x)$, входящий в решение (волновую функцию) для атома водорода, связан с полиномом Лагерра $L_k(x)$ соотношением $L_k^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_k(x)$.

точно в положении равновесия, которому соответствует минимум на кривой потенциальной энергии.

В этом отношении гармонический осциллятор подобен движению частицы в потенциальной яме, когда ряд допустимых значений квантового числа начинается единицей и оно никогда не равно нулю (см. стр. 24). Совершенно иными свойствами обладает ротатор (см. следующий раздел), который может занимать бесконечное число равновесных ориентаций на плоскости, и поэтому его основное состояние может отвечать нулевой энергии.

3.3.4. Жесткий ротатор

В предыдущих случаях мы подробно прослеживали решение проблемы. Для жесткого ротатора и атома водорода приведена только схема решения в том объеме, который достаточен для перехода к дальнейшему изложению.

Теория жесткого ротатора имеет важное значение для анализа вращательных спектров двухатомных молекул. Жесткий ротатор (рис. 3.7) представляет собой систему, состоящую из двух точечных частиц с массами m_1 и m_2 соответственно, удерживаемых «невесомой» связью на постоянном удалении друг от друга. Эта система вращается вокруг оси (O), проходящей через центр тяжести системы и направленной перпендикулярно плоскости чертежа. В данном случае нас не интересует поступательное движение ротатора, и поэтому можно предположить, что его центр тяжести неподвижен и совпадает с началом системы координат.

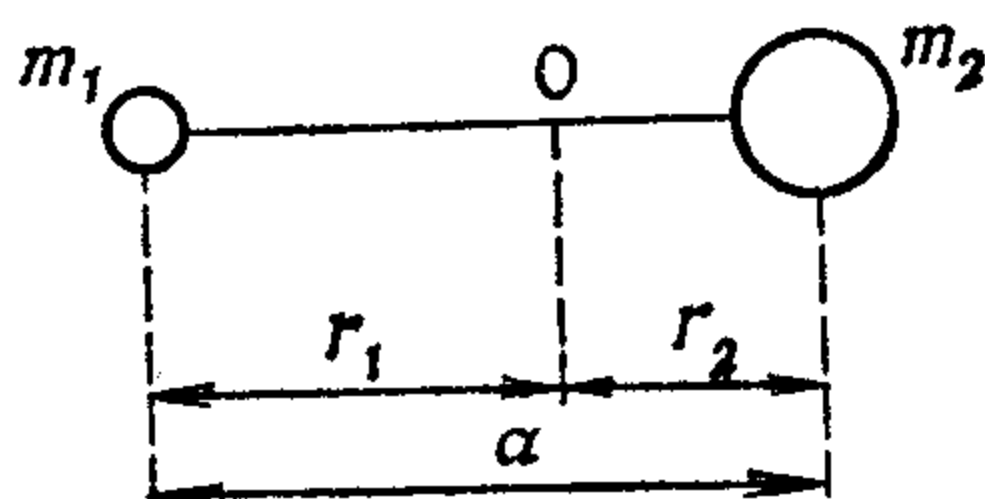


Рис. 3.7. Жесткий ротатор.

В классической механике кинетическая энергия системы из двух частиц описывается выражением [ср. с уравнением (3.2)]

$$T = \frac{m_1 \dot{r}_1^2}{2} + \frac{m_2 \dot{r}_2^2}{2}, \quad (3.75)$$

где r_1 и r_2 — радиус-векторы, указывающие положение каждой частицы. Расстояние между частицами определяется вектором r , равным

$$r = r_1 - r_2. \quad (3.76)$$

Введем этот вектор r в соотношение, учитывающее наше предположение о совмещении центра тяжести ротатора с началом системы координат ($m_1 r_1 + m_2 r_2 = 0$), тогда получим

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} r. \quad (3.77)$$

Подстановка этих выражений в выражение для кинетической энергии (3.75) приводит к соотношению

$$T = \frac{\mu \dot{r}^2}{2}, \quad (3.78)$$

где

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.79)$$

— приведенная масса данной системы.

Поскольку для жесткого ротатора справедливо условие $|r| = a$ (где a постоянная), из уравнения (3.78) следует, что

такая система в математическом отношении эквивалентна частице массой μ , движущейся по поверхности шара радиусом a .

Если на ротатор не действуют внешние силы, можно положить потенциальную энергию нашей гипотетической частицы равной нулю. В таком случае уравнение Шрёдингера должно иметь вид

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2\mu E}{h^2} \Psi = 0. \quad (3.80)$$

Переход от декартовых к сферическим координатам (см. рис. 3.8) позволяет использовать симметрию задачи и существенно упростить уравнение (3.80). Выражение для оператора Лапласа в сферических координатах можно найти в учебниках по квантовой механике (см., например, [1] в списке литературы к гл. 4):

$$\Delta \equiv \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right).$$

Для жесткого ротатора координата r равна постоянной a , поэтому в данном выражении первый член исчезает, так как он включает дифференцирование по r . Далее, в уравнении (3.80) приведенную массу μ можно выразить через момент инерции I :

$$I = \mu a^2, \quad (3.81)$$

а вместо $h/2\pi$ воспользоваться обозначением \hbar . Это приведет к уравнению Шрёдингера для жесткого ротатора такого вида, как представленное в табл. 3.1. Решение этого дифференциального уравнения хорошо известно (см. табл. 3.1).

Собственные функции, удовлетворяющие приведенному характеристическому уравнению, называются сферическими гармониками $Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$ и могут быть записаны путем разделения переменных в виде

$$Y_{l,m}(\Theta, \Phi) = Th_{l,m}(\Theta) F_m(\Phi), \quad (3.82)$$

где индексы указывают зависимость от целочисленных значений квантовых чисел l и m , для которых справедливо следующее соотношение:

$$l \geq |m|. \quad (3.83)$$

Для собственных значений, определяющих разрешенные энергии ротатора, получаем

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad (3.84)$$

где l — вращательное квантовое число, которое может принимать любые положительные целочисленные значения, включая нуль.

3.3.5. Атом водорода

Квантовомеханическое описание атома водорода имеет очень большое значение по нескольким причинам. Во-первых, речь идет об одном из немногих химически важных объектов, для которого — как для двухчастичной системы — существует точное решение. Во-вторых, рассмотрение атома водорода — удобный исходный пункт для обсуждения и решения многоэлектронных задач. Наконец, волновые функции атома водорода или функции родственного типа представляют собой основные структурные единицы при построении молекулярных волновых функций. Все эти соображения объясняют, почему в данном разделе атомным волновым функциям водородоподобного типа уделяется столь большое внимание.

Решение задачи об атоме водорода аналогично обсуждавшемуся выше случаю жесткого ротатора. Аналогия заключается в том, что накладываемое при рассмотрении жесткого ротатора условие постоянства расстояния между двумя частицами в случае атома водорода заменяется условием кулоновского взаимодействия между ядром и электроном. Учитывая большое различие между массами ядра атома водорода (M) и электрона (m), можно считать, что ядро (протон) является центром тяжести этой системы, и предположить, что оно находится в начале координат. Вообще говоря, подобная ситуация имеет место в так называемых водородоподобных атомах — системах, состоящих из ядра с Z протонами и одного электрона [они представляют собой катионы с зарядом $+(Z - 1)e$, см. рис. 3.8]. Для водородоподобного атома уравнение Шрёдингера в сферических координатах имеет намного более сложный вид, чем в декартовых координатах (см. табл. 3.1), и все же использование сферических координат позволяет, подобно тому как это было сделано в случае жесткого ротатора, легко разделить переменные r , Θ , Φ .

Поэтому мы будем исходить из уравнения Шрёдингера для атома водорода (см. табл. 3.1) и попытаемся найти для него решение в виде

$$\Psi = R(r) Y(\Theta, \Phi), \quad (3.85)$$

где R — функция радиальной координаты r , а Y — функция угловых переменных Θ и Φ . Подставив функцию вида (3.85) в уравнение Шрёдингера для атома водорода, разделим обе его части на Ψ и перенесем выражения, зависящие от угловых переменных, в правую часть уравнения; в результате получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right] + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \\ = - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right). \end{aligned} \quad (3.86)$$

Поскольку каждая часть уравнения (3.86) зависит только от не связанных друг с другом переменных, оно может быть справедливо лишь в том случае, когда выполняются условия

$$-\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right) \right] = \lambda, \quad (3.87a)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right] + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \lambda, \quad (3.87b)$$

где λ — постоянная. Сравнение (3.87a) с уравнением Шрёдингера для жесткого ротатора показывает, что речь идет о дифференциальном уравнении такого же типа; уравнения становятся идентичными, если положить $\lambda = 2IE/\hbar^2$. Это позволяет использовать соответствующие выражения для собственных значений и

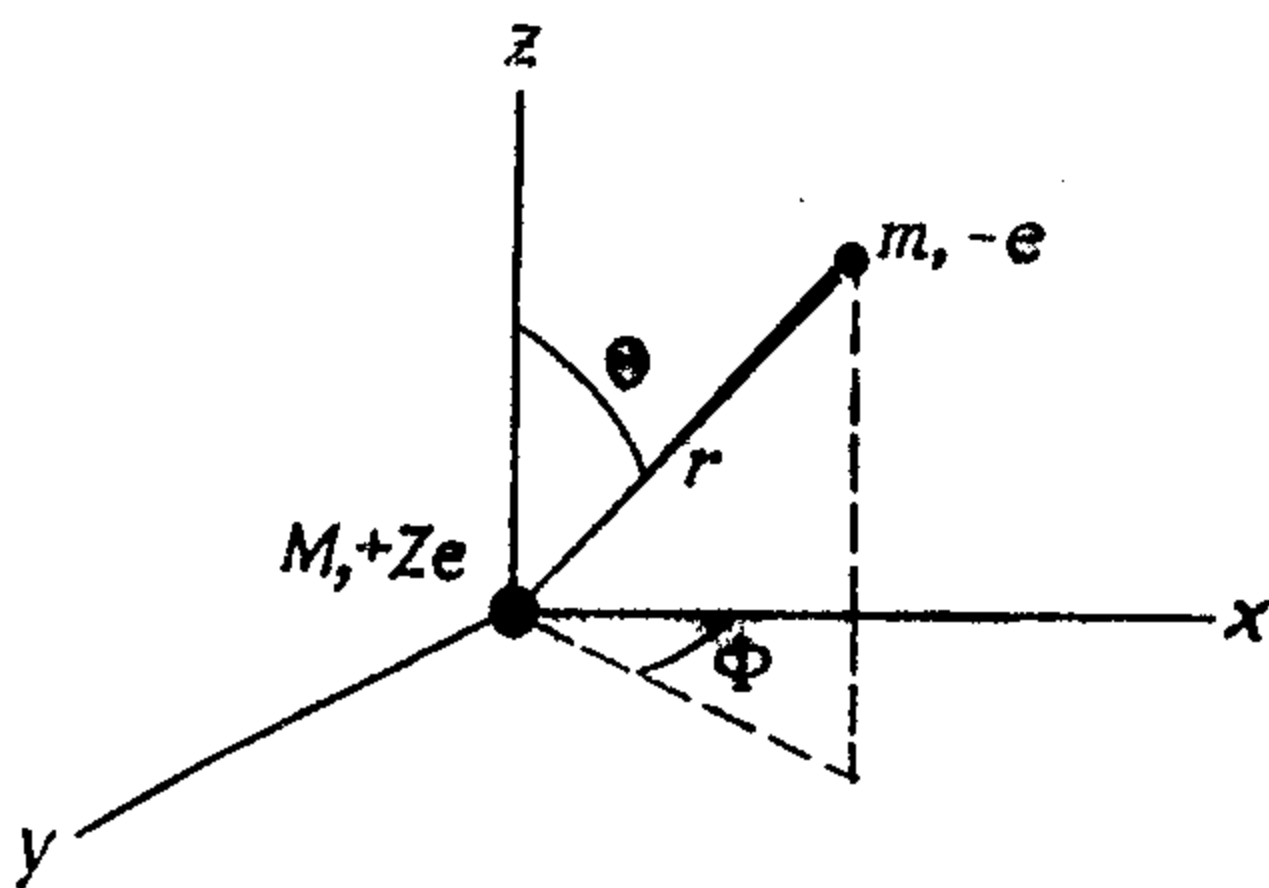


Рис. 3.8. Модель водородоподобного атома с ядром массой M и зарядом $+Ze$. Положение электрона определяется сферическими координатами (r, Φ, Θ) .

собственных функций жесткого ротатора, чтобы получить искомые величины для уравнения (3.87a). Таким образом, для функции Y и разрешенных значений λ имеем

$$Y = Y_{l, m}(\Theta, \Phi), \quad (3.88a)$$

$$\lambda = l(l+1). \quad (3.88b)$$

Здесь использованы такие же обозначения, как и в случае жесткого ротатора. С учетом (3.88b) видно, что функция $R(r)$, являющаяся решением уравнения (3.87b), должна зависеть от квантового числа l . Заглянув в любой учебник по квантовой механике, читатель сможет убедиться, что решение уравнения (3.87b) аналогично решению дифференциального уравнения для гармонического осциллятора (см. разд. 3.3.3). Так же как и в случае уравнения (3.57), окончательное решение отыскивается в виде произведения приближенного решения и степенного ряда. Требование квадратичной интегрируемости волновой функции (т.е. возможности ее нормировки) приводит к введению еще одного целочисленного (положительного) квантового числа [аналогично уравнению (3.73)]. В качестве окончательного решения уравнения для радиальной части волновой функции получается функция $R_{n, l}(r)$ (см. табл. 3.1 и 3.3).

Таблица 3.3

Несколько нормированных радиальных волновых функций $R_{n, l}(r)$ для водородоподобного атома

$$R_{1, 0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$$

$$R_{2, 0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$R_{2, 1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{3, 0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$$

$$R_{3, 1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \rho) \rho e^{-\rho/3}$$

В табл. 3.1 приведено уравнение Шрёдингера для атома водорода и его решение, при этом использованы обычные обозначения. Символ E_n — энергия n -го уровня атома водорода ($n = 1, 2, 3, \dots$). Соответствующая волновая функция (точнее, $\Psi_{n, l, m}$) называется атомной орбиталью (АО) и определяется, согласно (3.85), как произведение радиальной и угловой (зависящей от угловых координат) частей (см. рис. 3.8):

$$\Psi_{n, l, m} = R_{n, l}(r) Y_{l, m}(\Theta, \Phi), \quad (3.89)$$

где n — главное квантовое число, l — побочное (орбитальное) квантовое число и m — магнитное квантовое число. Постоянная a_0 представляет собой радиус первой боровской орбиты ($a_0 = 0,0529$ нм), а безразмерный параметр ρ определяется соотношением

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}, \quad (3.90)$$

где Z — число протонов в ядре данного атома.

Волновая функция $\Psi_{n, l, m}$ (3.89) является собственной функцией не только гамильтониана, но и оператора углового момента (см. разд. 4.4). Это означает, что выполняются следующие соотношения:

$$\mathcal{H}\Psi_{n, l, m} = E_n \Psi_{n, l, m}, \quad (3.91)$$

$$\mathcal{L}^2 \Psi_{n, l, m} = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{n, l, m}. \quad (3.92)$$

$$\mathcal{L}_z \Psi_{n, l, m} = m \hbar \Psi_{n, l, m}. \quad (3.93)$$

Главное квантовое число n определяет энергию электрона, квантовое число l — орбитальный угловой момент электрона и квантовое число m — его z -компоненту.

Квантовое число n может принимать любые целые положительные значения (при больших значениях n квантование энергии, как мы уже знаем, перестает быть существенным). Квантовое число l может принимать целые положительные значения в интервале от 0 до $(n - 1)$, следовательно, каждому значению n соответствует всего n значений числа l , для которых выполняется соотношение

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (3.94)$$

Квантовое число m может принимать целые значения, начиная от $-l$ и кончая $+l$ (включая нуль), т. е. каждому значению l соответствует всего $(2l + 1)$ значений m , для которых выполняется соотношение

$$|m| \leq l. \quad (3.95)$$

Числа l и m иногда называют (по аналогии с квантовыми числами в теории Бора) *побочным (орбитальным) квантовым числом и магнитным квантовым числом* соответственно; некоторые авторы называют их вместе *квантовыми числами углового момента*. Значения орбитального квантового числа для большей наглядности принято обозначать буквенными символами согласно следующему правилу:

значение l 0 1 2 3 4

обозначение $s p d f g$

Чтобы читатель мог получить лучшее представление о виде волновых функций, в табл. 3.3—3.5 приведены примеры радиальных, угловых и полных волновых функций для водородоподобного атома. Полные волновые функции и их части нормированы на единицу (см. разд. 3.1).

Неудобством угловых функций, приведенных в табл. 3.4, является то, что среди них встречаются комплексные функции, которые нельзя изобразить в действительном пространстве. Однако из них можно получить удобные действительные функции (атомные орбитали), составляя линейные комбинации сферических гармоник с одинаковыми квантовым числом l и значением $|m|$, например

$$\left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \Theta \cos \Phi. \quad (3.96)$$

Таблица 3.4

Несколько нормированных сферических гармоник $Y_{l, m}(\Theta, \Phi)$ для водородоподобного атома

s-Орбиталь	p-Орбитали	d-Орбитали
$Y_{0, 0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$Y_{1, 0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \Theta$	$Y_{2, 0} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \Theta - 1)$
	$Y_{1, \pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}} (\sin \Theta) e^{\pm i\Phi}$	$Y_{2, \pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{(2\pi)}} (\sin 2\Theta) e^{\pm i\Phi}$
		$Y_{2, \pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{(2\pi)}} (\sin^2 \Theta) e^{\pm 2i\Phi}$

Таблица 3.5

Несколько нормированных волновых функций $\Psi_{n, l, m}$ водородоподобного атома

n	l	m	
1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{(2\pi)}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{(2\pi)}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \Theta$
2	1	± 1	$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{(2\pi)}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \Theta \cos \Phi \\ \Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{(2\pi)}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \Theta \sin \Phi \end{array} \right.$

[Здесь следует напомнить, что атомные орбитали получаются в результате перемножения угловой и радиальной частей волновой функции, см. уравнение (3.89). Разумеется, это обстоятельство не меняет наши рассуждения о симметрии функций.] Указанную комбинацию обозначим p_x , поскольку правая часть (3.96) имеет такую же угловую зависимость, как и выражение для преобразования координаты x при переходе от декартовых к сферическим координатам. Аналогичным способом можно построить две другие атомные орбитали с $l = 1$, обозначение которых становится ясным из приведенной ниже записи

(вместо символа $Y_{1,1}$ используется p_1 и т. п.):

$$\frac{p_1 + p_{-1}}{\sqrt{2}} \sim \sin \Theta \cos \Phi \sim x \quad (p_x),$$

$$p_0 \sim \cos \Theta \sim z \quad (p_z),$$

$$-i \frac{p_1 - p_{-1}}{\sqrt{2}} \sim \sin \Theta \sin \Phi \sim y \quad (p_y).$$

Аналогичным способом можно перейти от комплексных угловых функций d_0 , $d_{\pm 1}$ и $d_{\pm 2}$ к действительным АО, обозначаемым d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} соответственно. Перечень атомных орбиталей с главным квантовым числом $n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$ приведен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Атомные орбитали для значений главного квантового числа $n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$

Квантовые числа			Обозначение атомной орбитали $\Psi_{n, l, m}$	Условные обозначения			
n	l	m		угловые функции (комплексные)	результатирующие действительные функции (атомные орбитали)		
1	0	0	Ψ_{100}	1s	1s		
2	0	0	Ψ_{200}	2s	2s		
	1	-1	Ψ_{21-1}	$2p_{-1}$	} \rightarrow {	2p _x	
	1	0	Ψ_{210}				2p _y
	1	1	Ψ_{211}				2p _z
3	0	0	Ψ_{300}	3s	3s		
	1	-1	Ψ_{31-1}	$3p_{-1}$	} \rightarrow {	3p _x	
	1	0	Ψ_{310}				3p _y
	1	1	Ψ_{311}				3p _z
	2	-2	Ψ_{32-2}	$3d_{-2}$	} \rightarrow {	3d _{xy}	
	2	-1	Ψ_{32-1}				3d _{xz}
	2	0	Ψ_{320}				3d _{yz}
	2	1	Ψ_{321}				3d _{x²-y²}
	2	2	Ψ_{322}	$3d_2$	3d _{z²}		

В химических приложениях часто используют графическое изображение волновых функций, причем, как правило, отдельно изображаются радиальная и угловая части. Обратим внимание на приведенную в табл. 3.6 атомную орбиталь 1s (волновую функцию Ψ_{1s}), которая менее всего поддается графическому изображению, поскольку это сферически-симметричная функция, экспоненциально убывающая при возрастании расстояния элек-

трона от ядра. (Сферическая симметрия является характерным свойством всех атомных s -орбиталей, не зависящих от главного квантового числа.) На рис. 3.9 показаны для случая $1s$ -орбитали зависимости Ψ , Ψ^2 и величины $4\pi r^2\Psi^2$ от значения r (Ψ — функция Ψ_{1s} , а Ψ^2 определяет плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра).

На рис. 3.10 приведены разные способы графического изображения $1s$ -орбитали: сечение ряда концентрических сфер с указанием значения Ψ для каждой из них (собственно говоря, только такое изображение и является «плоскостным») (рис. 3.10, а); изображение области пространства, для которой вероятность нахождения электрона составляет не менее 90%

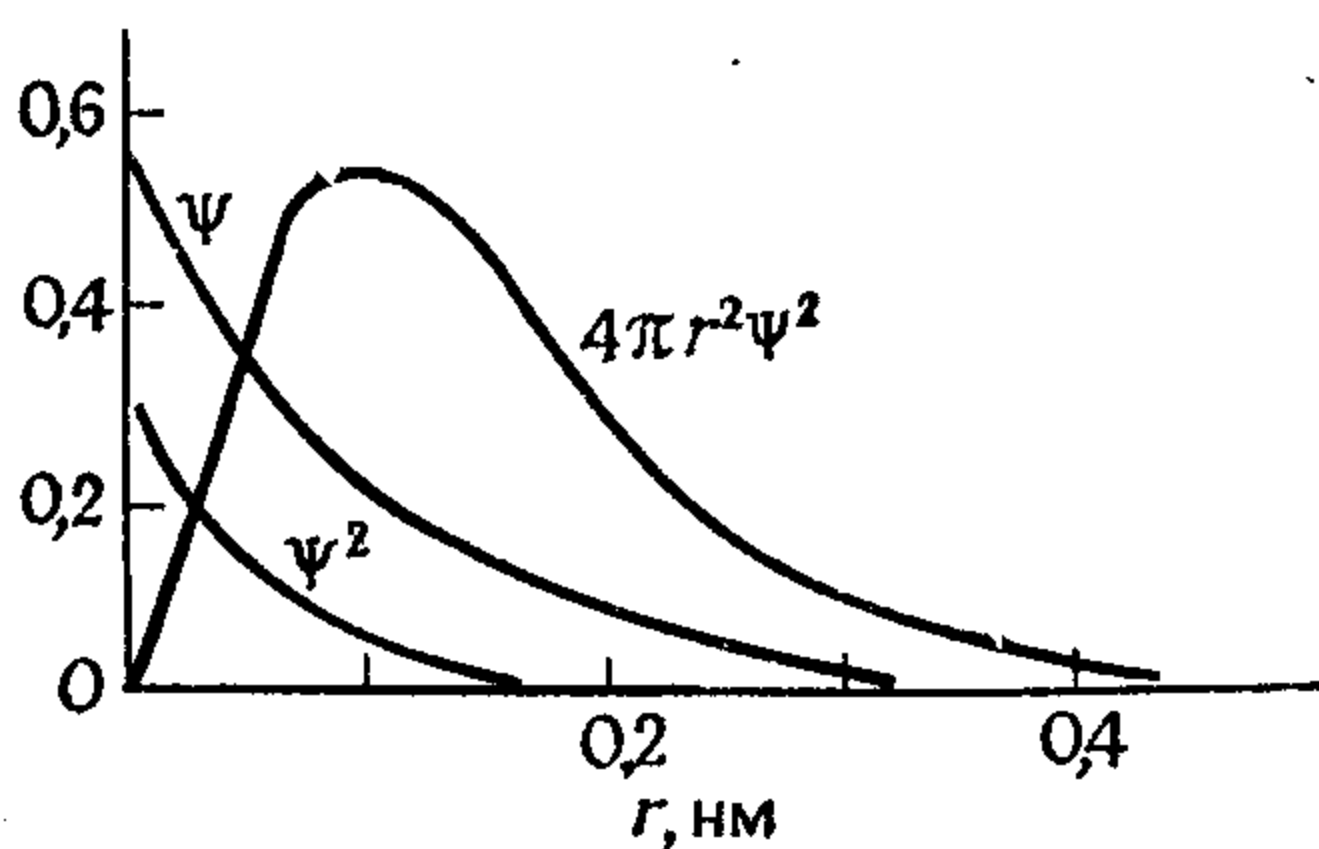


Рис. 3.9. Радиальная зависимость атомной орбитали $\Psi(1s)$ и некоторых связанных с ней функций.

(или — при особых условиях — 99%), причем ограничивающая поверхность (которая в случае $1s$ -орбитали является сферической) должна быть проведена так, чтобы в любой ее точке Ψ имела одинаковое значение (рис. 3.10, б); указание плотности вероятности нахождения электрона в разных местах соответствующей плотностью точек (для $1s$ -орбитали плотность точек убывает экспоненциально по мере удаления от ядра) (рис. 3.10, в).

Графическое изображение атомных орбиталей с более высокими значениями квантовых чисел n и l гораздо сложнее. На рис. 3.11 и 3.12 приведены радиальные и угловые функции для нескольких различных орбиталей. В то время как для радиальных функций использован тот же способ, что и для $1s$ -орбитали на рис. 3.9, для угловой части этих орбиталей наиболее пригоден способ изображения, приведенный на рис. 3.10, б. Такое изображение не вызывает трудностей в случае $1s$ -орбитали, но для остальных орбиталей приходится поступать так, как это показано на примере $2p_x$ -орбитали. Для графического изображения этих орбиталей из соответствующего выражения выделяют только ту часть функции, которая зависит от угловых переменных Θ и Φ . Ее обозначают буквой V ; она имеет смысл полного выражения для орбитали, в котором условно принято

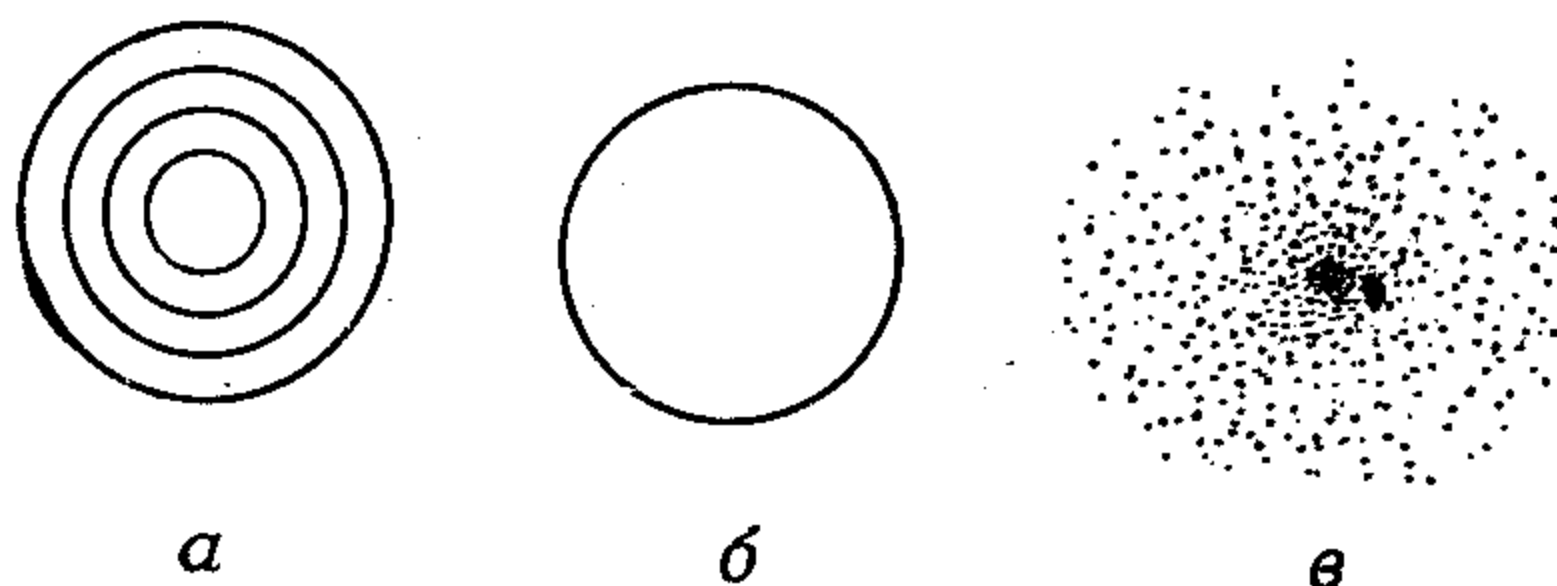


Рис. 3.10. Разные способы изображения атомной $1s$ -орбитали водорода: a —контуры горизонтального сечения; b —область достоверной вероятности нахождения электрона; $в$ —электронное облако.

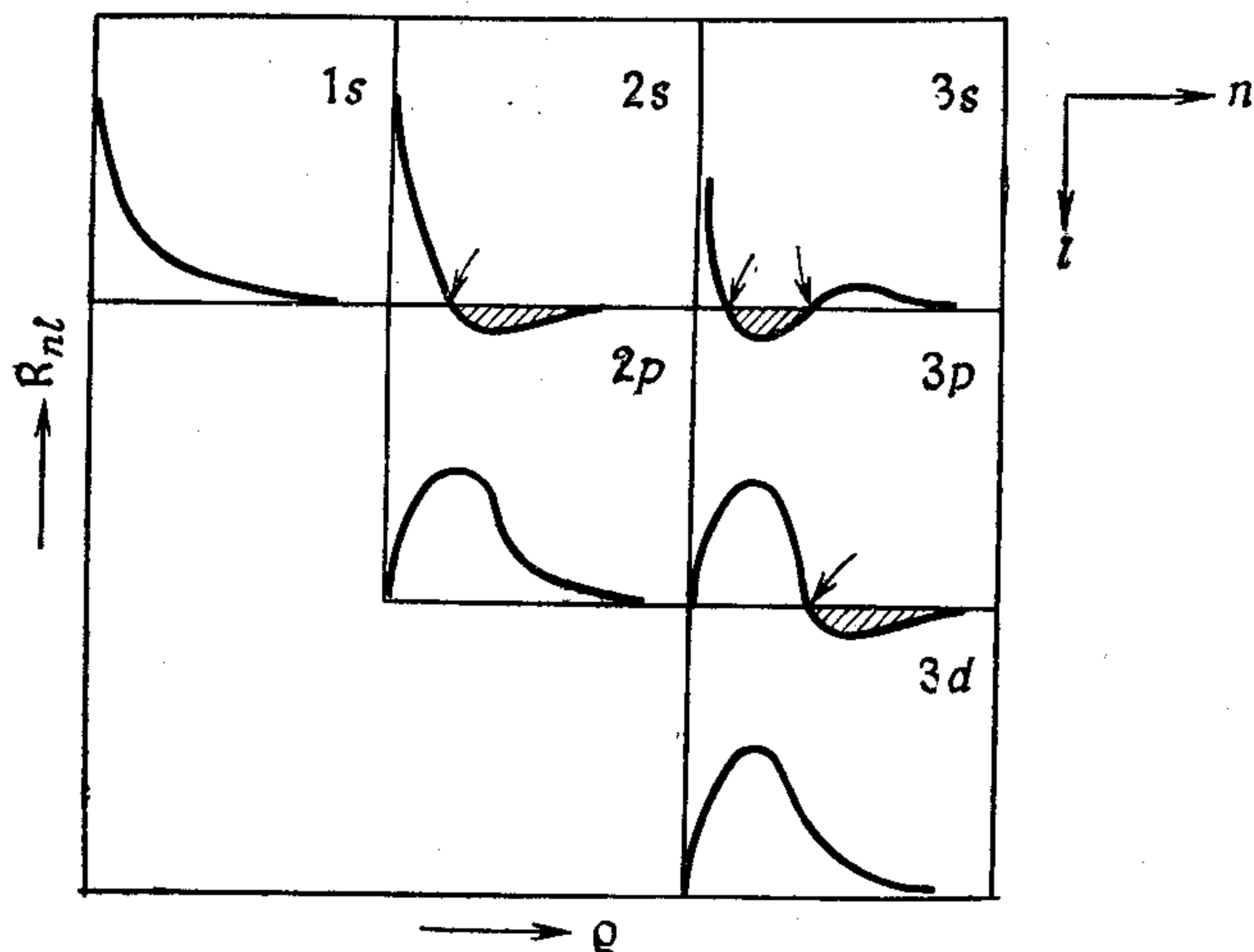


Рис. 3.11. Зависимость радиальных функций R_{nl} от ρ (табл. 3.3).
Области отрицательных значений R_{nl} заштрихованы; узловые точки указаны стрелками.

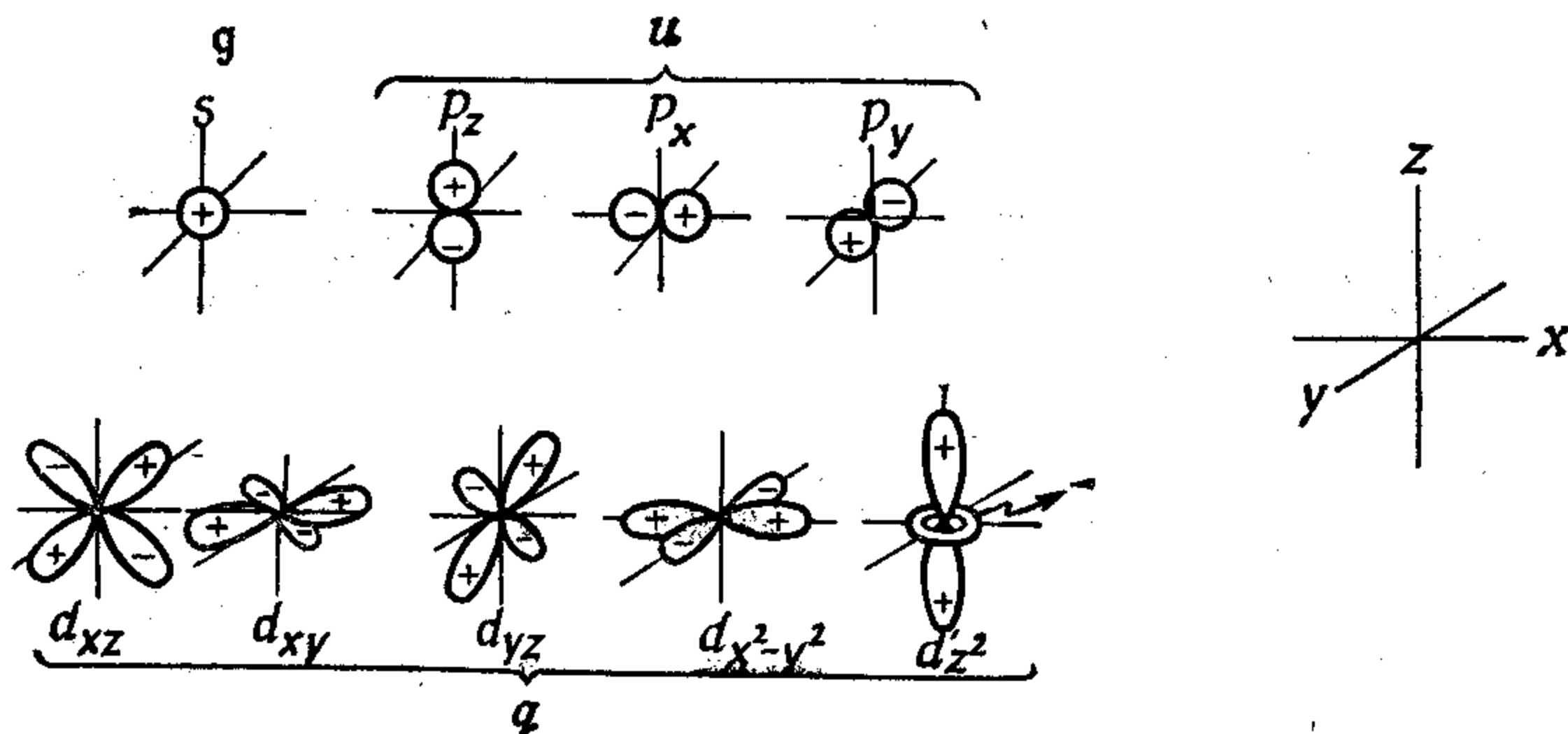


Рис. 3.12. Угловые части s -, p - и d -орбиталей. На диаграммах приведены знаки волновых функций (+, -) и их симметрия по отношению к инверсии (g , u).

$$f(r) = 1.$$

$$\Psi_{2p_x} = f(r) \underbrace{|\sin \Theta \cos \Phi|}_B.$$

Таким же образом поступают при графическом изображении квадрата волновой функции:

$$\Psi_{2p_x}^2 = f^2(r) \underbrace{|\sin \Theta \cos \Phi|^2}_{B^2}.$$

Графическое изображение орбиталей почти во всех случаях является двумерным; орбиталь $2p_x$ можно удачно охарактеризовать сечением в плоскости xy , где $\Theta = 90^\circ$. Изображение зависимости B или B^2 от Φ называется полярным графиком (рис. 3.13).

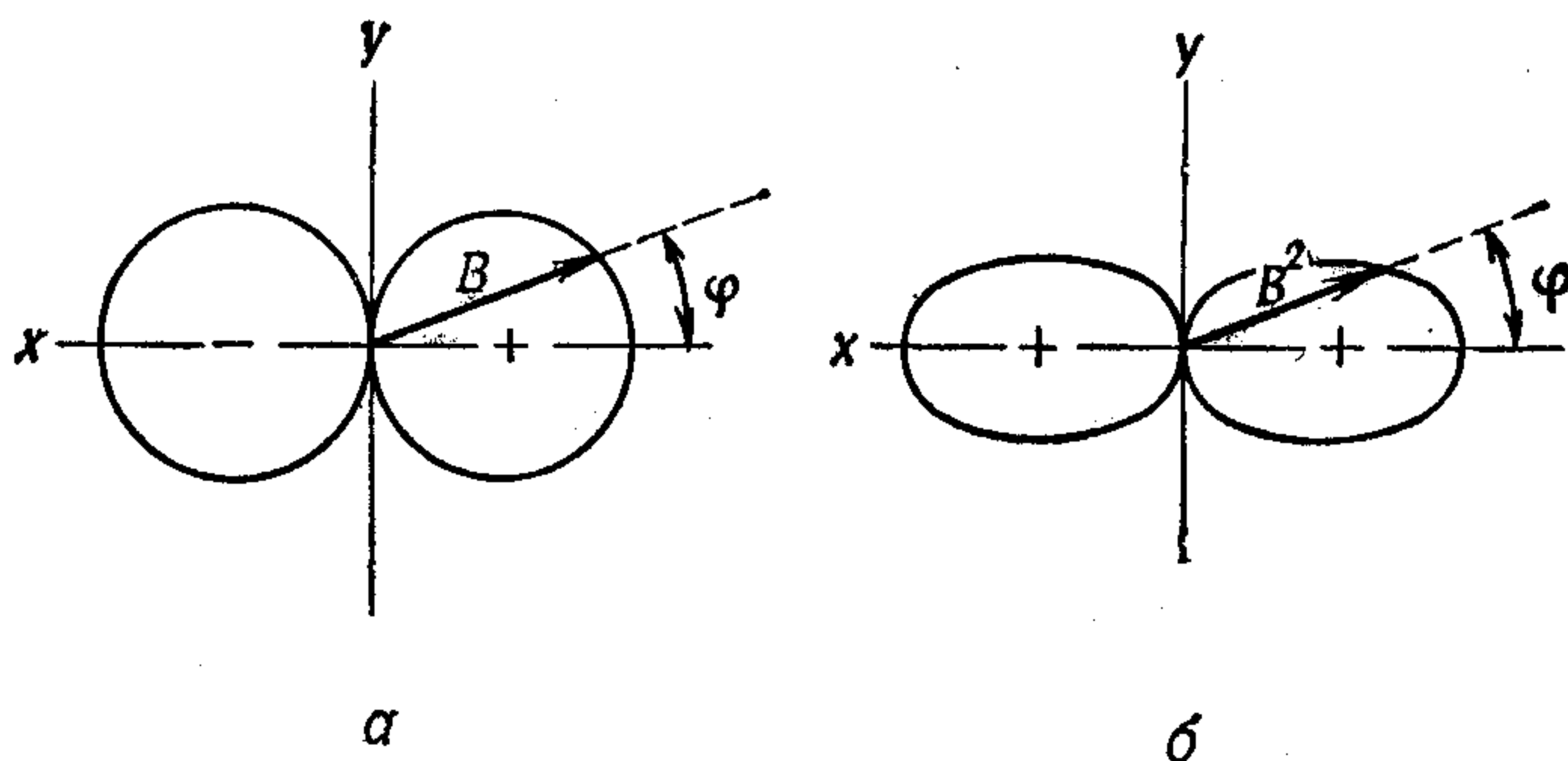


Рис. 3.13. *a* — Графическое изображение абсолютных значений $2p_x$ -орбиталей [$f(r) = 1$], обозначенных B ; *б* — та же зависимость для величины B^2 .

В случае угловых функций каждому значению орбитального числа l соответствует характерный вид орбиталей, не зависящий от главного квантового числа. s -Орбитали имеют, как было показано выше, сферическую симметрию, а все остальные орбитали характеризуются выделенной направленностью (т. е. принимают в определенных направлениях от ядра относительно большие значения), что играет важную роль в теории химической связи. p -Орбитали можно изображать парой эллипсоидов (см. рис. 3.10, *б*), соприкасающихся в одной точке и ориентированных вдоль оси, указанной в индексе при символе p -орбитали (это значит, что орбитали p_x , p_y и p_z ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях). Для большей наглядности при графическом изображении орбиталей вместо довольно объемистых эллипсоидов рисуют сигарообразные фигуры. Эта замена удобна в случае более сложных орбиталей, к которым мы перейдем ниже, например d -орбиталей, каждая из

которых (кроме d_{z^2} -орбитали) изображается четырьмя такими сигарообразными фигурами. Полная волновая функция (атомная орбиталь) редко представляется графически и в большинстве случаев оказывается вполне достаточно привести вид угловой функции. Разумеется, необходимо указать знак волновой функции Ψ в соответствующей части пространства (т. е. в отдельных сигарообразных фигурах). Это имеет большое значение для обсуждения перекрывания орбиталей при образовании химической связи.

Результаты изучения свойств атомных орбиталей атома водорода можно охарактеризовать следующим образом:

а. Чем больше квантовое число n , тем больше область пространства, в которой волновая функция принимает значения, превышающие какую-нибудь пренебрежимо малую величину. Однако рис. 3.11 показывает это недостаточно хорошо, потому что по оси абсцисс вместо расстояния r отложен параметр ρ , определенный как

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}.$$

б. Плотность вероятности нахождения электрона на ядре равна нулю; единственным исключением являются s -орбитали. Это обстоятельство, как мы увидим впоследствии, имеет очень важное значение для радиоспектроскопии.

в. Количество узловых поверхностей для атомных орбиталей (т. е. поверхностей, на которых волновая функция имеет нулевое значение) зависит от квантовых чисел n и l . Для радиальной части волновой функции речь идет о сферических угловых поверхностях, а для угловой — об узловых поверхностях. Число таких поверхностей для угловой части волновой функции совпадает с квантовым числом l . Поскольку полное число узловых поверхностей волновой функции должно быть равно $n - 1$, на ее радиальную часть приходится (после вычитания l узловых поверхностей угловой части функции) только $(n - l - 1)$ узловых поверхностей.

г. Для атомных орбиталей с одинаковым квантовым числом n электронная плотность вблизи ядра тем ниже, чем больше квантовое число l . Из рассмотрения решения уравнения Шрёдингера для атома водорода (см. табл. 3.1) следует, что энергия входит лишь в его радиальную часть и не зависит от квантового числа m (которое входит в угловую, а не в радиальную часть волновой функции). Поскольку радиальная функция включает зависимость как от n , так и от l , можно ожидать, что энергия орбитали должна зависеть от обоих этих квантовых чисел. Однако оказывается, что благодаря особым свойствам кулоновского потенциала точечного заряда, отличающим его от других сферически симметричных потенциалов, орбитальные энергии в

водородоподобных атомах зависят только от главного квантового числа n :

$$E_n = \frac{Z^2 e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} 13,60 \text{ эВ.} \quad (3.97a)$$

Тот факт, что орбитальные энергии принимают отрицательные значения, объясняется тем, что нулевая энергия по опреде-

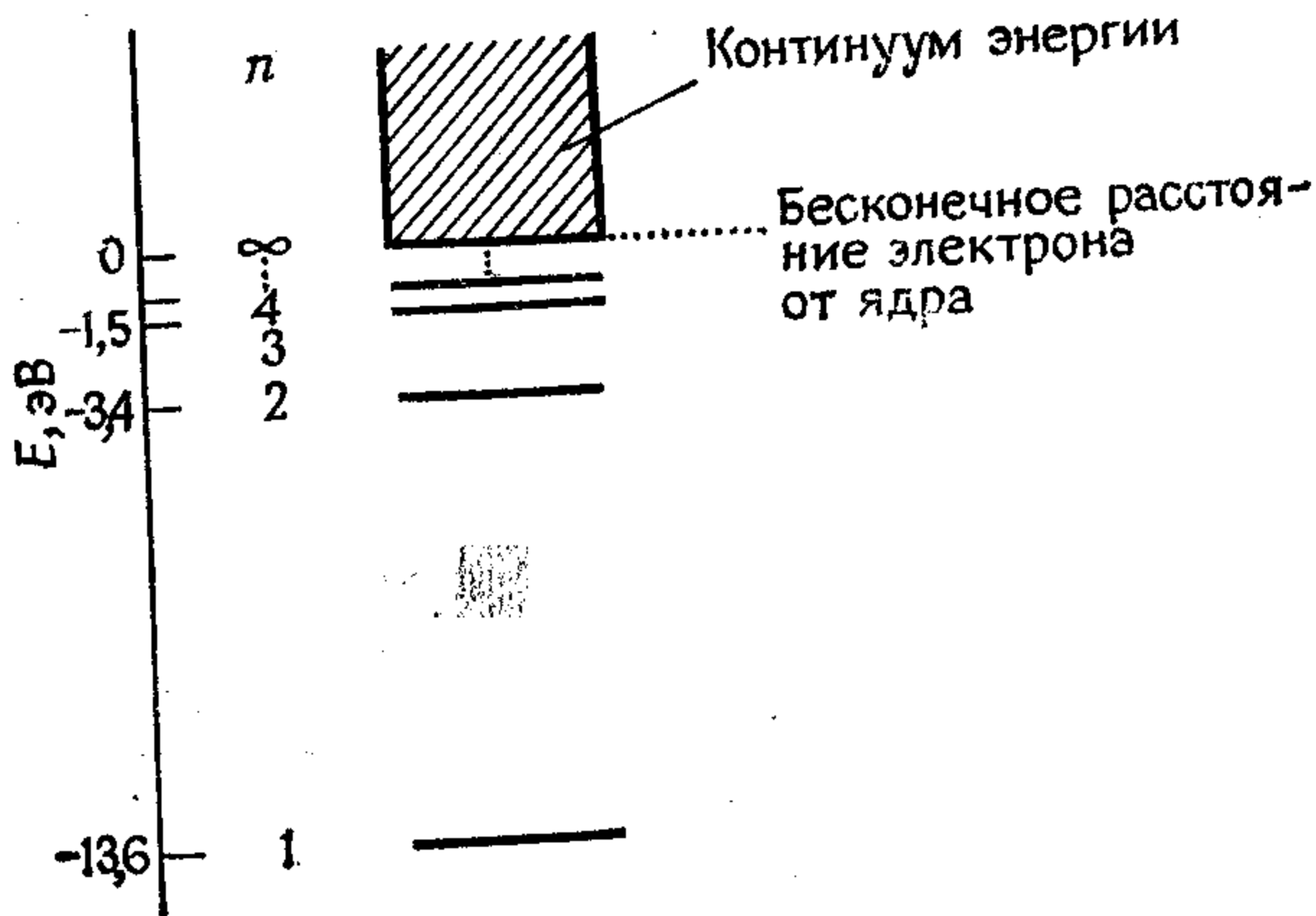


Рис. 3.14. Зависимость орбитальных энергий атома водорода [уравнение (3.97a), $Z = 1$] от квантового числа n .

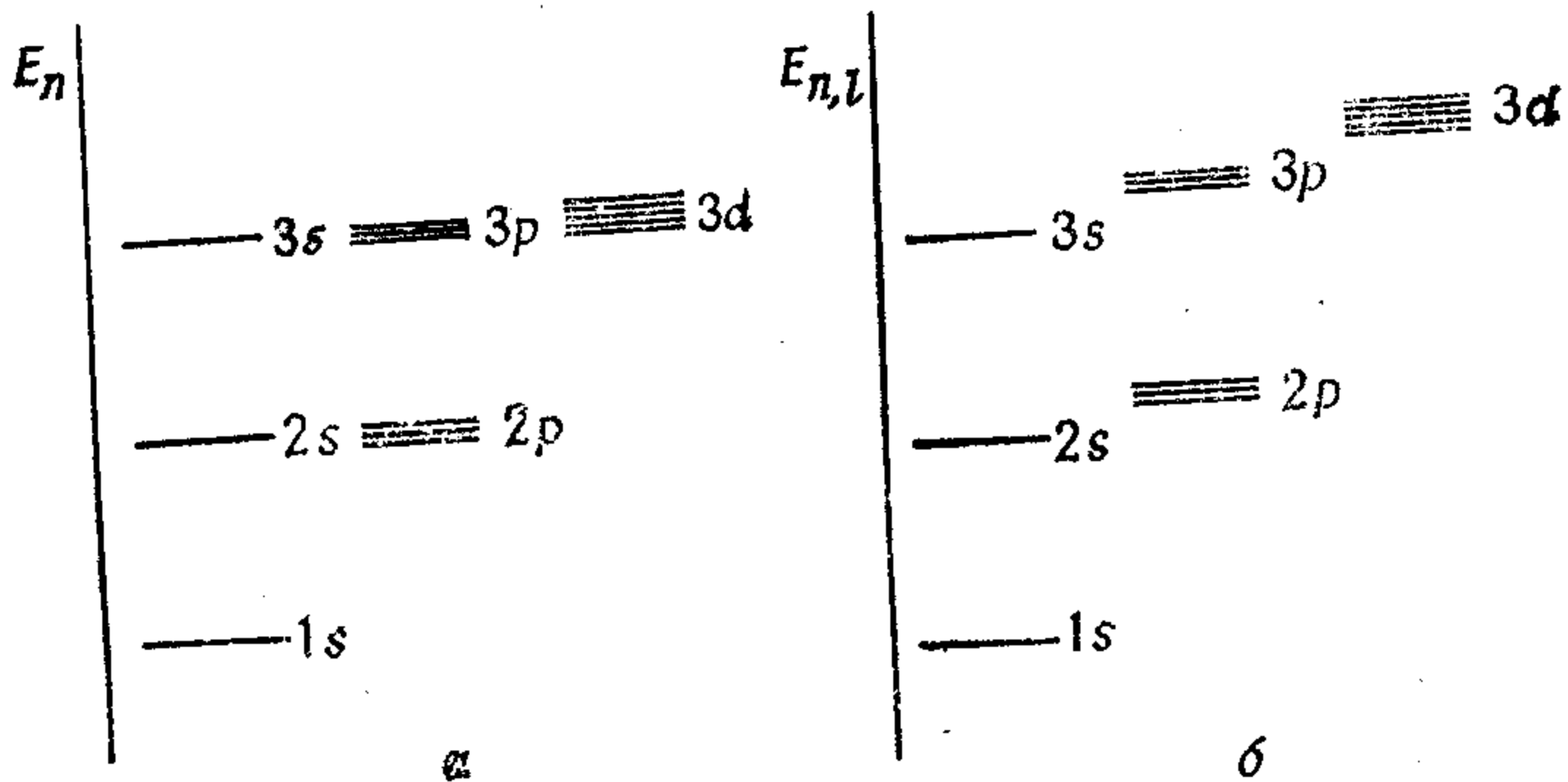


Рис. 3.15. Зависимость орбитальных энергий от квантовых чисел n и l для атома с одним электроном (а) и с несколькими электронами (б).

лению приписывается системе, образованной протоном и находящимся на бесконечно большом расстоянии от него электроном (рис. 3.14), а остальным системам, где электрон находится ближе к протону, соответствуют более низкие, т. е. отрицательные, значения энергии.

Стоит обратить внимание на то, что энергия частицы, находящейся в постоянном по величине поле потенциальной ямы, прямо пропорциональна n^2 , в то время как энергия в центральном электростатическом поле, наоборот, обратно пропорциональна n^2 . Из выражения (3.97а) следует, что в водородоподобном атоме орбиталям $3s$, $3p$ и $3d$ соответствует одинаковая энергия (таким образом, мы встречаемся здесь с многократно вырожденным состоянием). Как будет показано позже, это вырождение существенно ограничивается при переходе к системам с несколькими электронами (не меньше двух), когда необходимо учитывать отталкивание между электронами (рис. 3.15). В таких системах орбитальные энергии зависят не только от n , но и от l , так что вырожденными оказываются не все орбитали с произвольными комбинациями n и l ; степень вырождения при этом оказывается равной $2l + 1$ (p -орбитали являются трехкратно, d -орбитали — пятикратно, а f -орбитали — семикратно вырожденными).

Переход электрона с орбитали с главным квантовым числом n_1 на орбиталь с квантовым числом n_2 сопровождается испусканием или поглощением энергии в форме электромагнитного излучения. При этом для водородоподобного атома должно выполняться следующее соотношение (см. табл. 3.1):

$$E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (3.976)$$

Примечание. Литературу см. в списке, приведенном к гл. 4.

4. Математический аппарат и логическая структура квантовой механики

4.1. Линейные операторы и некоторые их свойства

В предыдущей главе мы ввели понятие «оператор», которое теперь предстоит уточнить и развить. Теория линейных операторов является одной из основных частей математического аппарата квантовой механики [1—12].

Определение 1. Оператором \mathcal{O} мы будем называть математическую операцию, в результате которой из одной функции $f(x, y, \dots)$ переменных x, y, \dots получается другая функция $F(x, y, \dots)$:

$$\mathcal{O}f = F \quad (4.1)$$

(обозначения зависимости от координат для краткости опущены).

Определение 2. Оператор \mathcal{O} называют *линейным*, если выполняются условия

$$\mathcal{O}(f_1 + f_2) = \mathcal{O}f_1 + \mathcal{O}f_2, \quad (4.2)$$

$$\mathcal{O}cf = c\mathcal{O}f, \quad (4.3)$$

где f_1 и f_2 — функции, а c — произвольная постоянная.

Из соотношений (4.2) и (4.3) следует, что

$$\mathcal{O}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\mathcal{O}f_1 + c_2\mathcal{O}f_2, \quad (4.4)$$

где c_1, c_2 — произвольные постоянные. При дальнейшем изложении материала предполагается, что все операторы обладают свойствами линейности (4.2) и (4.3). Нетрудно убедиться в том, что встречавшиеся нам в предыдущей главе операторы линейные.

Мы уже использовали операторы, применение которых требует дифференцирования или умножения функции на координату — такие операторы или их комбинации будут встречаться в наших задачах чаще всего. Введем для них следующие обозначения:

$$\mathcal{P}_x = \frac{\partial}{\partial x}, \quad (4.5)$$

$$\mathcal{Q}_x = x, \quad (4.6)$$

из которых следует, что

$$\mathcal{P}_x f = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (4.7)$$

и

$$\mathcal{Q}_x f = x \cdot f. \quad (4.8)$$

Применение оператора \mathcal{Q}_x к равенству (4.7) дает

$$\mathcal{Q}_x \mathcal{P}_x f = x \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (4.9)$$

а действие оператора \mathcal{P}_x на равенство (4.8) приводит к

$$\mathcal{P}_x \mathcal{Q}_x f = \frac{\partial}{\partial x} (x \cdot f) = f + x \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (4.10)$$

Таким образом, результат действия двух операторов зависит от последовательности их применения. Другими словами, операторы \mathcal{P}_x и \mathcal{Q}_x нельзя поменять местами. После вычитания равенства (4.9) из (4.10) получим

$$[\mathcal{P}_x \mathcal{Q}_x - \mathcal{Q}_x \mathcal{P}_x] f = f, \quad (4.11)$$

а поскольку f — произвольная функция координат, уравнение (4.11) можно записать в операторной форме:

$$\mathcal{P}_x \mathcal{Q}_x - \mathcal{Q}_x \mathcal{P}_x = 1 \quad (4.12)$$

(здесь 1 — оператор тождественного преобразования).

Определение 3. Операторы, которые удовлетворяют уравнению

$$[\mathcal{P}, \mathcal{Q}] \equiv \mathcal{P}\mathcal{Q} - \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0, \quad (4.13)$$

называют *перестановочными* или *коммутирующими*, а символ $[\mathcal{P}, \mathcal{Q}]$ — *коммутатором*.

Парой коммутирующих операторов являются, например, операторы \mathcal{Q}_x и \mathcal{P}_y .

Определение 4. Оператор $\mathcal{O}(x)$ называют эрмитовым, если выполняется соотношение

$$\int f_1^*(x) \mathcal{O}(x) f_2(x) dx = \int f_2(x) \mathcal{O}^*(x) f_1^*(x) dx, \quad (4.14)$$

где звездочкой обозначены комплексно-сопряженные величины, а интегрирование проводится в пределах всех допустимых значений переменной x . Если имеется несколько переменных, то dx

заменяется элементом объема $d\tau = dx dy \dots$, а интегрирование проводится по области определения переменных x, y, \dots .

Определение 5. Каждому оператору \mathcal{O} можно сопоставить линейное уравнение типа

$$\mathcal{O}f = of, \quad (4.15)$$

где o — постоянная, которая, вообще говоря, может быть комплексным числом. Такое уравнение называют *уравнением на собственные значения*, а функцию f и постоянную o — *собственной (характеристической) функцией* и *собственным (характеристическим) значением* соответственно оператора \mathcal{O} .

Уравнению (4.15), согласно которому действие оператора на функцию дает ту же функцию, умноженную на постоянную, удовлетворяет ряд функций с разными свойствами и среди них тривиальное решение $f = 0$. Чтобы искомое решение имело физический смысл [см. (4.22)], собственная функция f должна обладать следующими свойствами:

- а) существовать во всем интервале изменения переменных;
- б) во всем интервале своего существования (за исключением сингулярных точек) быть непрерывной и конечной;
- в) быть однозначной.

Очевидно, уравнению (4.15) могут удовлетворять несколько функций, поэтому иногда его записывают в виде

$$\mathcal{O}f_k = o_k f_k, \quad (4.16)$$

где индекс k означает, что существует множество собственных значений, спектр которых может быть дискретным или непрерывным.

Из условия эрмитовости оператора \mathcal{O} вытекает интересное следствие относительно его собственных значений. Если умножить уравнение (4.15) слева на функцию f^* и проинтегрировать произведение по всему пространству, то

$$o = \frac{\int f^* \mathcal{O}f d\tau}{\int |f|^2 d\tau}. \quad (4.17)$$

Аналогично для уравнения, комплексно-сопряженного уравнению (4.15), при умножении на функцию f и после интегрирования по всему пространству получим

$$o^* = \frac{\int f \mathcal{O}^* f^* d\tau}{\int |f|^2 d\tau}. \quad (4.18)$$

Сравнивая уравнения (4.17) и (4.18) и принимая во внимание условие эрмитовости оператора (4.14), можно убедиться, что

$$o = o^*. \quad (4.19)$$

Тем самым установлено следующее:

Теорема 1. Собственные значения эрмитовых операторов — действительные числа.

4.2. Основополагающие постулаты квантовой механики

Научные дисциплины, дедуктивные по своему характеру, построены на аксиомах или постулатах, которые считаются основополагающими и не выводятся из других соображений. Необходимо уяснить себе, что применение таких постулатов зависит от того, насколько при помощи построенной на них теории можно интерпретировать наблюдаемые факты (коррелировать численные экспериментальные данные) и предсказывать новые явления.

Существует несколько способов создания постулативных основ какой-либо научной области. Каждый из них отличается характером, общностью и числом постулатов. В качестве примера приведем классическую механику: при ее построении можно исходить из законов Ньютона либо из принципа наименьшего действия и свойств инерциальных систем. Очевидно, что в то время, как первый подход позволяет непосредственно сформулировать «обычные» проблемы механики вплоть до вопросов движения небесных тел, второй — вследствие своей общности — позволяет исследовать проблемы, связанные с электрическими, магнитными и релятивистскими явлениями. Приведенный пример показывает, что систему постулатов можно выбрать так, чтобы в конкретных случаях использовать непосредственно соответствующие законы, не проводя дополнительных выводов.

Для наших целей, т. е. для применения квантовой механики к проблеме химической связи, достаточно постулативно ввести уравнение Шрёдингера, дать интерпретацию волновой функции и указать налагаемые на нее условия. Не следует удивляться тому, что постулаты квантовой механики «непонятны». Это связано с тем, что при изучении свойств частиц микромира мы не можем опираться на «прямой опыт».

Предположим, что исследуется система, состоящая из n частиц. Классическое описание этой системы требует знания $3n$ координат и $3n$ импульсов. Описание такой системы в рамках квантовой механики можно провести после введения следующей системы постулатов.

Постулат 1. Каждой наблюдаемой величине M соответствует линейный эрмитов оператор \mathcal{M} , который можно определить при помощи такой процедуры*: в классическом выражении для соответствующей измеряемой величины, представленной в декартовых координатах и импульсах, необходимо:

- а) оставить без изменения время и координаты;
- б) каждую составляющую импульса p_x заменить соответствующим оператором

$$p_x \equiv \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Постулат 2. Каждое состояние системы частиц полностью описывается функцией координат и времени, называемой *волновой функцией* Φ . Волновая функция должна удовлетворять условиям а) — в), приведенным в разд. 4.1; ее можно интерпретировать следующим образом (при условии нормировки на 1): выражение $\Phi^* \Phi d\tau$ имеет смысл вероятности того, что переменные в момент времени t находятся в интервалах значений от x_1 до $x_1 + dx_1$, от y_1 до $y_1 + dy_1$, от z_1 до $z_1 + dz_1$, от x_2 до $x_2 + dx_2, \dots$, от z_n до $z_n + dz_n$, причем $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_n$. Каждая из n частиц находится где-то в пространстве, и поэтому интеграл плотности вероятности по всему пространству должен быть равен единице:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1. \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) следует рассматривать как условие, которому волновая функция Φ удовлетворяет в определенный момент времени t . Это позволяет исключить из рассмотрения зависимость волновой функции от времени — следует лишь потребовать, чтобы ее норма оставалась неизменной на протяжении всего времени эволюции системы.

Постулат 3. Зависящая от времени волновая функция Φ удовлетворяет *зависящему от времени уравнению Шрёдингера*:

$$\mathcal{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (4.21)$$

где \mathcal{H} — оператор Гамильтона для данной системы и t — время.

Постулат 4. Единственно допустимыми значениями, которые могут быть определены путем измерения наблюдаемой величины M , являются собственные значения m_k уравнения

$$\mathcal{M}\Psi_k = m_k \Psi_k, \quad (4.22)$$

*) Подобным образом не могут быть получены операторы всех наблюдаемых величин. Примером может служить квантовая наблюдаемая — спин. — *Прим. ред.*

где Ψ_k удовлетворяет условиям а) — в), приведенным в разд. 4.1, а \mathcal{M} — оператор наблюдаемой величины M .

Постулат 5. Если рассматриваемая система находится в состоянии, описываемом волновой функцией Φ , среднее значение \bar{m} наблюдаемой величины M определяется выражением

$$\bar{m} = \frac{\int \Phi^* \mathcal{M} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}. \quad (4.23)$$

В следующем разделе будет указана взаимосвязь определенного таким образом среднего значения со средним значением экспериментально наблюдаемой величины, установленным в результате серии измерений.

4.3. Следствия системы постулатов и некоторые замечания

Для упрощения исследования свойств волновой функции введем несколько важных понятий.

Определение 6. Система функций $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_k(x), \dots$, определенных в интервале (a, b) изменения переменной x , называется ортонормированной, если скалярное произведение любой пары этих функций обладает следующим свойством:

$$\int_a^b \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (4.24)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера (при $i \neq j$ $\delta_{ij} = 0$; $\delta_{ii} = 1$). Эта система называется полной, если произвольная функция $f(x)$, обладающая свойствами а) — в), приведенными в разд. 4.1, может быть приближенно представлена выражением

$$f(x) \approx f_m(x) = \sum_{i=1}^m c_i \varphi_i(x), \quad (4.25)$$

причем интеграл

$$\int_a^b |f(x) - f_m(x)|^2 dx \quad (4.26)$$

стремится к нулю, если m неограниченно возрастает.

Подобные системы функций существуют и в случае нескольких переменных, а также при бесконечных интервалах их определения.

Практическое значение аппроксимации функций выражениями типа (4.25) заключается в том, что волновую функцию системы можно представить в виде соответствующего разложения в ряд. Если известна аналитическая форма функции f , легко вычислить коэффициенты c_i такого разложения. Умножим уравнение (4.25) слева на функцию $\varphi_k^*(x)$ и проведем интегрирование в заданном интервале; с учетом ортонормированности функций, используемых для разложения, получим

$$c_k = \int_a^b \varphi_k^*(x) f(x) dx. \quad (4.27)$$

Форма разложения (4.25) удобна и в том случае, когда необходимо найти волновую функцию решением соответствующего уравнения на собственные значения. Дело в том, что такое решение обычно приводит к линейной задаче с неизвестными c , а эту задачу можно довольно легко решить.

Теорема 2. Собственные функции эрмитова оператора образуют полную ортонормированную систему.

Доказательство полноты системы функций представляет собой трудоемкую задачу, поэтому мы ограничимся лишь кратким доказательством ортонормированности собственных функций эрмитова оператора.

Допустим, что \mathcal{M} — эрмитов оператор, Ψ_1, Ψ_2 — его собственные функции, а m_1, m_2 — соответствующие им собственные значения. Тогда должны выполняться следующие равенства:

$$\mathcal{M}\Psi_1 = m_1\Psi_1 \quad (4.28)$$

и

$$\mathcal{M}\Psi_2 = m_2\Psi_2. \quad (4.29)$$

Умножив уравнение (4.28) слева на функцию Ψ_2^* и проинтегрировав, получим выражение

$$\int \Psi_2^* \mathcal{M}\Psi_1 d\tau = m_1 \int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau, \quad (4.30)$$

а с учетом эрмитовости оператора \mathcal{M} найдем

$$\int \Psi_1 \mathcal{M}^* \Psi_2^* d\tau = m_1 \int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau. \quad (4.31)$$

Теперь будем исходить из уравнения, комплексно сопряженного уравнению (4.29). Умножим его слева на функцию Ψ_1 и проинтегрируем; в результате получим

$$\int \Psi_1 \mathcal{M}^* \Psi_2^* d\tau = m_2^* \int \Psi_1 \Psi_2^* d\tau = m_2 \int \Psi_1 \Psi_2^* d\tau, \quad (4.32)$$

поскольку собственные значения эрмитовых операторов — действительные числа. Так как левые части уравнений (4.31) и (4.32) идентичны, должны быть равны и их правые части:

$$m_1 \int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau = m_2 \int \Psi_1 \Psi_2^* d\tau; \quad (4.33)$$

если $m_1 \neq m_2$, это равенство будет выполняться при условии, что

$$\int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau = 0. \quad (4.34)$$

При $m_1 = m_2$ это доказательство недостаточно, но и в этом случае можно найти систему ортогональных собственных функций, применив процедуру ортогонализации, известную из линейной алгебры. Учитывая теорему 2, волновую функцию Φ можно разложить в любой момент времени по системе собственных функций Ψ_i , соответствующих определенной наблюдаемой величине M . Если подставить в уравнение (4.20) разложение

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i, \quad (4.35)$$

где функции Ψ_i удовлетворяют уравнению (4.22), то с учетом ортонормированности функций Ψ_i получим соотношение

$$\sum_i |c_i|^2 = 1. \quad (4.36)$$

Подстановка уравнений (4.20) и (4.35) в выражение (4.23) для среднего значения \bar{m} наблюдаемой величины M приводит к следующему результату:

$$\bar{m} = \sum_i |c_i|^2 m_i. \quad (4.37)$$

Выражение (4.37) аналогично определению среднего из экспериментально измеренных значений M , при условии что p_1 раз было получено значение m_1 , p_2 раз — значение m_2 и т. д. В таком случае должно выполняться соотношение

$$\bar{m} = \frac{1}{N} \sum_i p_i m_i,$$

где N — полное число измерений ($N = \sum_i p_i$), а p_i/N — мера вероятности того, что в результате отдельного измерения будет получено значение m_i . Следует обратить внимание на то, что сумма всех вероятностей должна обязательно давать достовер-

ный результат, т. е. необходимо, чтобы

$$\sum_i \frac{p_i}{N} = 1.$$

С учетом условия (4.36) можно интерпретировать квадраты коэффициентов c_i следующим образом:

Теорема 3. Если система находится в состоянии, описываемом волновой функцией Φ , которая представлена в виде разложения $\Phi = \sum_i c_i \Psi_i$, то величина $|c_i|^2$ означает вероятность того, что в момент измерения для наблюдаемой величины M будет получено значение m_i , отвечающее собственной функции Ψ_i .

В разд. 4.1 мы познакомились с определением коммутирующих операторов. Ниже мы убедимся, что коммутативность двух операторов отражает важное физическое свойство системы.

Теорема 4. Необходимым и достаточным условием того, что две измеряемые величины K и M могут одновременно принимать точные значения k_i и m_i в результате измерения, является коммутативность соответствующих операторов \mathcal{K} и \mathcal{M} .

Для проверки справедливости этой теоремы нужно показать, что если существует полная система ортогональных функций, которые одновременно являются собственными функциями двух операторов \mathcal{K} и \mathcal{M} , то эти операторы коммутируют. И наоборот, если два оператора \mathcal{K} и \mathcal{M} коммутируют, то существует система функций, которые одновременно являются собственными функциями обоих операторов.

Первая часть теоремы доказывается легко. Достаточно проследить с использованием уравнений (4.11) — (4.13), каково действие соответствующего коммутатора на произвольную функцию f . По предположению, имеем

$$\mathcal{K}\Psi_i = k_i\Psi_i, \quad (4.38)$$

$$\mathcal{M}\Psi_i = m_i\Psi_i, \quad (4.39)$$

следовательно, можно записать:

$$[\mathcal{K}, \mathcal{M}]f = [\mathcal{K}, \mathcal{M}] \sum_i c_i \Psi_i. \quad (4.40)$$

Здесь использована теорема 2 о разложении функции f по системе функций Ψ_i . Подстановка уравнений (4.38) и (4.39) в (4.40) приводит к выражению

$$\sum_i c_i (k_i m_i - m_i k_i) \Psi_i = 0, \quad (4.41)$$

которое доказывает коммутативность операторов \mathcal{K} и \mathcal{M} в смысле определения 3. Вторую часть теоремы мы докажем для

частного случая, когда предполагается, что собственные значения одного из операторов, например \mathcal{K} , не являются вырожденными или что в уравнении (4.38) каждому значению k_i отвечает единственная функция Ψ_i . Обобщение доказательства на случай вырождения не вызывает особых трудностей, но для краткости мы его опускаем. Умножим уравнение (4.38) слева на оператор \mathcal{M} и воспользуемся возможностью замены $\mathcal{M}\mathcal{K}$ на $\mathcal{K}\mathcal{M}$ согласно исходному предположению; при этом мы получим соотношение

$$\mathcal{K}(\mathcal{M}\Psi_i) = k_i(\mathcal{M}\Psi_i), \quad (4.42)$$

из которого следует, что $\Lambda_i = \mathcal{M}\Psi_i$ — собственная функция оператора \mathcal{K} , соответствующая собственному значению k_i . Поскольку любое значение k_i отвечает невырожденному состоянию, Λ_i может отличаться от Ψ_i только постоянным множителем, т. е. $\Lambda_i = m_i\Psi_i$. Таким образом,

$$\mathcal{M}\Psi_i = m_i\Psi_i.$$

Тем самым мы показали, что Ψ_i также является собственной функцией оператора \mathcal{M} .

Не меньшее значение имеет и последняя теорема, которая как мы убедимся позже, позволяет существенно облегчить проведение некоторых расчетов.

Теорема 5. Пусть \mathcal{K} и \mathcal{M} — эрмитовы операторы, которые коммутируют. Допустим также, что Ψ_1 и Ψ_2 — собственные функции оператора \mathcal{M} , а m_1 и m_2 — соответствующие собственные значения. Если для этих значений выполняется условие $m_1 \neq m_2$, то интеграл $\int \Psi_1^* \mathcal{K} \Psi_2 d\tau = 0$.

Очевидно, можно записать следующие уравнения:

$$\int \Psi_1^* \mathcal{K} \mathcal{M} \Psi_2 d\tau = m_2 \int \Psi_1^* \mathcal{K} \Psi_2 d\tau, \quad (4.43)$$

$$\int \Psi_1^* \mathcal{K} \mathcal{M} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \mathcal{M} f d\tau, \quad f = \mathcal{K} \Psi_2, \quad (4.44)$$

в которых использована коммутативность операторов. Эрмитовость оператора \mathcal{M} позволяет преобразовать правую часть уравнения (4.44) к виду

$$\int f \mathcal{M}^* \Psi_1^* d\tau = m_1 \int f \Psi_1^* d\tau = m_1 \int \Psi_1^* \mathcal{K} \Psi_2 d\tau, \quad (4.45)$$

если принять во внимание определение 4 и теорему 1. Поскольку левые части уравнений (4.43) и (4.44) идентичны, имеем

$$(m_2 - m_1) \int \Psi_1^* \mathcal{K} \Psi_2 d\tau = 0, \quad (4.46)$$

откуда следует, что при $m_1 \neq m_2$ рассматриваемый интеграл должен быть равен нулю.

В заключение необходимо указать, что для простоты в этом разделе предполагалось наличие дискретного спектра собственных значений и возможность обобщения всех проведенных выше рассуждений на случай непрерывного спектра (в дальнейшем изложении также использованы эти предположения).

4.4. Постоянные движения (энергия, угловой момент и спин). Принцип Паули

Среди квантовомеханических операторов, несомненно, наибольшее значение имеет гамильтониан не только из-за его связи с полной энергией системы, но и вследствие той роли, которую он играет в зависящем от времени уравнении Шрёдингера (см. постулат 3 в разд. 4.2). Если \mathcal{H} не зависит от времени — а в этом случае есть смысл говорить о полной энергии системы, — то он тождествен оператору полной энергии. Тогда уравнение Шрёдингера (4.21) имеет решение, которое можно найти разделением переменных координат и времени.

Предположим, что волновую функцию Φ можно записать в виде произведения двух функций

$$\Phi(r, t) = f(t) \Psi(r), \quad (4.47)$$

где f зависит от времени t , а $\Psi(r)$ — от пространственных координат (r) . Подстановка функции (4.47) в уравнение (4.21) позволяет преобразовать уравнение Шрёдингера следующим образом:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{\mathcal{H}(r) \Psi(r)}{\Psi(r)}. \quad (4.48)$$

Каждая часть уравнения (4.48) зависит от переменных разного типа, что возможно лишь в том случае, когда его левая и правая части равны общей постоянной, которую мы обозначим E .

Таким образом, получаются два уравнения:

$$\mathcal{H}(r) \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (4.49)$$

и

$$i\hbar \frac{df(t)}{f(t)} = E dt, \quad (4.50)$$

причем первое из них — уравнение на собственные значения для энергии, т. е. *не зависящее от времени уравнение Шрёдингера*. Состояния с точным значением энергии E_k , которые являются решением уравнения (4.49), называются *стационарными*, и им соответствуют волновые функции $\Psi_k(r)$.

Чтобы найти вид функции $\Phi(r, t)$, надо проинтегрировать уравнение (4.50); тогда мы получим

$$f(t) = Ae^{-iEt/\hbar}, \quad (4.51)$$

где A — постоянная интегрирования. Отсюда находим частное решение уравнения (4.47):

$$\Phi_k(r, t) = \Psi_k(r) e^{-iE_k t/\hbar}. \quad (4.52)$$

В общем случае исходное состояние системы описывается волновой функцией, которую можно выразить в виде разложения по собственным функциям уравнения (4.49):

$$\Phi(r, 0) = \sum_k c_k \Psi_k(r). \quad (4.53)$$

Из теории дифференциальных уравнений следует, что в этом случае уравнению (4.21) удовлетворяет решение вида

$$\Phi(r, t) = \sum_k c_k \Psi_k(r) e^{-iE_k t/\hbar}. \quad (4.54)$$

В формулах (4.53) и (4.54) величины c_k — коэффициенты разложения. Подстановка разложения (4.54) в (4.23) при вычислении среднего значения энергии позволяет убедиться, что не только полная энергия системы, но и статистическое распределение энергии постоянно во времени:

$$\bar{E} = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau = \sum_k |c_k|^2 \int \Psi_k^* \mathcal{H} \Psi_k d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k. \quad (4.55)$$

Подобно энергии, существуют другие наблюдаемые величины, статистическое распределение которых постоянно во времени. Таким свойством обладает любая наблюдаемая величина M , оператор \mathcal{M} которой не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом:

$$[\mathcal{M}, \mathcal{H}] = 0. \quad (4.56)$$

С учетом правила дифференцирования произведения функций для производной среднего значения M по времени можно записать выражение

$$\frac{d}{dt} \int \Phi^* \mathcal{M} \Phi d\tau = \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} \mathcal{M} \Phi d\tau + \int \Phi^* \mathcal{M} \frac{\partial \Phi}{\partial t} d\tau + \int \Phi^* \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial t} \Phi d\tau, \quad (4.57)$$

так как в соответствии с постулатом 1 операторы можно считать функциями t . Изменение волновой функции во времени определяется уравнением Шрёдингера (4.21), а производную $\partial \Phi^* / \partial t$ можно представить в аналогичном виде при помощи уравнения, комплексно сопряженного уравнению (4.21):

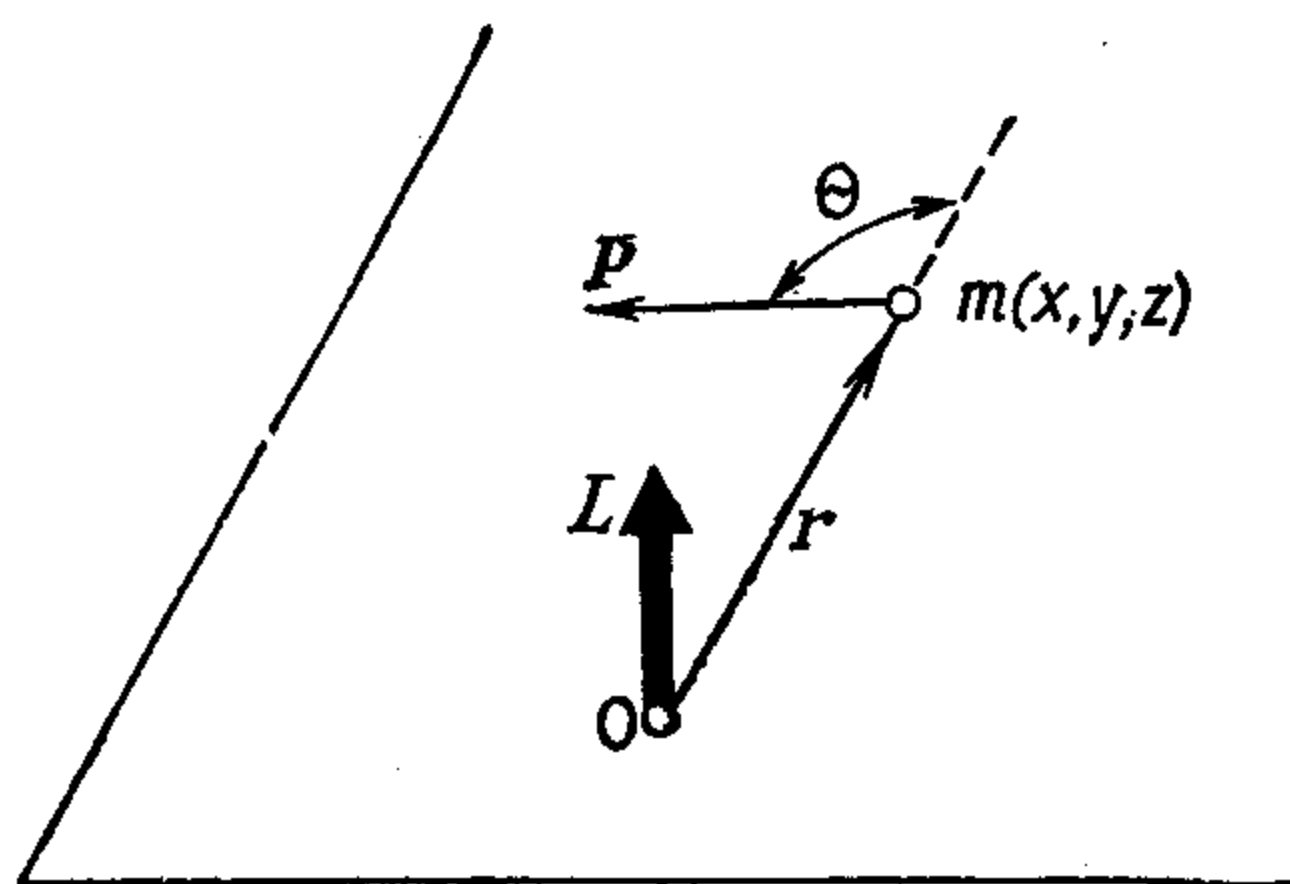
$$i\hbar \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} = -\mathcal{H}^* \Phi^*. \quad (4.58)$$

После подстановки (4.58) в уравнение (4.57) получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} \left\{ - \int (\mathcal{H}^* \Phi^*) \mathcal{M} \Phi d\tau + \int \Phi^* \mathcal{M} \mathcal{H} \Phi d\tau \right\} + \int \Phi^* \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial t} \Phi d\tau = \\ = \frac{1}{i\hbar} \int \Phi^* [\mathcal{M}, \mathcal{H}] \Phi d\tau + \int \Phi^* \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial t} \Phi d\tau \quad (4.59) \end{aligned}$$

(с учетом эрмитовости оператора \mathcal{H}). Уравнение (4.59) выражает в общем виде зависимость от времени среднего значения наблюдаемой величины \mathcal{M} . Когда $\partial \mathcal{M} / \partial t = 0$ и \mathcal{M} удовлетворяет коммутационному соотношению (4.56), правая часть уравнения (4.59) оказывается равной нулю. В этом случае оператор наблюдаемой величины \mathcal{M} называется (по аналогии с классической механикой) *постоянной* (или *интегралом*) движения. Очевидно, если в исходный момент времени ($t = 0$) волновая функция тождественна собственной функции Ψ_k оператора \mathcal{M} [см. уравнения (4.52) и (4.53)], которая отвечает собственному значению m_k , то в процессе эволюции системы во времени наблюдаемая величина \mathcal{M} постоянно принимает значение m_k . Учитывая это, выберем m_k в качестве «хорошего квантового числа». Его удобно использовать для классификации стационарных состояний, так как при этом с учетом теоремы 4 выполняется условие, согласно которому энергия системы принимает точные значения E_k .

Рис. 4.1. Вектор углового момента (момента количества движения) L .



Для систем со сферической симметрией, каковыми являются прежде всего атомы, где электроны движутся в электростатическом поле точечного заряда атомного ядра, особую роль в качестве постоянной движения играет *угловой момент* (момент количества движения). Согласно классическому определению, для углового момента L материальной точки с массой m и импульсом $p = mv$, мгновенное положение которой определяется радиус-вектором r , выполняется соотношение

$$|L| = |r \times p| = |r| |p| \sin \Theta \quad (4.60)$$

(см. рис. 4.1).

В трехмерном пространстве L можно записать в виде детерминанта (определителя):

$$L = \begin{vmatrix} i, & j, & k \\ x, & y, & z \\ p_x, & p_y, & p_z \end{vmatrix} \begin{array}{l} \dots \text{единичные векторы,} \\ \dots \text{компоненты вектора } r, \\ \dots \text{компоненты вектора } p. \end{array} \quad (4.61)$$

С учетом постулата 1 (разд. 4.2) получаем соответствующий оператор:

$$\mathcal{L} = -i\hbar \begin{vmatrix} i, & j, & k \\ x, & y, & z \\ \frac{\partial}{\partial x}, & \frac{\partial}{\partial y}, & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}. \quad (4.62)$$

Выражения для составляющих этого оператора можно найти, раскрыв детерминант:

$$\mathcal{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (4.63a)$$

$$\mathcal{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (4.63b)$$

$$\mathcal{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (4.63b)$$

Для операторов декартовых координат и соответствующих компонент импульса выполняются коммутационные соотношения

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar \quad (4.64)$$

[так называемые коммутационные соотношения Гейзенберга, см. постулат 1 и уравнения (4.5), (4.13)], поэтому можно вывести коммутационные соотношения для компонент углового момента:

$$[\mathcal{L}_x, \mathcal{L}_y] = i\hbar \mathcal{L}_z, \quad (4.65a)$$

$$[\mathcal{L}_y, \mathcal{L}_z] = i\hbar \mathcal{L}_x, \quad (4.65b)$$

$$[\mathcal{L}_z, \mathcal{L}_x] = i\hbar \mathcal{L}_y. \quad (4.65b)$$

Эти соотношения показывают, что одновременное измерение различных компонент углового момента невозможно (см. теорему 4 в разд. 4.3).

Определим оператор квадрата углового момента как

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^2 &= \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2 = \\ &= -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

При помощи соотношений (4.64) и (4.65) можно показать, что каждая компонента углового момента коммутирует с \mathcal{L}^2 , или

$$[\mathcal{L}_x, \mathcal{L}^2] = [\mathcal{L}_y, \mathcal{L}^2] = [\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2] = 0. \quad (4.67)$$

С учетом соотношений (4.65) и (4.67) из четырех операторов (4.63), (4.66) можно выбрать \mathcal{L}^2 и один из операторов компоненты углового момента, которые взаимно коммутируют, например \mathcal{L}_z . При этом обе наблюдаемые величины, \mathcal{L}^2 и \mathcal{L}_z , в принципе могут быть измерены одновременно. Если необходимо определить измеряемые значения этих величин на основе постулатов 1 и 4, то удобно осуществить это, как для жесткого ротатора и атома водорода, введением сферических координат (см. рис. 3.8). В результате ряда сложных преобразований равенств (4.66) и (4.63в) находим

$$\mathcal{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}, \quad (4.68)$$

$$\mathcal{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \Phi}. \quad (4.69)$$

Сопоставление равенства (4.68) с уравнением Шрёдингера для жесткого ротатора, приведенным в табл. 3.1, позволяет сразу же предсказать, что собственные значения и собственные функции уравнения

$$\mathcal{L}^2 \Psi_l = L_l^2 \Psi_l \quad (4.70)$$

имеют вид соответственно

$$L_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad (4.71)$$

$$\Psi_l \equiv Y_{l,m}(\Theta, \Phi) = Th_{l,m}(\Theta) F_m(\Phi), \quad (4.72)$$

где

$$F_m(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\Phi}. \quad (4.73)$$

Последние функции определены в табл. 3.1, а l и m — целочисленные квантовые числа, которые удовлетворяют условию (3.83):

$$l \geq |m|.$$

Из вида функции Ψ_l с разделенными переменными [см. (4.72)] следует, что Ψ_l — собственная функция оператора \mathcal{L}_z , поскольку из (4.69) имеем

$$\mathcal{L}_z F_m \equiv -i\hbar \frac{dF_m(\Phi)}{d\Phi} = -i\hbar (im) F_m(\Phi) = \hbar m F_m(\Phi), \quad (4.74)$$

следовательно, собственное значение L_z с учетом соотношения (3.83) таково:

$$L_z = \hbar m \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm l). \quad (4.75)$$

Таким образом, угловой момент представляет собой вектор, длина которого равна

$$\hbar \sqrt{l(l+1)}.$$

Этот вектор ориентирован в пространстве так, что его проекция в произвольно выбранном направлении z является целым кратным величины \hbar . Свойства вектора углового момента, вытекающие из соотношений (4.70), (4.71) и (4.74), (4.75), можно рассматривать как его пространственное квантование.

Дальнейшее сравнение собственных функций оператора квадрата углового момента, т. е. равенства (4.72), с собственными функциями атома водорода (см. табл. 3.1) показывает, что угловые части этих функций (сферические гармоники) в обоих случаях одинаковы. Поскольку для операторов \mathcal{L}^2 и \mathcal{L}_z радиальная часть волновых функций атома водорода ведет себя как постоянная, на основании теоремы 4 можно сделать вывод, что операторы \mathcal{H} , \mathcal{L}^2 и \mathcal{L}_z попарно коммутируют. К такому же выводу можно было прийти путем исследования коммутационных соотношений для рассматриваемых операторов, представленных в аналитической форме. Отсюда следует, что для атома водорода все три измеряемые величины (E , L^2 и L_z) — постоянные движения, и читатель может убедиться самостоятельно, какое значение имеет взаимная коммутативность трех указанных операторов с учетом рассмотренных выше теорем.

В многоэлектронном атоме роль постоянных движения играют величины, связанные с полным угловым моментом. При наличии у атома n электронов вводится определение оператора z -компоненты \mathcal{L}_z полного углового момента L как суммы всех z -компонент угловых моментов отдельных электронов:

$$\mathcal{L}_z = \sum_{k=1}^n \mathcal{L}_{kz}. \quad (4.76)$$

Аналогичное определение вводится и для двух остальных компонент углового момента, \mathcal{L}_x и \mathcal{L}_y . Используя коммутационные соотношения (4.65), которым подчиняются операторы отдельных электронов, можно вывести коммутационные соотношения и для операторов компонент полного момента. На основании сказанного мы будем считать в общем случае угловым моментом любой вектор, подчиняющийся коммутационным соотношениям (4.65). Для полноты добавим, что оператор квадрата полного углового момента определяется аналогично приведенному выше выражению (4.66), т. е. как сумма квадратов трех его компонент типа (4.76), и что для многоэлектронного атома существуют три взаимно коммутирующих оператора \mathcal{H} , \mathcal{L}^2 и \mathcal{L}_z , которые соответствуют трем постоянным движениям. Для решения вопроса об измеряемых значениях полного углового момента следует прежде всего выяснить, как выразить эти величины через известные собственные значения слагающихся моментов. Подход, который применяется при сложении двух моментов,

используется и для систем, угловой момент которых определяется бóльшим числом вкладов, в этом случае последовательно складывают пары векторов.

Допустим, что имеется система, которой отвечают два взаимно коммутирующих угловых момента, — такая ситуация имеет место для двух независимых частиц (например, для пары электронов) или для двух независимых координат одной и той же частицы (например, для пространственной и спиновой координат электрона). Если для квадратов обоих слагающихся моментов справедливы выражения [см. уравнение (4.71)]

$$L_{l_1}^2 = \hbar l_1 (l_1 + 1) \quad (4.77a)$$

и

$$L_{l_2}^2 = \hbar l_2 (l_2 + 1), \quad (4.77b)$$

то квадрат полного углового момента принимает значения

$$L_l^2 = \hbar^2 l (l + 1), \quad (4.78)$$

где

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (4.79)$$

Результат получает простую векторную интерпретацию в предположении, что происходит сложение векторов длиной l_1 и l_2 . Наибольшая величина результирующего вектора отвечает параллельной ориентации складываемых векторов, последующие значения с учетом пространственного квантования последовательно изменяются на единицу, и наименьшее значение отвечает противоположной ориентации векторов l_1 и l_2 . Пространственное квантование результирующего вектора L и в этом случае подчиняется правилу типа (4.75).

Помимо орбитального углового момента, электрону приписывается внутренний угловой момент — так называемый *спин*. Экспериментально установлено, что его компонента в выделенном направлении может принимать значения $\pm 1/2 \hbar$. Дирак показал, что существование спина автоматически следует из релятивистского решения задачи об электроне, движущемся в электромагнитном поле. Для практических целей удобнее всего ввести спин, используя подход Паули, согласно которому спин электрона можно рассматривать как наблюдаемую величину типа углового момента, приписывая ему квантовое число $l \equiv s = 1/2$. Именно в этом смысле мы постулируем существование спинового момента S , не зависящего от орбитального момента L . Существуют также операторы \mathcal{S}^2 и \mathcal{S}_z , связанные со спином и вводимые совершенно аналогично тому, как это было сделано выше для операторов, связанных с орбитальным угловым моментом. Эти операторы подчиняются тем же правилам

коммутации, что и операторы \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}_z и т. д., например

$$[\mathcal{P}^2, \mathcal{P}_z] = 0, \quad (4.80)$$

$$[\mathcal{P}_z, \mathcal{P}_x] = i\hbar\mathcal{P}_y. \quad (4.81)$$

Указанные операторы действуют на спиновые функции α и β , обладающие свойствами ортонормированности:

$$\int \alpha^*(s) \alpha(s) ds = 1, \quad \int \beta^*(s) \beta(s) ds = 1; \quad (4.82)$$

$$\int \alpha^*(s) \beta(s) ds = 0. \quad (4.83)$$

В этих уравнениях s — спиновая переменная (ее не следует путать с введенным выше квантовым числом s). Уравнения на собственные значения для операторов \mathcal{P}^2 и \mathcal{P}_z имеют вид

$$\mathcal{P}^2\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2\alpha, \quad \mathcal{P}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha; \quad (4.84a)$$

$$\mathcal{P}^2\beta = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2\beta, \quad \mathcal{P}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta. \quad (4.84b)$$

В отличие от всех рассмотренных выше случаев невозможно вывести аналитическую форму функций α и β . На практике спиновая часть одноэлектронной функции учитывается указанием конкретного значения квантового числа $m_s (= \pm 1/2)$.

Подобно тому как это делается для орбитального углового момента, можно ввести полный спиновый угловой момент для многоэлектронной системы. При этом для системы из n электронов выполняется соотношение

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i. \quad (4.85)$$

Метод векторного сложения показывает, что квантовое число S [аналогичное l в уравнении (4.78)] может принимать целочисленные значения, если n четное, и полуцелые значения, если n нечетное. Наибольшее собственное значение оператора \mathcal{P}_z равно $1/2 n \hbar$.

С учетом спина *полный угловой момент* системы электронов определяется выражением

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i + \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i. \quad (4.86)$$

Далее, следует принять во внимание, что

$$\mathcal{J}^2 = \mathcal{J}_x^2 + \mathcal{J}_y^2 + \mathcal{J}_z^2. \quad (4.87)$$

Шести введенным операторам, относящимся к многоэлектронному атому в целом, отвечают следующие квантовые числа:

$$L, M_L;$$

$$S, M_S;$$

$$J, M_J.$$

Для этих операторов выполняются коммутационные правила, приведенные в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Коммутационные свойства операторов величин L, S, J и H (гамильтониан, в котором не учитывается взаимодействие $L - S$)^a [5]

	\mathcal{L}_x	\mathcal{L}_y	\mathcal{L}_z	\mathcal{L}^2	\mathcal{S}_x	\mathcal{S}_y	\mathcal{S}_z	\mathcal{S}^2	\mathcal{J}_x	\mathcal{J}_y	\mathcal{J}_z	\mathcal{J}^2	\mathcal{H}
\mathcal{L}_x	0	—	—	0	0	0	0	0	0	—	—	—	0
\mathcal{L}_y	—	0	—	0	0	0	0	0	—	0	—	—	0
\mathcal{L}_z	—	—	0	0	0	0	0	0	—	—	0	—	0
\mathcal{L}^2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\mathcal{S}_x	0	0	0	0	0	—	—	0	0	—	—	—	0
\mathcal{S}_y	0	0	0	0	—	0	—	0	—	0	—	—	0
\mathcal{S}_z	0	0	0	0	—	—	0	0	—	—	0	—	0
\mathcal{S}^2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\mathcal{J}_x	0	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—	0	0
\mathcal{J}_y	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0	0
\mathcal{J}_z	—	—	0	0	—	—	0	0	—	—	0	0	0
\mathcal{J}^2	—	—	—	0	—	—	—	0	0	0	0	0	0
\mathcal{H}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

^a Знак «0» означает, что операторы соответствующих строки и столбца коммутируют, знак «—» указывает на то, что они не коммутируют.

При расчетах физических свойств атомных систем всегда поступают следующим образом: строят стационарные волновые функции и налагают требование, чтобы они были одновременно собственными функциями максимального числа взаимно коммутирующих операторов. Измеряемые величины, как правило, выражают через матричные элементы типа (4.97). Согласно теореме 5, матричные элементы оператора полной энергии системы отличны от нуля лишь при условии, что в матричном элементе слева и справа от гамильтониана стоят функции, которым отвечают одинаковые собственные значения других, коммутирующих с гамильтонианом операторов. Это позволяет значительно сократить объем вычислений. Как следует из табл. 4.1, для гамиль-

тониана, не содержащего спиновых операторов, удобно выбрать такой набор коммутирующих с ним операторов: \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}_z , \mathcal{P}^2 , \mathcal{P}_z . Если включить в гамильтониан взаимодействия более тонкого типа, например спин-орбитальную связь (в этом случае «связь» соответствует английскому термину «coupling»), которую можно учесть добавлением к нерелятивистскому гамильтониану члена

$$\mathcal{H}_{(SL)} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) (\mathcal{L}_{ix}\mathcal{P}_{ix} + \mathcal{L}_{iy}\mathcal{P}_{iy} + \mathcal{L}_{iz}\mathcal{P}_{iz}), \quad (4.88)$$

то упомянутые четыре оператора уже не соответствуют постоянным движения, а эту роль выполняют операторы \mathcal{J}^2 и \mathcal{J}_z . Множитель $\xi(r_i)$ является функцией только радиальной переменной i -го электрона и зависит от типа сферически-симметричного потенциала, в поле которого движется электрон.

До сих пор мы занимались постоянными движения, которые имеют классические аналоги. Однако существуют и другие типы операторов, коммутирующих с гамильтонианом. Рассмотрим систему тождественных частиц. К таким системам можно отнести атом, молекулу или твердое тело; во всех этих случаях предполагается, что система из n электронов движется в электростатическом поле неподвижных ядер. Поскольку электроны являются неразличимыми частицами, гамильтониан остается инвариантным при любой перестановке (обмене) электронов. Математически это свойство гамильтониана можно выразить так:

$$\mathcal{P}_{jk}\mathcal{H} = \mathcal{H}\mathcal{P}_{jk}, \quad (4.89)$$

где \mathcal{P}_{jk} — оператор перестановки k -го и j -го электронов.

Из соотношения (4.89) следует, что оператор \mathcal{P}_{jk} соответствует постоянной движения и что \mathcal{P}_{jk} и \mathcal{H} имеют общие собственные функции.

Пусть

$$\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, k, \dots, n) \equiv \Psi(j, k), \quad (4.90)$$

тогда волновая функция (пространственных и спиновых) координат данной системы электронов должна удовлетворять соотношению

$$\mathcal{P}_{jk}\Psi(j, k) = \lambda\Psi(j, k) = \Psi(k, j), \quad (4.91)$$

где λ — действительное собственное значение, поскольку оператор \mathcal{P}_{jk} — эрмитов (правая часть второго равенства выражает результат действия оператора на функцию). Если подействовать оператором перестановки повторно на (4.91), то получим

$$\mathcal{P}_{jk}^2\Psi(j, k) = \lambda^2\Psi(j, k) = \Psi(j, k), \quad (4.92)$$

откуда следует, что

$$\lambda^2 = 1; \quad \lambda = \pm 1. \quad (4.93)$$

Таким образом, оказывается, что при перестановке двух одинаковых частиц решение Ψ стационарного уравнения Шрёдингера может либо изменять, либо не изменять свой знак. Состояния первого типа называются симметричными, а состояния второго типа — антисимметричными. Возникает вопрос, какую из этих функций считать правильным решением. Ответ дает принцип Паули, согласно которому из всех возможных решений уравнения Шрёдингера для электронов принимаются во внимание только те, которые являются антисимметричными. *Принцип Паули*, выдвинутый сначала лишь как гипотеза, полностью подтвердился при интерпретации экспериментальных данных.

4.5. Матричное представление операторов и операции с матрицами

Мы уже указывали, что средние значения наблюдаемых величин для системы, находящейся в стационарном состоянии, не зависят от времени [см. уравнение (4.59)]. В квантовой химии нас более всего интересуют именно такие состояния, поэтому в дальнейшем рассмотрении зависимость операторов и волновых функций от времени исключается.

В соответствии с постулатом 5 можно записать среднее значение наблюдаемой величины K так:

$$\bar{k} = \int \Phi^* \mathcal{K} \Phi d\tau, \quad \int \Phi^* \Phi d\tau = 1. \quad (4.94)$$

В некоторых случаях удобно разложить волновую функцию Φ в (4.94) по системе собственных функций (см. теорему 2) оператора наблюдаемой величины \mathcal{M} :

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i. \quad (4.95)$$

При этом получим

$$\bar{k} = \sum_{i,j} c_i^* c_j K_{ij}, \quad (4.96)$$

где

$$K_{ij} = \int \Psi_i^* \mathcal{K} \Psi_j d\tau. \quad (4.97)$$

Если упорядочить функции Ψ_i в определенной последовательности, выражения (4.97) можно представить в виде обобщенной

схематической записи

$$\left\| \begin{array}{cccc} K_{11}, & K_{12}, & \dots, & K_{1j}, & \dots \\ K_{21}, & K_{22}, & \dots, & K_{2j}, & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ K_{i1}, & K_{i2}, & \dots, & K_{ij}, & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{array} \right\| = \mathbf{K} \equiv \|K_{ij}\|. \quad (4.98)$$

Такую запись принято называть *матрицей*. Матричный элемент K_{ij} расположен в матрице \mathbf{K} так, что он находится на пересечении i -й строки и j -го столбца. Матрица может иметь конечный порядок (размерность) или «бесконечный» порядок. Если в первом случае матрица имеет m строк и n столбцов, ее называют матрицей $m \times n$. Матрица порядка $m \times m$ называется квадратной.

Матрицу \mathbf{K} рассматривают как *матричное представление оператора* \mathcal{K} в данной системе функций Ψ_i ($i = 1, 2, \dots$). Такая система называется базисом Ψ_i ($i = 1, 2, \dots$). Если функции Ψ_i ($i = 1, 2, \dots$) образуют систему собственных функций оператора \mathcal{K} , из теоремы 2 (разд. 4.3) следует, что матрица \mathbf{K} имеет ненулевые элементы лишь на главной диагонали.

Поскольку операторы, с которыми мы имеем дело, являются линейными, полезно ввести некоторые операции с матрицами.

Предположим, что оператор \mathcal{K} определен как сумма двух операторов

$$\mathcal{K} = \mathcal{A} + \mathcal{B}. \quad (4.99)$$

Подстановкой равенства (4.99) в (4.97) можно убедиться, что для матричных элементов выполняется соотношение

$$K_{ij} = A_{ij} + B_{ij}. \quad (4.100)$$

Следовательно, сумму двух матриц

$$\mathbf{K} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad (4.101)$$

можно определить как матрицу, элементы которой должны удовлетворять равенству (4.100).

Для вывода правила матричного умножения следует учесть, что функцию $f = \mathcal{K}\Psi_j$ можно разложить, согласно теореме 2, следующим образом:

$$\mathcal{K}\Psi_j = \sum_i K_{ij}\Psi_i. \quad (4.102)$$

Определим оператор \mathcal{K} как

$$\mathcal{K} = \mathcal{A}\mathcal{B}; \quad (4.103)$$

тогда результат последовательного действия входящих в него операторов на функцию Ψ_j будет иметь вид

$$\mathcal{A}(\mathcal{B}\Psi_j) = \mathcal{A} \sum_k B_{kj} \Psi_k = \sum_k B_{kj} \mathcal{A}\Psi_k = \sum_{ki} B_{kj} A_{ik} \Psi_i. \quad (4.104)$$

Сравнение коэффициентов в (4.102) и (4.104) при одинаковых функциях дает выражение для общего элемента K_{ij} матрицы \mathbf{K} через элементы матриц \mathbf{A} и \mathbf{B} :

$$K_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}. \quad (4.105)$$

Для полноты определим еще умножение матрицы \mathbf{K} на число k как

$$\mathbf{A} = k\mathbf{K}, \quad (4.106)$$

где

$$A_{ij} = kK_{ij}. \quad (4.107)$$

Перечислим некоторые специальные типы матриц:

Нулевая, обозначение $\mathbf{0}$, определение: $K_{ij} = 0$ при любых i и j .

Единичная, обозначение \mathbf{I} , определение: $K_{ii} = 1$ при всех i ; $K_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Диагональная, определение: имеет ненулевые элементы лишь на главной диагонали.

Обратная матрице \mathbf{K} , обозначение \mathbf{K}^{-1} , определение: $\mathbf{K}\mathbf{K}^{-1} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{K} = \mathbf{I}$.

Транспонированная к матрице \mathbf{K} , обозначение \mathbf{K}^T , определение: $(\mathbf{K}^T)_{ij} = K_{ji}$.

Комплексно-сопряженная матрице \mathbf{K} , обозначение $\bar{\mathbf{K}}$, определение: $(\bar{\mathbf{K}})_{ij} = K_{ij}^*$.

Эрмитово-сопряженная матрице \mathbf{K} , обозначение \mathbf{K}^\ominus , определение: $(\mathbf{K}^\ominus)_{ij} = K_{ji}^*$.

Для эрмитовых матриц выполняется следующее условие:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^\ominus, \quad \text{или} \quad K_{ij} = K_{ji}^*; \quad (4.108)$$

очевидно, что при действительных матричных элементах матрица \mathbf{K} должна быть *симметрической*, т. е.

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^T, \quad \text{или} \quad K_{ij} = K_{ji}. \quad (4.109)$$

Нетрудно убедиться, что матрица, отвечающая эрмитову оператору, является эрмитовой.

Введем также определение *унитарной* матрицы, для которой

$$\mathbf{K}^\ominus \mathbf{K} = \mathbf{K} \mathbf{K}^\ominus = \mathbf{I}. \quad (4.110)$$

При действительных матричных элементах определение (4.110) сводится к соотношению

$$\mathbf{K}^T \mathbf{K} = \mathbf{K} \mathbf{K}^T = \mathbf{I}; \quad (4.111)$$

матрица \mathbf{K} , которая удовлетворяет соотношению (4.111), называется *ортогональной*.

Матричное представление некоторых проблем имеет главным образом то значение, что позволяет записывать в компактном виде сложные выражения. Несколько приведенных ниже примеров дадут нам представление об этом. Определим \mathbf{c} как столбцовую матрицу и расположим функции Ψ_i в соответствующем порядке в однострочную матрицу Ψ . Очевидно, (4.95) можно записать в виде матричного произведения

$$\Phi = \|\Psi_1, \Psi_2, \dots\| \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} \equiv \Psi \mathbf{c}. \quad (4.112)$$

Предположим, что система функций $\Psi_i (i = 1, 2, \dots)$ является нормированной, но не ортогональной. Базис такого типа часто применяется в квантовохимических расчетах. В этом случае

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = S_{ij}, \quad (4.113)$$

где $S_{ij} = 1$ для всех i . Матрица \mathbf{S} называется метрической матрицей соответствующего базиса или матрицей перекрытия. Очевидно, что норма волновой функции Φ в таком случае определяется более общим выражением, чем (4.36):

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau. \quad (4.114)$$

Чтобы и выражения типа (4.114) можно было записывать в матричном представлении, базису $\Psi_i (i = 1, 2, \dots)$ формально сопоставляется двумерная матрица, где столбцовый индекс определяет функции Ψ_i , упорядоченные в определенной последовательности, а строчный индекс пробегает весь (непрерывный!) ряд значений переменной интегрирования. С учетом этого замечания отдельная функция Ψ_i сопоставляется столбцовой матрице, а интеграл в соотношении (4.114) можно формально записать следующим образом:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \Psi_i^\dagger \Psi_j, \quad (4.115)$$

где интегрирование выражается суммированием, скрытым в матричном умножении. В этих обозначениях имеем

$$S = \Psi^{\circ} \Psi, \quad (4.116)$$

и

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \Phi^{\circ} \Phi = c^{\circ} \Psi^{\circ} \Psi c = c^{\circ} S c; \quad (4.117)$$

здесь используется свойство матричного умножения:

$$[AB]^{\circ} = B^{\circ} A^{\circ}. \quad (4.118)$$

Особого внимания заслуживает проблема преобразования операторов из одного представления в другое. Предположим, что имеется представление оператора \mathcal{K} в базисе собственных функций $\Psi_i (i = 1, 2, \dots)$ оператора \mathcal{M} , т. е. матрица K , определенная равенствами (4.97) и (4.98), и известно преобразование

$$\Psi_1 = \sum_i U_{i1} \Phi_i, \quad (4.119a)$$

$$\Psi_2 = \sum_i U_{i2} \Phi_i, \quad (4.119b)$$

$$\vdots$$

которое связывает систему функций $\Psi_i (i = 1, 2, \dots)$ и другую полную систему ортонормированных функций $\Phi_j (j = 1, 2, \dots)$. Зададимся вопросом, какова связь между матрицами K и K' , где

$$K'_{ij} = \int \Phi_i^* \mathcal{K} \Phi_j d\tau. \quad (4.120)$$

Систему линейных уравнений (4.119) можно записать в матричной форме

$$\Psi = \Phi U. \quad (4.121)$$

Согласно (4.116), имеем произведение

$$\Psi^{\circ} \Psi = U^{\circ} \Phi^{\circ} \Phi U, \quad (4.122)$$

а затем, поскольку для базисов ортогональных функций выполняется условие

$$\Psi^{\circ} \Psi = \Phi^{\circ} \Phi = I, \quad (4.123)$$

получим [см. (4.110)] соотношение

$$U^{\circ} U = I. \quad (4.124)$$

Таким образом, преобразование между двумя системами ортонормированных функций осуществляется при помощи унитарной матрицы. Далее, подстановкой в равенство (4.97) разложений

для функций Ψ_i и Ψ_j по формулам (4.119) находим:

$$K_{ij} = \sum_{k,l} U_{ki}^* U_{lj} K'_{kl}. \quad (4.125)$$

Тогда преобразование матриц можно записать так:

$$K = U^{\circ} K' U. \quad (4.126a)$$

Умножим (4.126a) слева на U и справа на U° , тогда с учетом свойства унитарности матриц (4.110) получим обратное преобразование

$$UKU^{\circ} = K'. \quad (4.126b)$$

Выведем еще одно важное свойство унитарного преобразования. Покажем, что суммы диагональных элементов матриц K и K' одинаковы. Сумма диагональных элементов матрицы K называется ее *следом* и обозначается так:

$$\text{Sp}K = \sum_i K_{ii}. \quad (4.127)$$

С учетом (4.125) имеем

$$\text{Sp}K = \sum_{i,k,l} U_{ki}^* U_{li} K'_{kl} = \sum_{k,l} K'_{kl} \sum_i U_{ki}^* U_{li}. \quad (4.128)$$

Из определения унитарной матрицы (4.110) следует, что ее строки, так же как и столбцы, обладают свойствами ортонормированных векторов:

$$\sum_i U_{ki}^* U_{li} = \sum_i U_{ik}^* U_{il} = \delta_{kl}, \quad (4.129)$$

где δ_{kl} — символ Кронекера, определение которого было введено при рассмотрении равенства (4.24). Учитывая это, из (4.128) получим

$$\text{Sp}K = \sum_{k,l} K'_{kl} \delta_{kl} = \text{Sp}K'. \quad (4.130)$$

Таким образом, след матрицы инвариантен к унитарному преобразованию.

4.6. Приближенное решение уравнения Шрёдингера: вариационный метод и метод возмущений

За исключением совершенно простых задач (непосредственное значение которых для химии невелико), уравнение Шрёдингера не может быть решено точно. Однако во многих случаях можно ограничиться его приближенным решением. Бесспорно,

с математической точки зрения это нежелательно, однако для физических и химических задач приближенное решение вполне удовлетворительно. Кроме того, нередко удается найти приближенное решение, которое достаточно близко к точному решению.

Большое значение имеют два метода приближенного решения уравнения Шрёдингера — вариационный и метод возмущений. Первый из них наиболее важен для химических задач, поэтому мы начнем с его рассмотрения.

Вариационный метод основан на *вариационном принципе*: если f — произвольная функция, удовлетворяющая условию $\int f^* f d\tau = 1$, то выполняется соотношение

$$\int f^* \mathcal{H} f d\tau \geq E_0, \quad (4.131)$$

где E_0 — энергия основного состояния системы (т. е. наименьшее собственное значение гамильтониана \mathcal{H}).

Доказательство теоремы очень простое. Предположим, что известно решение стационарного уравнения Шрёдингера

$$\mathcal{H}\Psi_i = E_i\Psi_i.$$

На основании теоремы 2 можно представить функцию f в виде разложения (4.25):

$$f = \sum_i c_i \Psi_i, \quad (4.132)$$

где коэффициенты c_i определяются условием (4.36). Подстановка этого разложения в интеграл в неравенстве (4.131) дает

$$\int f^* \mathcal{H} f d\tau = \sum_i |c_i|^2 \int \Psi_i^* \mathcal{H} \Psi_i d\tau = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |c_i|^2; \quad (4.133)$$

здесь использован тот факт, что энергии возбужденных состояний E_i ($i = 1, 2, \dots$) данной системы выше (или по крайней мере равны) энергии основного состояния E_0 . Итак, учет условия (4.36) приводит к соотношению (4.131).

Таким образом, согласно вариационному принципу, энергия, вычисленная с использованием приближенной функции f , оказывается больше (или по крайней мере не меньше) E_0 . Если точную волновую функцию получить невозможно, имеет смысл сформулировать задачу таким образом, что в качестве искомой выбирается функция f , которая определяется так, чтобы интеграл $\int f^* \mathcal{H} f d\tau$ принимал минимальное значение. При этом достигается максимальное приближение к точной энергии основного состояния E_0 . Следует отметить, что вариационный принцип можно модифицировать для расчета возбужденных состояний системы.

При практических расчетах, основанных на вариационном подходе, поступают следующим образом. Допустим, что (на основе имеющегося опыта) можно сделать предположение о виде приближенной волновой функции для исследуемой системы и что эта волновая функция включает переменные параметры, сначала полностью не определенные. Энергию, соответствующую выбранной волновой функции, можно выразить также через эти параметры, затем выберем их численные значения так, чтобы вычисленная энергия основного состояния системы (состояния с минимальной разрешенной энергией) была наименьшей. Пробная приближенная волновая функция может иметь произвольный вид (при условии, что она удовлетворяет обычным требованиям, предъявляемым к волновым функциям). В большинстве случаев пробную функцию f выбирают в виде линейной комбинации других функций (которые не образуют полной системы):

$$f = \sum_{i=1}^n c_i \Phi_i, \quad (4.134)$$

где искомыми оптимальными параметрами являются коэффициенты c_i .

В качестве примера укажем, что функции Φ_i могут быть атомными орбиталями в сформированных из них молекулярных орбиталях (ϕ), в других случаях Φ_i могут быть волновыми функциями предельных форм (канонических структур), используемыми при описании молекулярной системы по методу валентных схем (ВС); наконец, функции Φ_i могут представлять собой слейтеровские детерминанты (когда рассматриваются их линейные комбинации), описывающие отдельные конфигурации при расчетах волновых функций по методу конфигурационного взаимодействия (КВ).

С точки зрения математической формулировки проблемы необходимо найти минимум выражения

$$\min \int f^* \mathcal{H} f d\tau, \quad (4.135)$$

а это требование в вариационном исчислении выражается условием обращения в нуль вариации:

$$\delta \int f^* \mathcal{H} f d\tau = 0. \quad (4.136)$$

Вариационные параметры c_i не являются независимыми, так как для них должно выполняться следующее условие:

$$\int f^* f d\tau = \sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = \mathbf{c}^{\text{э}} \mathbf{S} \mathbf{c} = 1, \quad (4.137)$$

где элементы матрицы перекрывания обозначены как

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau$$

и использованы матричные обозначения, введенные в (4.117). В соответствии с методом Лагранжа вместо вариационной задачи (4.136) для неопределенных коэффициентов будем решать задачу

$$\delta \left[\int f^* \mathcal{H} f d\tau - E \left(\int f^* f d\tau - 1 \right) \right] = 0, \quad (4.138)$$

где E — множитель Лагранжа. Таким образом, все параметры c_i можно формально считать независимыми. На этой стадии рассуждений необходимо напомнить, что комплексное число, вообще говоря, имеет действительную и мнимую части, поэтому c_i и комплексно-сопряженную величину c_i^* следует принимать за два независимых параметра. Подстановка разложения (4.134) в условие (4.138) дает

$$\sum_{i=1}^n \delta c_i^* \sum_{j=1}^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] + \sum_{j=1}^n \delta c_j \sum_{i=1}^n c_i^* [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad (4.139)$$

где $\|H_{ij}\|$ — матричное представление оператора \mathcal{H} в базисе функций Φ_i ($i = 1, 2, \dots$) с матричными элементами

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* \mathcal{H} \Phi_j d\tau.$$

Поскольку теперь все вариации в уравнении (4.139) независимы, это уравнение должно быть справедливо лишь в том случае, когда коэффициенты при всех вариациях равны нулю, следовательно,

$$\sum_{j=1}^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0 \quad \text{при } i = 1, 2, \dots, n, \quad (4.140a)$$

$$\sum_{i=1}^n c_i^* [H_{ij} - ES_{ij}] = 0 \quad \text{при } j = 1, 2, \dots, n. \quad (4.140б)$$

Системы уравнений (4.140а) и (4.140б) позволяют определить коэффициенты c_i и комплексно-сопряженные величины c_i^* . Если принять во внимание, что \mathbf{H} и \mathbf{S} — эрмитовы матрицы (т. е. должны выполняться соотношения $H_{ji} = H_{ij}^*$ и $S_{ji} = S_{ij}^*$), то сразу же становится очевидным, что система уравнений (4.140б) является комплексно-сопряженной системе уравнений (4.140а). Это позволяет рассматривать систему уравнений (4.140а) в качестве окончательных условий для определения оптимальных значений коэффициентов c_i . Для большей нагляд-

ности запишем эту систему линейных уравнений с неизвестными c_i в виде

$$\begin{aligned} c_1 [H_{11} - E] + c_2 [H_{12} - ES_{12}] + \dots + c_n [H_{1n} - ES_{1n}] &= 0, \\ c_1 [H_{21} - ES_{21}] + c_2 [H_{22} - E] + \dots + c_n [H_{2n} - ES_{2n}] &= 0, \\ \vdots & \\ c_1 [H_{n1} - ES_{n1}] + c_2 [H_{n2} - ES_{n2}] + \dots + c_n [H_{nn} - E] &= 0. \end{aligned} \quad (4.141)$$

В уравнениях (4.141) принималась во внимание нормированность функций Φ_i , т. е. выполнение условия $\int \Phi_i^* \Phi_i d\tau = 1$ для всех i . Очевидно, система этих уравнений справедлива при значениях $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$. Однако нас интересуют только имеющие физический смысл нетривиальные решения, которые существуют при условии, что

$$\det \| H_{ij} - ES_{ij} \| = \begin{vmatrix} H_{11} - E, & H_{12} - ES_{12}, & \dots, & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21}, & H_{22} - E, & \dots, & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1}, & H_{n2} - ES_{n2}, & \dots, & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (4.142)$$

Уравнение такого вида называется *секулярным (вековым) уравнением* и представляет собой алгебраическое уравнение n -й степени по E и, следовательно, имеет n действительных корней: E_1, E_2, \dots, E_n . Действительность его корней является следствием эрмитовости матриц \mathbf{H} и \mathbf{S} . Функция f описывает состояние системы, в соответствии с вариационным принципом наименьший из корней секулярного уравнения является лучшим приближением к энергии основного состояния системы. Чем удачнее выбрана вариационная функция f , тем более точный результат (по сравнению с точным значением энергии) можно получить при ее использовании. Остальные корни можно интерпретировать как приближенные значения энергий возбужденных состояний. Отметим, что вывод удалось провести в компактной форме благодаря использованию матричного представления. Систему уравнений (4.141) можно записать также в виде

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = 0, \quad (4.143)$$

где использованы обозначения из (4.112) и (4.117). Путем умножения уравнения (4.143) слева на матрицу \mathbf{c}^\dagger легко убедиться, что в этом уравнении E имеет физический смысл энергии

[см. (4.23)], поскольку с учетом (4.137) получим

$$c^{\mathfrak{S}} H c = E c^{\mathfrak{S}} S c = E. \quad (4.144)$$

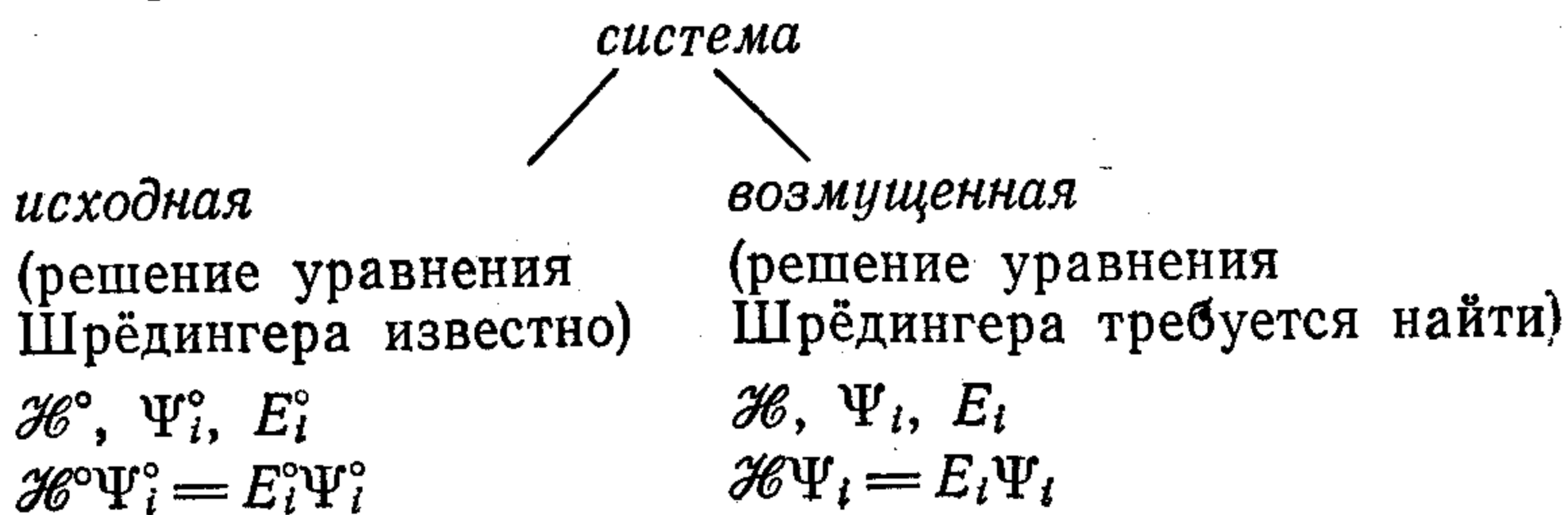
При решении системы уравнений (4.141) для определения оптимальных значений переменных параметров (называемых коэффициентами разложения МО либо коэффициентами разложения волновой функции в методах ВС или КВ) поступают следующим образом:

1. Вычисляют матричные элементы гамильтониана (H_{ij}) и элементы матрицы перекрывания (S_{ij}).

2. Раскрывают детерминант в уравнении (4.142) и решают полученное алгебраическое уравнение n -й степени. При этом получается n действительных значений энергии (причем может встретиться случай кратных корней, отвечающих вырожденным уровням). Этим значениям энергии соответствуют n волновых функций, каждая из которых представляет собой линейную комбинацию n функций (Φ), образующих базис, по которому разлагается волновая функция f .

3. Для каждого значения энергии решают систему уравнений относительно неизвестных коэффициентов разложения. Для каждого значения энергии E_i отыскивается n значений c_{ij} ($j=1, 2, \dots, n$). Всего имеется n значений энергии E_i ($i=1, 2, \dots, n$), поэтому можно найти n^2 коэффициентов разложения, которые не являются независимыми, поскольку каждое решение должно быть нормированным и ортогональным ко всем остальным решениям.

~~Хотя метод возмущений, вообще говоря, играет в квантовой химии важную роль, для наших целей он имеет меньшее значение, чем вариационный метод, и поэтому мы ограничимся здесь только рассмотрением его принципа. Использование метода возмущений удобно в тех случаях, когда необходимо найти решение уравнения Шрёдингера (E_i, Ψ_i) для задачи, незначительно отличающейся от другой, приближенной задачи, для которой решение ($E_i^{\circ}, \Psi_i^{\circ}$) известно. В таком случае искомое решение E_i, Ψ_i выражается через известные значения E_i° и Ψ_i° . Считается, что исследуемая система образуется из исходной системы под действием некоторого возмущения. Эту ситуацию можно наглядно представить следующим образом:~~



Из разных форм теории возмущений [13] наибольшую применимость имеет теория Рэля — Шрёдингера, согласно которой предполагается, что гамильтониан \mathcal{H} исследуемой системы можно разложить на две части:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\circ} + \lambda \mathcal{V}, \quad (4.145)$$

где \mathcal{H}° — гамильтониан невозмущенной системы, а $\lambda \mathcal{V}$ — возмущение. В (4.145) коэффициент λ представляет собой параметр, который может (хотя это и не обязательно) иметь определенный физический смысл. Роль этого параметра заключается в том, что с его помощью различают разные порядки вкладов, вносимых возмущением. Очевидно, по мере приближения параметра λ к нулю решение для возмущенного гамильтониана сходится к решению для невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}° . В последующих задачах мы прежде всего будем интересоваться случаем, когда при $\lambda \rightarrow 0$ выполняется условие $\Psi_i \rightarrow \Psi_i^{\circ}$ и $E_i \rightarrow E_i^{\circ}$, причем E_i° — невырожденные собственные значения.

Уравнения, которые нам надо решить, можно записать так:

$$(\mathcal{H}^{\circ} + \lambda \mathcal{V} - E_i) \Psi_i = 0. \quad (4.146)$$

В соответствии с основным предположением теории возмущений Рэля — Шрёдингера Ψ_i и E_i можно разложить в степенные ряды по параметру λ :

$$\Psi_i = \Psi_i^{\circ} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots, \quad (4.147a)$$

$$E_i = E_i^{\circ} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots. \quad (4.147b)$$

Теперь подставим разложения (4.147) в уравнение (4.146); поскольку результирующее уравнение должно быть справедливо при любых значениях λ , коэффициент при каждой степени λ должен быть равен нулю. В результате получим ряд уравнений:

уравнение нулевого порядка

$$(\mathcal{H}^{\circ} - E_i^{\circ}) \Psi_i^{\circ} = 0, \quad (4.148a)$$

уравнение первого порядка

$$(\mathcal{H}^{\circ} - E_i^{\circ}) \Psi_i^{(1)} + (\mathcal{V} - E_i^{(1)}) \Psi_i^{\circ} = 0, \quad (4.148b)$$

уравнение второго порядка

$$(\mathcal{H}^{\circ} - E_i^{\circ}) \Psi_i^{(2)} + (\mathcal{V} - E_i^{(1)}) \Psi_i^{(1)} - E_i^{(2)} \Psi_i^{\circ} = 0. \quad (4.148b)$$

Решая эти уравнения последовательно, мы найдем поправки соответствующих порядков. Предположим, что функция Ψ_i° , являющаяся решением невозмущенной задачи, нормирована, т. е. $\int (\Psi_i^{\circ})^* \Psi_i^{\circ} d\tau = 1$. Следует выяснить, какими свойствами должна

обладать функция Ψ_i . Было бы естественно потребовать, чтобы функция Ψ_i также была нормированной, и это требование действительно налагается во многих случаях. Из определенных соображений, однако, было бы удобнее, чтобы

$$\int (\Psi_i^\circ)^* \Psi_i d\tau = 1. \quad (4.149)$$

При выборе такого условия нормировки Ψ_i переходит в Ψ_i° , когда $\lambda \rightarrow 0$, а если уравнение (4.147а) умножить слева на функцию $(\Psi_i^\circ)^*$ и проинтегрировать, получим

$$\begin{aligned} \int (\Psi_i^\circ)^* \Psi_i^{(1)} d\tau &= \int (\Psi_i^\circ)^* \Psi_i^{(2)} d\tau = \dots = \\ &= \int (\Psi_i^\circ)^* \Psi_i^{(n)} d\tau = \dots = 0. \end{aligned} \quad (4.150)$$

Уравнению (4.150) можно дать наглядное геометрическое толкование: интеграл типа $\int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau$ обладает свойствами скалярного произведения, а из элементарного векторного исчисления известно, что, если скалярное произведение двух векторов равно нулю, эти векторы взаимно перпендикулярны и, следовательно, проекция одного из них на другой также равна нулю. Аналогично можно интерпретировать уравнение (4.150), а именно: поправка к волновой функции не имеет ни одной общей «компоненты» с невозмущенной функцией Ψ_i° .

Из этих условий нетрудно найти выражения для поправок к энергии $E_i^{(n)}$. Если уравнение (4.148) умножить слева на функцию $(\Psi_i^\circ)^*$ и проинтегрировать, то с учетом эрмитовости оператора \mathcal{H}° и соотношения ортогональности (4.150) получим следующие выражения:

$$E_i^{(1)} = \int (\Psi_i^\circ)^* \mathcal{U} \Psi_i^\circ d\tau, \quad (4.151a)$$

$$E_i^{(2)} = \int (\Psi_i^\circ)^* \mathcal{U} \Psi_i^{(1)} d\tau. \quad (4.151b)$$

При выводе выражений для обусловленных возмущением поправок к волновой функции используется также условие полноты ортонормированных систем функций Ψ_i° ($i = 1, 2, \dots$). В уравнении (4.148б) функции $\Psi_i^{(1)}$ можно тоже представить в виде разложения

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_j c_j \Psi_j^\circ. \quad (4.152)$$

Умножив полученное выражение слева на функцию $(\Psi_k^\circ)^*$, где $k \neq i$, и проинтегрировав, получим

$$c_k (E_k^\circ - E_i^\circ) = \int (\Psi_k^\circ)^* \mathcal{U} \Psi_i^\circ d\tau = 0, \quad (4.153)$$

откуда

$$c_k = \frac{-V_{kl}}{E_k^{\circ} - E_l^{\circ}} \quad k \neq l, \quad (4.154)$$

где $V_{kl} = \int (\Psi_k^{\circ})^* \mathcal{V} \Psi_l^{\circ} d\tau$ — матричный элемент оператора возмущения в базисе невозмущенных функций. С учетом условия (4.150) коэффициенты c_l должны быть равны нулю, и, следовательно, для поправки первого порядка имеем

$$\Psi_l^{(1)} = - \sum_j' \frac{V_{jl}}{E_j^{\circ} - E_l^{\circ}} \Psi_j^{\circ}, \quad (4.155)$$

где штрих над знаком суммы означает, что при суммировании член с $j = l$ исключается.

Поправки высших порядков можно найти так же, как это сделано для поправки первого порядка, решением соответствующего уравнения из ряда (4.148). Сложность получаемых при этом выражений сильно возрастает с порядком поправки. Поэтому применимость основанных на теории возмущений расчетов к решению какой-либо задачи зависит от быстроты сходимости ряда возмущений. Иными словами, при расчетах методами теории возмущений приходится ограничиваться учетом поправок низших порядков. С практической точки зрения удобно использовать выражения для поправок к энергии не выше второго порядка (например, при интерпретации спектров ЯМР); поправка второго порядка определяется подстановкой равенства (4.155) в уравнение (4.151б):

$$E_l^{(2)} = \sum_j' \frac{|V_{jl}|^2}{E_l^{\circ} - E_j^{\circ}}.$$

Снова подчеркнем, что расчеты методами теории возмущений оправданы лишь тогда, когда возмущение сравнительно невелико. В качестве приблизительного критерия применимости расчета по методу возмущений можно потребовать, чтобы выполнялось условие

$$|V_{jl}| \ll |E_j^{\circ} - E_l^{\circ}|.$$

В предшествующих рассуждениях мы исходили из предположения, что невозмущенному энергетическому уровню E_l° соответствует единственная собственная функция. При учете возмущения такой уровень просто смещается на величину, соответствующую поправке. Однако часто бывает необходимо решить задачу, в которой одному невозмущенному собственному значению соответствуют две или более ортонормированные собствен-

ные функции. Если их число равно g ($\Psi_1^\circ, \Psi_2^\circ, \dots, \Psi_g^\circ$), то говорят, что *уровень*, соответствующий собственному значению E_i° , g -кратно вырожден. При введении возмущения такое вырождение, как правило, снимается; практически это означает расщепление исходного невозмущенного уровня на несколько уровней с разными значениями энергии. В отличие от случая отсутствия вырождения, когда возмущенная функция нулевого приближения известна заранее [см. (4.147а)], в данном случае дело обстоит сложнее, поскольку при плавном «включении» возмущения функция Ψ_i может, вообще говоря, приближаться к функции f , имеющей вид линейной комбинации

$$f = \sum_{k=1}^g a_k \Psi_k^\circ, \quad (4.156)$$

которая также является собственной функцией невозмущенного оператора \mathcal{H}° , соответствующей собственному значению E_i° . Из этого следует, что равенство (4.147а) необходимо заменить предположением, согласно которому

$$\Psi_i = f + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (4.157)$$

В результате ряд уравнений (4.148) изменяется таким образом:

$$\text{нулевой порядок} \quad (\mathcal{H}^\circ - E_i^\circ) f = 0, \quad (4.158a)$$

$$\text{первый порядок} \quad (\mathcal{H}^\circ - E_i^\circ) \Psi_i^{(1)} + (\mathcal{V} - E_i^{(1)}) f = 0, \quad (4.158b)$$

$$\vdots$$

Поскольку уравнение (4.158а) выполняется автоматически, можно использовать уравнение (4.158б) для определения коэффициентов разложения a_k и поправочного члена $E_i^{(1)}$ для энергии. Аналогично условиям нормировки (4.149) и (4.150) потребуем, чтобы поправки первого и высших порядков к волновой функции были ортогональны по отношению к пространству функций $\Psi_1^\circ, \Psi_2^\circ, \dots, \Psi_g^\circ$. Это условие позволяет получить из равенства (4.158б) в результате его умножения слева на функцию $(\Psi_1^\circ)^*$, интегрирования и последовательного использования функций $\Psi_2^\circ, \dots, \Psi_g^\circ$ систему из g уравнений для неизвестных коэффициентов a_k :

$$\sum_{k=1}^g a_k (V_{jk} - E_i^{(1)} \delta_{jk}) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, g), \quad (4.159)$$

где введено матричное обозначение интегралов

$$\int (\Psi_j^\circ)^* \mathcal{U} \Psi_k^\circ d\tau = V_{jk}$$

и принята во внимание ортонормированность функций $\Psi_1^\circ, \Psi_2^\circ, \dots, \dots, \Psi_g^\circ$:

$$\int (\Psi_j^\circ)^* \Psi_k^\circ d\tau = \delta_{jk} \quad \text{при } j, k = 1, \dots, g.$$

Решение системы уравнений (4.159) математически эквивалентно задаче (4.141), которую мы решили при изложении линейного вариационного принципа. Однако в данном случае можно использовать то упрощающее обстоятельство, что матрица перекрывания S равна единичной матрице. Это позволяет получить все значения энергии $E_i^{(1)}$ [$(E_i^{(1)})_1, (E_i^{(1)})_2, (E_i^{(1)})_3, \dots, (E_i^{(1)})_g$] из секулярного уравнения

$$\det \| V_{ij} - E_i^{(1)} \delta_{ij} \| = 0. \quad (4.160)$$

Последовательная подстановка значений энергии $(E_i^{(1)})_1, \dots$ в систему уравнений (4.159) позволяет определить полный набор соответствующих коэффициентов разложения, связанных между собой следующим условием нормировки:

$$\sum_{k=1}^g |a_k|^2 = 1.$$

В заключение необходимо отметить, что из g значений $(E_i^{(1)})_1, (E_i^{(1)})_2, \dots, (E_i^{(1)})_g$ не все должны быть обязательно различными. Если предположить, что среди них имеется m различных значений энергии ($m \leq g$), то можно утверждать, что в теории возмущений первого порядка исходный уровень энергии E_i° расщепляется под влиянием возмущения на m подуровней с энергиями

$$E = E_i^\circ + (E_i^{(1)})_k, \quad (4.161)$$

где индексы k отвечают несовпадающим поправкам.

Список литературы

1. Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, Гос. изд-во техн. теорет. лит., М., 1949.
2. Давтян О. К., Квантовая химия, «Высшая школа», М., 1962.
3. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Г., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
4. Daudel R., Lefebvre R., Moser C., Quantum Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1965.

5. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.*, Теория валентности, «Мир», М., 1968.
6. *Hanna M. W.*, Quantum Mechanics in Chemistry, Benjamin, New York, 1966.
7. *Phillips L. F.*, Basic Quantum Chemistry, Wiley, New York, 1965.
8. *Коулсон Ч.*, Валентность, «Мир», М., 1965.
9. *Веселов М. Г.*, Элементарная квантовая теория атомов и молекул, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1962.
10. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
11. *Таулес Д.*, Квантовая механика систем многих частиц, «Мир», М., 1963.
12. *Ферми Э.*, Квантовая механика (конспект лекций), «Мир», М., 1965.
13. *Hirschfelder J. O., Brown W. B., Epstein S. T.*, Advan. Quantum Chem., 1, 255 (1964).

5. Основные приближения в теории химической связи

5.1. Вступительные замечания

Современная теория химической связи основана на квантово-механическом рассмотрении системы из электронов и атомных ядер, причем предполагается, что решение соответствующих уравнений ведет к полному описанию этой системы. Как уже было указано в двух предшествующих главах, трудность состоит не в составлении уравнения Шрёдингера для конкретных задач, а в его решении. Поскольку даже для системы, состоящей всего из трех частиц, не существует точного решения, приходится вводить упрощающие предположения, т. е. по существу, рассматривать некоторые *модельные системы*. Уже то, что, как правило, изучаются изолированные системы (атом, молекула, твердое тело или системы, состоящие из нескольких подсистем), является определенным приближением, поскольку при этом влиянием окружающей среды, например влиянием растворителя, пренебрегают.

Будем исходить из общего определения атома, молекулы или твердого тела как системы, состоящей из N ядер и n электронов. Такая система описывается зависящим от времени уравнением Шрёдингера, которое было введено в постулате 3 (см. стр. 53). Если же нас интересует только стационарный случай (см. разд. 4.4), для описания исследуемой системы достаточно решить уравнение

$$\mathcal{H}_{\text{полн}} \Phi_i(y) = W_i \Phi_i(y), \quad (5.1)$$

где $\mathcal{H}_{\text{полн}}$ — полный гамильтониан системы, $\Phi_i(y)$ — волновые функции стационарных состояний [переменная y отражает их зависимость от пространственных (R) и спиновых (Σ) координат ядер, а также от пространственных (r) и спиновых (s) координат электронов, индекс i различает разные решения] и W_i — соответствующие собственные значения полной энергии системы. Полный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{полн}}$ рассматриваемой системы можно схематически представить в виде суммы трех вкладов

$$\mathcal{H}_{\text{полн}} = \mathcal{H}_{\text{эя}} + \mathcal{H}_{\text{внешн}} + \mathcal{H}_{\text{внутр}}, \quad (5.2)$$

где $\mathcal{H}_{\text{эя}}$ включает операторы кинетической энергии и электростатического взаимодействия всех входящих в систему электро-

нов и ядер, $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ соответствует всем типам взаимодействия системы с внешними магнитными и электрическими полями, а $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ включает все типы неэлектростатических взаимодействий между частицами данной системы, которые связаны с наличием спинового движения у электронов и ядер.

Уравнение (5.1) представляет собой точную формулировку проблемы для изолированной системы. Приближения, которые позволяют подойти к решению этой проблемы, можно в принципе подразделить на две группы. Первая из них включает те приближения, которые упрощают выражение для гамильтониана, ограничивают вид волновой функции и имеют, как правило, общий характер, так что их можно использовать в ряде различных методов. Ко второй группе относятся приближения, которые касаются определения значений интегралов, появляющихся в различных вычислительных схемах. Приближения такого типа специфичны для каждого конкретного метода, поэтому они будут рассмотрены при изложении соответствующих методов. Содержание настоящей главы составляет краткий обзор приближений, которые принадлежат к первой группе. Необходимо добавить, что влияние приближений, используемых в конкретном методе, на точность предсказания физических и химических свойств системы можно оценить на основании тщательного сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными. В случае эмпирических методов это не всегда удается: порой качество приближений приходится оценивать путем сравнения результатов менее строгого и более строгого подходов.

5.2. Пренебрежение неэлектростатическими взаимодействиями

В случае пренебрежения неэлектростатическими взаимодействиями в полном гамильтониане (5.2) не учитываются члены $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ и $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$, т. е. вклады, связанные с существованием спинов электронов и ядер, а также с влиянием внешних полей. Это приближение используется почти во всех методах квантовой химии. Исследование спин-спиновой связи (взаимодействие между магнитными диполями двух заряженных частиц, обусловленными их спиновым движением) и спин-орбитальной связи (взаимодействие между магнитными диполями заряженных частиц, обусловленными спиновым и орбитальным движениями) имеет значение при исследовании тонкой структуры атомных термов. Величина этих эффектов возрастает с увеличением порядкового номера элемента. К рассмотрению гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ мы обратимся при исследовании влияния внешних полей на молекулярную систему (при интерпретации спектров ЯМР и ЭПР).

Независимость гамильтониана от спиновых координат электронов имеет важное теоретическое следствие: в этом случае гамильтониан коммутирует с оператором спина, и поэтому полное спиновое квантовое число является «хорошим» квантовым числом для характеристики электронных состояний.

5.3. Приближение Борна — Оппенгеймера и адиабатическое приближение

В рамках приближения, основанного на пренебрежении неэлектростатическими взаимодействиями, гамильтониан электронно-ядерной системы можно представить в виде суммы

$$\mathcal{H}_{\text{эя}} = \mathcal{T}_{\text{я}} + \mathcal{T}_{\text{э}} + \mathcal{V}_{\text{эя}} + \mathcal{V}_{\text{ээ}} + \mathcal{V}_{\text{яя}}, \quad (5.3)$$

где отдельные члены отвечают следующим вкладом в полную энергию системы:

$$\mathcal{T}_{\text{я}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \Delta_I$$

($\mathcal{T}_{\text{я}}$ — кинетическая энергия атомных ядер, M_I — масса I -го ядра);

$$\mathcal{T}_{\text{э}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i$$

($\mathcal{T}_{\text{э}}$ — кинетическая энергия электронов, m — масса электрона);

$$\mathcal{V}_{\text{эя}} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

($\mathcal{V}_{\text{эя}}$ — потенциальная энергия электростатического взаимодействия между электронами и ядрами, Z_I — число элементарных зарядов у I -го ядра, \mathbf{r}_i — радиус-вектор, описывающий положение i -го электрона, \mathbf{R}_I — радиус-вектор, описывающий положение I -го ядра относительно начала системы координат);

$$\mathcal{V}_{\text{ээ}} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

($\mathcal{V}_{\text{ээ}}$ — потенциальная энергия электростатического взаимодействия между электронами);

$$\mathcal{V}_{\text{яя}} = \sum_{I < J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

($\mathcal{U}_{\text{яя}}$ — потенциальная энергия электростатического взаимодействия между ядрами).

Дальнейшее упрощение гамильтониана (5.3) может основываться на том, что электроны обладают существенно меньшими массами, чем ядра; для атома водорода отношение соответствующих масс составляет $5 : 10^4$.

Прежде всего рассмотрим взаимодействие пары электрон — ядро. Если на обе эти частицы действует одинаковая сила, то, согласно второму закону Ньютона, более легкая из них (электрон), приобретает намного большее ускорение, чем ядро, так что средняя скорость электрона оказывается намного выше средней скорости ядра. На основании этого для рассматриваемой исходной системы из n электронов и N ядер можно предложить такую модель [1]. Медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны. Отношение средней скорости электронов к средней скорости ядер настолько велико, что движение электронов успевает установиться почти мгновенно после изменения конфигурации ядер, и, наоборот, ядра подвергаются действию настолько быстрых флуктуаций электростатического потенциала, обусловленного электронами, что «ощущают» лишь его средние значения.

В нулевом приближении можно принять массу ядер бесконечно большой. Это предположение ведет к выводу, что как ускорение, приобретаемое ядрами, так и их скорость становятся равны нулю, а поэтому и кинетическую энергию ядер можно считать равной нулю. Задача отыскания стационарных состояний электронно-ядерной системы сводится к решению уравнения Шрёдингера вида

$$[\mathcal{H}_0 - E_i(R)] \Psi_i(R, r) = 0. \quad (5.4)$$

Здесь предполагается, что ядра жестко закреплены в пространстве; это означает, что координаты ядер, находящихся в произвольной конфигурации, во введенном приближении можно рассматривать как параметры (которые в общем виде обозначены символом R). Гамильтониан \mathcal{H}_0 при помощи введенных выше обозначений можно определить так:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{T}_e + \mathcal{U}_{\text{яя}} + \mathcal{U}_{\text{ээ}} + \mathcal{U}_{\text{яэ}}. \quad (5.5)$$

Величина $E_i(R)$ имеет смысл полной энергии системы, которая находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi_i(R, r)$, где для простоты опущена зависимость от спина, поскольку она не имеет прямого отношения к рассматриваемой проблеме.

Описанный упрощенный подход называется *приближением Борна — Оппенгеймера* и ведет, как мы уже указали, к полному отделению электронного движения от движения ядер. Для

каждой конфигурации ядер R путем решения уравнения (5.4) можно найти систему собственных значений $E_i(R)$ и собственных функций $\Psi_i(r, R)$ (индекс i указывает набор квантовых чисел, определяющих соответствующее стационарное состояние).

Естественно, возникает вопрос, насколько велики ошибки при использовании приближения Борна — Оппенгеймера в квантово-химических расчетах. Если отказаться от предположения о жестко фиксированных ядрах, то соответствующее уравнение Шрёдингера можно записать в таком виде:

$$(\mathcal{H}_{\text{эя}} - W) \Phi(R, r) = 0. \quad (5.6)$$

Допустим, что нам известно решение уравнения Шрёдингера (5.4), соответствующего данной системе, в рамках приближения Борна — Оппенгеймера и что возможно определение искомой волновой функции $\Phi(R, r)$ в виде разложения в ряд по ортонормированным функциям $\Psi_i(R, r)$:

$$\Phi(R, r) = \sum_i E_i(R) \Psi_i(R, r). \quad (5.7)$$

Для простоты предположим, что оператор $\mathcal{H}_{\text{э}}$ имеет собственные функции только в области дискретного спектра. В уравнении (5.7) функции $E_i(R)$ выступают в качестве коэффициентов разложения и зависят лишь от координат ядер.

Перед тем как подставить разложение (5.7) в уравнение (5.6), выясним, каково действие оператора полной кинетической энергии ядер $\mathcal{T}_{\text{я}}$ на произведение функций $E_i(R) \Psi_i(R, r)$. Напомним, что оператор Лапласа Δ_I равен сумме трех операторов типа $\partial^2/\partial X_I^2$, где X_I соответствует одной из трех декартовых координат, описывающих положение ядра I . Согласно правилу дифференцирования произведения двух функций, имеем

$$\frac{\partial^2 (E\Psi)}{\partial X^2} = \Psi \frac{\partial^2 E}{\partial X^2} + 2 \frac{\partial E}{\partial X} \frac{\partial \Psi}{\partial X} + E \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2}. \quad (5.8)$$

Учитывая это, найдем искомое выражение

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\text{я}} [E_i(R) \Psi_i(R, r)] &= \\ &= \Psi_i(R, r) \mathcal{T}_{\text{я}} E_i(R) - \hbar^2 \sum_I \frac{1}{M_I} [\nabla_I E_i(R)] [\nabla_I \Psi_i(R, r)] + \\ &\quad + E_i(R) \mathcal{T}_{\text{я}} \Psi_i(R, r). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Теперь с учетом равенства (5.9) и поскольку $\mathcal{H}_{\text{эя}} = \mathcal{H}_{\text{э}} + \mathcal{T}_{\text{я}}$, найдем в результате подстановки разложения (5.7) в уравнение (5.6)

$$\sum_i \left[(\mathcal{H}_{\text{э}} - W) E_i(R) \Psi_i(R, r) + \Psi_i(R, r) \mathcal{T}_{\text{я}} E_i(R) - \hbar^2 \sum_I \frac{1}{M_I} [\nabla_I E_i(R)] [\nabla_I \Psi_i(R, r)] + E_i(R) \mathcal{T}_{\text{я}} \Psi_i(R, r) \right] = 0. \quad (5.10)$$

Входящие в это уравнение функции $\Psi_i(R, r)$, по предположению, ортонормированы, т. е.

$$\int \Psi_j^*(R, r) \Psi_i(R, r) dr = \delta_{ij}, \quad (5.11)$$

где символ dr означает, что интегрирование проводится по координатам всех электронов. Поскольку \mathcal{H}_e включает лишь те операторы, зависящие от R , которые являются простой функцией R , после умножения уравнения (5.10) слева на функцию $\Psi_j^*(R, r)$, интегрирования по координатам электронов r и с учетом уравнения (5.4) можно получить выражение

$$[\mathcal{T}_\alpha + E_j(R) - W] \Xi_j(R) = \sum_i \Lambda_{ji} \Xi_i(R), \quad (5.12)$$

в котором оператор Λ_{ji} определен следующим образом:

$$\Lambda_{ji} = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_j^*(R, r) [\nabla_I \Psi_i(R, r)] dr \nabla_I - \int \Psi_j^*(R, r) \mathcal{T}_\alpha \Psi_i(R, r) dr. \quad (5.13)$$

В действительности выражение (5.12) представляет собой систему дифференциальных уравнений, так как (5.10) можно умножить не только на функцию $\Psi_j^*(R, r)$, но и на любую другую функцию, которая тоже является решением уравнения (5.4).

До сих пор мы не использовали ни одного приближения, так что система уравнений (5.12) точно учитывает связь между электронным и ядерным движениями, которая описывается квадратной матрицей с элементами Λ_{ij} . Если рассматривать в этой матрице только диагональные элементы, исходная система уравнений (5.12) распадется на систему независимых уравнений

$$[\mathcal{T}_\alpha + \varepsilon_j(R)] \Xi_j(R) = W \Xi_j(R), \quad (5.14)$$

где $\varepsilon_j(R)$ [$\varepsilon_j(R) = E_j(R) - \Lambda_{jj}$] можно интерпретировать как исправленную электронную энергию, а $E_j(R)$ — энергия, найденная в рамках приближения Борна — Оппенгеймера, причем поправка Λ_{jj} может изменить исходное значение $E_j(R)$ и в положительную, и в отрицательную стороны. Описанное приближение, позволяющее провести разделение электронного и ядерного движения и вместе с тем учитывающее слабое взаимодействие между двумя типами движения, называется адиабатическим [2].

Подобно величине $E_j(R)$ в приближении Борна — Оппенгеймера, в адиабатическом приближении член $\varepsilon_j(R)$ в уравнении для ядерного движения (5.14) можно интерпретировать как потенциал, в поле которого движутся атомные ядра. Сходство

между двумя типами приближений обнаруживается и в выражении для полной молекулярной волновой функции, которая в обоих случаях представляет простое произведение

$$\Phi_{j, \nu} = \Xi_{j, \nu}(R) \Psi_j(R, r), \quad (5.15)$$

где новый индекс ν введен для того, чтобы различать разные решения уравнения (5.14).

В общем можно сказать, что адиабатическое приближение применимо в тех случаях, когда решение уравнения (5.14) мало отличается от решения системы уравнений (5.12). С точки зрения теории возмущений Шрёдингера, в которой подход Борна — Оппенгеймера принимается за нулевое приближение, адиабатическая поправка Λ_{ij} отвечает возмущающему вкладу первого порядка. В соответствии с этим недиагональные элементы, отвечающие взаимодействию разных электронных состояний, можно интерпретировать как вклады второго порядка (см. разд. 4.6). Из условия сходимости ряда возмущений можно сделать вывод, что применение адиабатического приближения оправдано в том случае, когда

$$\int \Xi_{i, \nu}^*(R) \Lambda_{ij} \Xi_{j, \nu'}(R) dR \ll |W_{i, \nu} - W_{j, \nu'}| \quad (5.16)$$

при $i \neq j$ и произвольных ν, ν' , где $W_{i, \nu}$ — собственное значение, соответствующее собственной функции $\Xi_{i, \nu}$. Критерий (5.16) выполняется для многих молекул, однако он показывает, что в больших молекулах, где энергетические уровни расположены очень близко друг к другу, применение адиабатического приближения может оказаться неоправданным. В таких случаях необходимо так учитывать связь между электронным и ядерным движениями, чтобы в расчетах принимались во внимание по крайней мере наибольшие матричные элементы оператора Λ_{ij} . Очевидно, при этом члены $E_j(R)$ или $\epsilon_j(R)$ утрачивают смысл потенциала, в поле которого происходит движение ядер.

В подавляющем большинстве случаев уже само приближение Борна — Оппенгеймера позволяет получить очень хорошее описание реальной системы. Ошибка, возникающая при его использовании, намного меньше ошибок, вносимых другими приближениями. Надежная численная проверка возможна лишь для самых малых систем, расчеты которых позволяют достичь одинаковой или даже более высокой точности, чем точность экспериментально измеряемых величин. Поскольку в таких системах отношение масс электрона и ядер минимально, в них должны наблюдаться максимальные отклонения от приближения Борна — Оппенгеймера или от адиабатического приближения, так что в этом случае не следует принимать во внимание критерий (5.16). В табл. 5.1, заимствованной из работы Вольниевича [3], приведены энергии диссоциации молекул H_2 , HD и D_2 , находя-

Таблица 5.1

Экспериментальные и вычисленные значения энергии диссоциации некоторых молекул (см^{-1})

	H_2	HD	D_2
Экспериментальные данные	36113,6	36400,5	36744,2
Приближение Борна — Оппенгеймера	36112,2	36401,5	36745,6
Адиабатическое приближение	36118,0	36405,7	36748,3
Неадиабатическая теория	36114,7	36402,9	36746,2

щихся в основном состоянии. В этой таблице даны экспериментальные значения и значения, вычисленные в рамках приближения Борна — Оппенгеймера, а также с адиабатической поправкой и с поправкой на неадиабатичность. Согласие с экспериментом во всех случаях очень хорошее, причем адиабатическая поправка к приближению Борна — Оппенгеймера уменьшается с ростом массы ядер: для молекулы H_2 она равна 0,016%, а для молекулы D_2 становится равной 0,007%. Кроме того, данные табл. 5.1 показывают, что из двух типов приближений лишь адиабатическое удовлетворяет вариационному принципу, и поэтому вычисленные в этом приближении значения энергии диссоциации превышают точные значения, которые представлены экспериментальными данными.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве квантовохимических расчетов электронного строения молекул и твердых тел используется приближение Борна — Оппенгеймера, поэтому в дальнейшем мы сосредоточим внимание на решении уравнения (5.4). Имеет смысл формально упростить это уравнение. Прежде всего опустим обозначение зависимости от координат ядер, которая имеет, как было указано, всего лишь параметрический характер. Электронный гамильтониан \mathcal{H}_e будем обозначать \mathcal{H} и, кроме того, исключим из него член $\mathcal{V}_{\text{яя}}$, вклад которого в полную электронную энергию системы при фиксированной конфигурации ядер постоянен и не зависит от состояния системы. Однако необходимо указать, что искомая волновая функция Ψ зависит от координат всех электронов, как пространственных, так и спиновых. Таким образом, уравнение Шрёдингера, которое мы будем рассматривать в дальнейшем, приобретает вид

$$(\mathcal{H} - E) \Psi(r, s) = 0. \quad (5.17)$$

Оператор \mathcal{H} удобно разложить на одноэлектронные и двухэлектронные вклады:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{\text{эя}} + \mathcal{V}_{\text{ээ}} = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i < j}^n g(i, j), \quad (5.18)$$

где

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad (5.19a)$$

и

$$g(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}. \quad (5.19b)$$

5.4. Метод конфигурационного взаимодействия

В разд. 4.3 было введено понятие полной системы ортонормированных функций. В соответствии с этим определением предположим, что имеется полная система ортонормированных одноэлектронных функций $\lambda_k(x)$, $k = 1, 2, 3, \dots$, каждая из которых зависит от пространственных (r) и спиновых (s) координат. Функции такого типа принято называть *спин-орбиталями*. Поскольку система функций λ_k является полной, волновую функцию Φ , описывающую какое-либо стационарное состояние электрона, можно представить в виде разложения

$$\Phi(x) = \sum_i c_i \lambda_i(x). \quad (5.20)$$

(Напомним еще раз, что ради простоты мы ограничимся лишь функциями дискретного спектра.)

При помощи системы спин-орбиталей λ_k ($k = 1, 2, \dots$) можно выразить в явном виде n -электронную волновую функцию Ψ , являющуюся решением уравнения (5.17). Чтобы это сделать, рассмотрим предварительно некоторые проблемы, возникающие при изучении системы из двух электронов.

Волновую функцию $\Psi(x_1, x_2)$ двухэлектронной системы, где x_1 и x_2 означают соответственно пространственно-спиновые координаты первого и второго электронов, удастся выразить через функции λ_k таким образом. Представим себе, что электрон 2 неподвижен в пространстве, тогда его координаты можно рассматривать как набор постоянных. В этом случае

$$\Psi(x_1, x_2 \equiv \text{const}) = \sum_i c_i \lambda_i(x_1). \quad (5.21a)$$

Высвобождение электрона 2 из его фиксированного положения будем осуществлять так, чтобы в уравнении (5.21a) каждую величину c_i (сначала бывшую постоянной) можно было рассматривать как функцию мгновенных координат электрона 2:

$$c_i(x_2) = \sum_j c_{i,j} \lambda_j(x_2); \quad (5.21b)$$

после подстановки (5.21б) в (5.21а) найдем

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{i,j} c_{i,j}(x_1) \lambda_j(x_2), \quad (5.22)$$

где $c_{i,j}$ — соответствующие коэффициенты разложения, которые, однако, как мы убедимся, не являются независимыми. Выше было показано (см. разд. 4.4), что волновая функция, описывающая состояние системы электронов, должна удовлетворять принципу Паули, согласно которому она изменяет свой знак при перестановке координат произвольной пары электронов:

$$\mathcal{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1), \quad (5.23)$$

где \mathcal{P}_{12} — оператор перестановки электронов 1 и 2. Условие (5.23) приводит к тому, что

$$c_{i,j} = -c_{j,i}, \quad (5.24)$$

тогда разложение (5.22) можно записать в виде

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{i < j} c_{i,j} [\lambda_i(x_1) \lambda_j(x_2) - \lambda_i(x_2) \lambda_j(x_1)] \quad (5.25)$$

с учетом свойства диагональных коэффициентов разложения, которое следует из соотношения (5.24):

$$c_{i,i} = 0 \quad \text{для всех } i,$$

а также предположения о том, что спин-орбитали упорядочены в определенной последовательности. Выражение в скобках в разложении (5.25) представляет собой раскрытый детерминант второго порядка

$$\det \|\lambda_i(1), \lambda_j(2)\| = \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1) & \lambda_i(x_2) \\ \lambda_j(x_1) & \lambda_j(x_2) \end{vmatrix}, \quad (5.26)$$

который можно принять за элемент полной системы функций, используемой для разложения двухэлектронной функции. Для соответствия со стандартным способом разложения функций, выражаемого соотношениями (4.35) и (4.36), такие элементы должны быть нормированными и взаимно ортогональными функциями. Прежде всего из условия

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{k^2} \int \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1) & \lambda_i(x_2) \\ \lambda_j(x_1) & \lambda_j(x_2) \end{vmatrix}^* \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1) & \lambda_i(x_2) \\ \lambda_j(x_1) & \lambda_j(x_2) \end{vmatrix} dx_1 dx_2 = \\ &= \frac{1}{k^2} \left\{ \int \lambda_i^*(x_1) \lambda_i(x_1) dx_1 \int \lambda_j^*(x_2) \lambda_j(x_2) dx_2 + \right. \\ &\left. + \int \lambda_i^*(x_2) \lambda_i(x_2) dx_2 \int \lambda_j^*(x_1) \lambda_j(x_1) dx_1 \right\} = \frac{1}{k^2} \{1 + 1\}, \quad (5.27) \end{aligned}$$

в котором использовано свойство спин-орбиталей

$$\int \lambda_i^*(x) \lambda_j(x) dx = \delta_{ij},$$

следует, что двухэлектронная детерминантная функция

$$\frac{1}{k} \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1), & \lambda_i(x_2) \\ \lambda_j(x_1), & \lambda_j(x_2) \end{vmatrix}$$

нормирована, если $k = \sqrt{2}$. Так же легко убедиться в том, что детерминанты ортогональны, если они отличаются друг от друга хотя бы одной спин-орбиталью.

Обобщение проведенного выше рассмотрения приводит к заключению, что любую n -электронную волновую функцию можно разложить, представив в виде линейной комбинации детерминантов [4]:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \sum_K C_K \Delta_K(1, 2, \dots, n), \quad (5.28)$$

где суммирование проводится по всем *упорядоченным конфигурациям* K спин-орбиталей. Под упорядоченной конфигурацией K понимается определенный выбор n индексов, удовлетворяющий условию $i < j < \dots < k$. Величина C_K представляет собой коэффициент разложения, квадрат модуля которого дает вес соответствующей функции.

$$\Delta_K(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{(n!)}} \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1), & \lambda_i(x_2), & \dots, & \lambda_i(x_n) \\ \lambda_j(x_1), & \lambda_j(x_2), & \dots, & \lambda_j(x_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_k(x_1), & \lambda_k(x_2), & \dots, & \lambda_k(x_n) \end{vmatrix} = |\lambda_i, \lambda_j, \dots, \lambda_k| \quad (5.29)$$

в разложении (5.28). Коэффициент $1/\sqrt{(n!)}$, на который умножена детерминантная функция, — нормировочный множитель. Функция (5.29) называется *слейтеровским детерминантом*.

Разложение волновой функции в виде (5.29), как правило, не осуществимо, так как полная система одноэлектронных функций не имеет конечной размерности. В численных приложениях приходится ограничиваться базисами конечной размерности, что приводит к приближенному характеру решения. Мы уже знаем из разд. 4.6, что в расчетах такого типа лучше всего прибегнуть к вариационному принципу.

Предположим теперь, что в отличие от предшествующего случая имеется конечная система m спин-орбиталей $\lambda_k(x)$, которая не является полной. Это позволяет искать волновую функ-

цию в виде (5.28), т.е. в форме линейной комбинации слейтеровских орбиталей, однако с тем ограничением, что суммирование включает конечное число конфигураций. При суммировании по всем возможным конфигурациям в рамках данного пространства спин-орбиталей будем по-прежнему говорить о «полном конфигурационном взаимодействии»; если же волновая функция Ψ отыскивается в виде линейной комбинации произвольно выбранных конфигураций, то говорят об «ограниченном конфигурационном взаимодействии». Тем самым допускается определенная терминологическая неточность, так как полной и неполной системе одночастичных функций приписывается одинаковая способность образовывать волновую функцию «полного конфигурационного взаимодействия». Однако мы имеем дело с точной функцией только в первом случае, а во втором (при наличии неполной системы) речь идет о приближенной волновой функции, которую можно лишь оптимизировать. В рамках выбранного подхода к рассмотрению конфигурационного взаимодействия наилучшее решение можно найти для уравнений типа (4.141) и (4.142), в которых соответствующие матричные элементы определены теперь с учетом вида гамильтониана (5.18):

$$H_{IJ} = \int \Delta_I^* \mathcal{H} \Delta_J d\tau = I_{IJ} + G_{IJ} \quad (5.30a)$$

и

$$S_{IJ} = \int \Delta_I^* \Delta_J d\tau, \quad (5.30b)$$

где

$$I_{IJ} = \int \Delta_I^* \left(\sum_{i=1}^n \hbar(i) \right) \Delta_J d\tau,$$

$$G_{IJ} = \int \Delta_I^* \left[\sum_{i < j} g(i, j) \right] \Delta_J d\tau.$$

Решение секулярного уравнения является стандартной алгебраической процедурой, но вычисление матричных элементов оператора \mathcal{H} , включающих слейтеровские детерминанты, представляет собой специфическую задачу при расчетах методом КВ и описывается *правилами Слейтера* [5]. При вычислении интегралов (5.30) удобно провести классификацию различных случаев в зависимости от того, сколькими спин-орбиталями отличаются друг от друга функции Δ_I и Δ_J . Число различных спин-орбиталей можно установить так: с использованием правила о перестановке строк детерминанта привести детерминантные функции Δ_I и Δ_J к максимально возможному взаимному совпадению, после чего построчно сравнить их. В качестве примера укажем, что не стоит сразу сравнивать функции $\Delta_1 \equiv |\lambda_i, \lambda_k, \lambda_j|$ и $\Delta_2 \equiv$

$\equiv |\lambda_i, \lambda_i, \lambda_i|$; вместо этого следует сравнивать функции $-\Delta_1 \equiv \equiv |\lambda_i, \lambda_j, \lambda_k|$ и Δ_2 , откуда видно, что $(-\Delta_1)$ отличается от Δ_2 лишь одной спин-орбиталью. При вычислениях необходимых матричных элементов мы будем различать четыре случая:

1. Δ_I и Δ_J не отличаются друг от друга;
2. Δ_I и Δ_J отличаются друг от друга одной спин-орбиталью; спин-орбиталь λ_a в Δ_I заменена в Δ_J спин-орбиталью λ_c ;
3. Δ_I и Δ_J отличаются друг от друга двумя спин-орбиталями; спин-орбитали λ_a и λ_b в Δ_I заменены в Δ_J спин-орбиталями λ_c и λ_d ;
4. Δ_I и Δ_J отличаются друг от друга более чем двумя спин-орбиталями.

Матричные элементы матрицы перекрывания S_{IJ} , одноэлектронной составляющей I_{IJ} и двухэлектронной составляющей G_{IJ} — гамильтониана приведены в табл. 5.2. Для записи матричных элементов используются сокращенные обозначения Дирака, согласно которым

$$\langle \lambda_a | \hat{h} | \lambda_b \rangle = \int \lambda_a^*(x_1) \hat{h}(1) \lambda_b(x_1) dx_1 \quad (5.31a)$$

и

$$\langle \lambda_a \lambda_b | \hat{g} | \lambda_c \lambda_d \rangle = \iint \lambda_a^*(x_1) \lambda_b^*(x_2) \hat{g}(1, 2) \lambda_c(x_1) \lambda_d(x_2) dx_1 dx_2. \quad (5.31b)$$

Несколько опережая дальнейшее изложение, заметим, что спин-орбитали имеют вид простого произведения двух функций — пространственной орбитали, зависящей от пространственных координат, и спиновой функции α или β , так что можно записать

$$\lambda_i(x) = \varphi_i(r) \eta(s), \quad (5.32)$$

где η — функция α или β .

Если спин-орбитали выражены в виде (5.32), то в матричных элементах (5.31) нетрудно провести интегрирование по спиновым переменным [см. (4.82), (4.83)], поскольку операторы \hat{h} и \hat{g} не включают этих переменных. В результате получим

$$\langle \lambda_a | \hat{h} | \lambda_b \rangle = \begin{cases} \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle & \text{(если функциям } \lambda_a \text{ и } \lambda_b \text{ соответствуют одинаковые спины),} \\ 0 & \text{(если функциям } \lambda_a \text{ и } \lambda_b \text{ соответствуют разные спины);} \end{cases} \quad (5.33)$$

$$\langle \lambda_a \lambda_b | \hat{g} | \lambda_c \lambda_d \rangle = \begin{cases} \langle \varphi_a \varphi_b | \hat{g} | \varphi_c \varphi_d \rangle & \text{(если функция } \lambda_a \text{ имеет такой же спин, как } \lambda_c, \text{ а функция } \lambda_b \text{ — такой же спин, как } \lambda_d), \\ 0 & \text{(если не выполнено приведенное выше условие).} \end{cases} \quad (5.34)$$

Таблица 5.2

Матричные элементы секулярного уравнения в методе КВ

Случай ^a	1	2	3
	$\Delta_I = \Delta_J$	$\Delta_I(\lambda_a); \Delta_J(\lambda_c)$	$\Delta_I(\lambda_a, \lambda_b); \Delta_J(\lambda_c, \lambda_d)$
S_{II}	1	0	0
I_{II}	$\sum_{i=1}^n \langle \lambda_i \hat{h} \lambda_i \rangle$	$\langle \lambda_a \hat{h} \lambda_c \rangle$	0
G_{II}	$\sum_{i < j} [\langle \lambda_i \lambda_j g \lambda_i \lambda_j \rangle - \langle \lambda_i \lambda_j g \lambda_j \lambda_i \rangle]$	$\sum_{i (\neq a, c)} [\langle \lambda_i \lambda_a g \lambda_i \lambda_c \rangle - \langle \lambda_i \lambda_a g \lambda_c \lambda_i \rangle]$	$\langle \lambda_a \lambda_b g \lambda_c \lambda_d \rangle - \langle \lambda_a \lambda_b g \lambda_d \lambda_c \rangle$

^a В случае 4 матричные элементы всех типов равны нулю.

Соотношения (5.33) и (5.34) позволяют разобраться во всех типах матричных элементов из табл. 5.4, если известен конкретный состав спин-орбиталей в слейтеровских детерминантах Δ_I и Δ_J .

До сих пор мы не рассматривали выбор подходящих одночастичных функций $\lambda_i(x)$, образующих неполную систему. От этого выбора зависит, насколько удобно использовать метод конфигурационного взаимодействия, т.е. какова сходимость разложения (5.28). Один из часто применяемых подходов основан на использовании одночастичного приближения как первого шага вычислений, при которых определяются необходимые одноэлектронные функции.

5.5. Модель независимых электронов (одноэлектронное приближение)

Из-за наличия в гамильтониане (5.18) члена $\sum_{i < j} g(i, j)$, отвечающего электростатическому взаимодействию между электронами, для дифференциального уравнения, которое описывает многоэлектронную систему, нельзя получить точного решения. Один из способов решения уравнения Шрёдингера для таких систем заключается в разбиении суммы двухэлектронных операторов на вклады, которые можно приписать отдельным электронам:

$$\sum_{i < j} g(i, j) \approx \sum_i \mathcal{V}(i). \tag{5.35}$$

Предположение (5.35) можно интерпретировать так: каждый электрон движется в электростатическом поле ядер и в усредненном по пространству и времени потенциале остальных электронов. Подстановка (5.35) в уравнение (5.18) приводит к приближенному выражению для гамильтониана n -электронной системы

$$\mathcal{H} \approx \sum_{i=1}^n [\mathcal{h}(i) + \mathcal{V}(i)] = \sum_{i=1}^n \mathcal{H}'(i), \quad (5.36)$$

при помощи которого можно получить простое решение $\Psi(x)$ уравнения Шрёдингера для рассматриваемого модельного случая

$$\sum_{i=1}^n [\mathcal{H}'(i)] \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (5.37)$$

в виде произведения одноэлектронных функций

$$\Psi(x) = \lambda_1(x_1) \lambda_2(x_2) \dots \lambda_n(x_n). \quad (5.38)$$

Если подставить (5.38) в уравнение (5.37), можно убедиться, что каждый оператор $\mathcal{H}'(j)$ действует только на одну функцию $\lambda_j(x_j)$; при умножении уравнения (5.37) на $1/\Psi(x)$ получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mathcal{H}'(i) \lambda_i(x_i)}{\lambda_i(x_i)} = E. \quad (5.39)$$

Отдельные члены суммы не зависят друг от друга, поэтому уравнение (5.39) будет справедливо лишь в том случае, когда каждое из слагаемых равно постоянной:

$$\frac{\mathcal{H}'(i) \lambda_i(x_i)}{\lambda_i(x_i)} = E_i, \quad (5.40a)$$

где

$$\sum_i E_i = E. \quad (5.40b)$$

Уравнение (5.40a) представляет собой одночастичное уравнение Шрёдингера, описывающее движение i -го электрона, однако, поскольку оно имеет одинаковый вид для всех электронов, все возможные одноэлектронные состояния, представленные функциями λ_i , должны подчиняться уравнениям (5.40a) и (5.40b). Одноэлектронный гамильтониан $\mathcal{H}'(i)$, по предположению, не содержит спиновых переменных (напомним, что мы пренебрегаем неэлектростатическими взаимодействиями), поэтому функции $\lambda_i(x_i)$ могут быть записаны в виде (5.32), и, следовательно, одноэлектронное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\mathcal{H}'(i) \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (5.41)$$

Это уравнение включает зависимость только от пространственных координат электрона, поскольку оно уже проинтегрировано по спиновой переменной с использованием нормировочных свойств спиновой функции. Функция $\varphi_i(\mathbf{r})$ называется *орбиталью* (атомной или молекулярной). Теперь остается так подобрать вид мультипликативной волновой функции (5.38), чтобы многоэлектронная функция $\Psi(x)$ удовлетворяла принципу Паули. Из предыдущего раздела следует, что таким свойством обладает слейтеровский детерминант, поэтому для системы, описываемой в рамках одночастичного приближения, окончательным решением является функция вида

$$\Psi(x) = |\lambda_1(x_1), \lambda_2(x_2), \dots, \lambda_n(x_n)|. \quad (5.42)$$

Здесь использовано обозначение (5.29), согласно которому указываются лишь диагональные элементы детерминанта. Следует обратить внимание на то, что волновая функция (5.42) отражает наиболее общую формулировку принципа Паули, согласно которой два электрона не могут описываться одинаковыми одноэлектронными функциями, поскольку при наличии двух одинаковых строк детерминант обращается в нуль.

На основании экспериментальных данных известно, что большинство молекул обладает четным числом электронов и что полный спин молекулы в низшем энергетическом состоянии равен нулю. Это означает, что электроны занимают одинаковое число спиновых состояний α и β . В таком случае функция (5.42) принимает вид

$$\Psi(x) = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1), \varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta(s_2), \dots \\ \dots, \varphi_{n/2}(\mathbf{r}_{n-1})\alpha(s_{n-1}), \varphi_{n/2}(\mathbf{r}_n)\beta(s_n)|, \quad (5.43)$$

где каждая орбиталь φ_i занята двумя электронами, один из которых находится в спиновом состоянии α , а другой — в состоянии β . Такую систему принято называть системой с замкнутой (закрытой) оболочкой; если же не каждая пространственная орбиталь занята парой электронов, говорят, что имеется система с незамкнутой (открытой) оболочкой.

В заключение необходимо упомянуть о том, как определяется приближенная одночастичная потенциальная энергия \mathcal{U} , введенная в соотношении (5.35). Для этого используют два принципиально различных подхода:

а) *полуэмпирический*, когда подбирается такой потенциал, при использовании которого путем вычисления можно воспроизвести некоторые экспериментальные данные;

б) метод «самосогласованного поля».

К первому подходу относятся, например, простой и расширенный методы Хюккеля, которые будут описаны в гл. 10. Метод

самосогласованного поля основан на требовании, согласно которому функционал

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (5.44)$$

должен иметь минимальное значение, причем гамильтониан \mathcal{H} определен выражением (5.18), а функция Ψ — выражением (5.42). Вариационными переменными являются одноэлектронные функции $\lambda_k(x_k)$. Иными словами, отыскиваются оптимальные спин-орбитали — такие, которым соответствует наилучшее, т. е. минимальное, значение полной энергии системы, определяемое выражением (5.44).

Рассмотрим теперь эту проблему с точки зрения метода конфигурационного взаимодействия, который позволяет точнее оценить волновую функцию и в котором волновая функция выражается в виде линейной комбинации слейтеровских детерминантов [см. равенство (5.28)], отвечающих определенным конфигурациям спин-орбиталей. Предположим, что ортонормированный базис первых n спин-орбиталей минимизирует выражение (5.44); очевидно, функция $\Psi \equiv \Delta_0$ является одним из детерминантов в разложении (5.28). Соответствующая ей конфигурация $K_0 = 1, 2, \dots, n$ называется *конфигурацией основного состояния*, и можно ожидать, что в разложении (5.28) она имеет максимальный вес (величина $|C_0|^2$) по сравнению со всеми остальными конфигурациями. Разумеется, в конфигурационном разложении волновой функции Φ присутствуют и другие конфигурации, которые отличаются от конфигурации основного состояния одной, двумя или большим числом спин-орбиталей:

$$\Phi = C_0 \Delta_0 + \sum_{i=1}^n \sum_{q(>n)} C_{iq} \Delta_{iq} + \dots, \quad (5.45)$$

где Δ_{iq} — слейтеровский детерминант конфигурации, в которой спин-орбиталь λ_i из конфигурации основного состояния заменена спин-орбиталью λ_q , не принадлежащей конфигурации основного состояния.

Прежде всего докажем, что в том случае, когда

$$\Delta_0 \equiv |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_n|$$

минимизирует выражение (5.44), выполняется *теорема Бриллюэна*:

$$\int \Delta_0^* \mathcal{H} \Delta_{iq} d\tau = 0 \quad \text{при всех } 1 \leq i \leq n \text{ и } q > n. \quad (5.46)$$

Доказательство этой теоремы довольно простое. Предположим, что, хотя Δ_0 представляет собой «оптимальный» слейтеров-

ский детерминант, теорема Бриллюэна (5.46) не выполняется, т. е. что, например,

$$\mathcal{H}_{01} \equiv \int \Delta_0^* \mathcal{H} \Delta_{1q} d\tau \neq 0. \quad (5.47)$$

Если допустить, что неравенство (5.47) справедливо, можно придать волновой функции Ψ вид

$$\Psi = C_0 \Delta_0 + C_1 \Delta_{1q} \quad (5.48)$$

и определить коэффициенты C_0 и C_1 так, чтобы нормированная функция отвечала минимальной энергии. Для этого, согласно (4.142) и (5.30), с учетом соотношения $S_{12} = \int \Delta_0^* \Delta_{1q} d\tau = 0$ (см. табл. 5.2) необходимо решить секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E, & H_{01} \\ H_{01}^* & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.49)$$

где использованы такие же обозначения матричных элементов, как и в (5.47), и учтена эрмитовость оператора \mathcal{H} . Меньшему по величине из двух корней

$$E_{\pm} = \frac{\mathcal{H}_{00} + \mathcal{H}_{11}}{2} \pm \sqrt{\frac{\mathcal{H}_{00} - \mathcal{H}_{11}}{4} + |\mathcal{H}_{01}|^2} \quad (5.50)$$

соответствует более низкий уровень энергии, чем отвечающий диагональному элементу H_{00} . Преобразование выражения для E_- дает

$$\begin{aligned} E_- &= H_{00} + \frac{H_{11} - H_{00}}{2} - \frac{|H_{00} - H_{11}|}{2} \sqrt{\left[1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{00} - H_{11})^2}\right]} = \\ &= H_{00} - \frac{(H_{11} - H_{00})}{2} \left\{ \sqrt{\left[1 + \frac{4H_{01}^2}{(H_{00} - H_{11})^2}\right]} - 1 \right\} \quad (5.51) \end{aligned}$$

(величина H_{00} отрицательна и $H_{00} < H_{11}$). Поскольку волновая функция Ψ (5.48) отвечает сумме двух детерминантов, отличающихся лишь одной строкой, с учетом основных свойств детерминантов функцию Ψ также можно представить в виде детерминанта:

$$\Psi = |\lambda_1, \lambda_2, \dots, C_0 \lambda_l + C_1 \lambda_q, \dots, \lambda_n|, \quad (5.52)$$

которому отвечает энергия $E_- < \int \Delta_0^* \mathcal{H} \Delta_0 d\tau$, однако это соотношение противоречит исходному предположению, что Δ_0 — оптимальная однодетерминантная функция. Таким образом теорема доказана.

Теперь можно использовать теорему Бриллюэна для того, чтобы сформулировать так называемые уравнения Хартри —

Фока; решение этих уравнений позволяет найти спин-орбитали λ_k ($k = 1, 2, \dots, i, \dots, n$), образующие оптимальный (в смысле вариационного принципа) слейтеровский детерминант [6, 7].

С учетом второго столбца табл. 5.2 можно выразить интеграл (5.46) в виде

$$\int \lambda_i^*(x_1) \hat{h}(1) \lambda_q(x_1) dx_1 + \sum_{j=1 (\neq i)}^n \left[\int \lambda_j^*(x_1) \lambda_i^*(x_2) g(1, 2) \lambda_j(x_1) \lambda_q(x_2) dx_1 dx_2 - \int \lambda_j^*(x_1) \lambda_i^*(x_2) g(1, 2) \lambda_q(x_1) \lambda_j(x_2) dx_1 dx_2 \right] = 0. \quad (5.53)$$

В выражении (5.53) не используются (в отличие от табл. 5.2) дираковские обозначения [см. (5.31)]. Если использовать выражение, комплексно-сопряженное (5.53), эрмитовость оператора $\hat{h}(1)$ и для упрощения дальнейших преобразований поменять местами обозначения переменных x_1 и x_2 в первом интеграле внутри квадратных скобок (разумеется, эти обозначения условны), получим

$$\int \lambda_q^*(x_1) \hat{h}(1) \lambda_i(x_1) dx_1 + \sum_{j=1 (\neq i)}^n \left[\int \lambda_q^*(x_1) \lambda_j^*(x_2) g(1, 2) \lambda_i(x_1) \lambda_j(x_2) dx_1 dx_2 - \int \lambda_q^*(x_1) \lambda_j^*(x_2) g(1, 2) \lambda_j(x_1) \lambda_i(x_2) dx_1 dx_2 \right] = 0. \quad (5.54)$$

Здесь интегрирование можно провести в два этапа: сначала по переменным, обозначенным в общем виде как x_2 , а затем — по переменным x_1 :

$$\int \lambda_q^*(x_1) \left\{ \hat{h}(1) \lambda_i(x_1) + \sum_{j=1 (\neq i)}^n \left[\int |\lambda_i(x_2)|^2 g(1, 2) dx_2 \lambda_j(x_1) - \int \lambda_j^*(x_2) \lambda_i(x_2) g(1, 2) dx_2 \lambda_j(x_1) \right] \right\} dx_1 = 0. \quad (5.55)$$

Уравнение (5.55) можно рассматривать как условие, которому должен удовлетворять интеграл перекрывания

$$\int \lambda_q^*(x_1) f(x_1) dx_1,$$

где величиной $f(x_1)$ обозначено выражение в фигурных скобках, которое после интегрирования по переменным x_2 уже не зависит

от них. Посмотрим теперь, каким может быть общий вид функции $f(x_1)$.

Указанное выше условие выполняется в тривиальном случае, когда λ_q и f (или λ_q и λ_l) включают разные спиновые функции. Однако в общем случае функцию f , удовлетворяющую уравнению (5.55), можно представить в виде линейной комбинации спин-орбиталей, занятых в конфигурации основного состояния:

$$f = \sum_{l=1}^n \varepsilon_{ll} \lambda_l. \quad (5.56)$$

Поскольку спин-орбиталь λ_q не входит в эту конфигурацию, она, по предположению, ортогональна ко всем λ_l ($l = 1, 2, \dots, n$). Подстановка в (5.56) выражения для f из (5.55) ведет к так называемым обобщенным уравнениям Хартри — Фока. Условие (5.55), очевидно, выполняется в специальном случае, когда

$$f(x_1) = \varepsilon_i \lambda_i(x_1). \quad (5.57)$$

Чтобы избежать приведенного выше тривиального случая, потребуем, чтобы спин-орбиталям λ_i и λ_q отвечала одна и та же спиновая функция. При этом мы получим уравнения Хартри — Фока в каноническом виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(1) \lambda_i(x_1) + \sum_{j=1}^n \left[\int |\lambda_j(x_2)|^2 g(1, 2) dx_2 \lambda_i(x_1) - \right. \\ \left. - \int \lambda_j^*(x_2) \lambda_i(x_2) g(1, 2) dx_2 \lambda_j(x_1) \right] = \varepsilon_i \lambda_i(x_1) \end{aligned} \quad (5.58)$$

при $i = 1, 2, \dots, n$,

которым должны подчиняться спин-орбитали, чтобы однодетерминантное приближение приводило к минимизации энергии системы.

Уравнения (5.58) удается записать в наиболее простой форме с помощью пространственных орбиталей φ_i , если конфигурация основного состояния системы соответствует замкнутой оболочке, так что Δ_0 имеет структуру типа (5.43). При использовании формул (5.33) и (5.34) и свойств спиновых функций получаем

$$\mathcal{F}(1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, 2, \dots, n/2, \quad (5.59a)$$

где

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{H}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\mathcal{F}_j(1) - \mathcal{K}_j(1)]; \quad (5.59b)$$

\mathcal{F}_j и \mathcal{K}_j — кулоновский и обменный операторы соответственно:

$$\mathcal{F}_j(1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \int |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 g(1, 2) d\mathbf{r}_2 \varphi_i(\mathbf{r}_1), \quad (5.59\text{в})$$

$$\mathcal{K}_j(1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_2) g(1, 2) d\mathbf{r}_2 \varphi_j(\mathbf{r}_1). \quad (5.59\text{г})$$

При выводе выражения (5.59б) принималось во внимание то, что при $j = i$ кулоновский и обменный операторы одинаковы, поэтому в этом выражении можно опустить ограничение $j \neq i$ для индекса суммирования, используемое в (5.58).

Оператор \mathcal{F} называют *хартри-фоковским*, и из выражения (5.59) видно, что этот оператор одноэлектронный. Нетрудно показать, что \mathcal{K}_j , \mathcal{F}_j и \mathcal{F} — линейные эрмитовы операторы. Оператор \mathcal{F}_j имеет наглядную физическую интерпретацию: матричный элемент $\langle \varphi_i | \mathcal{F}_j | \varphi_i \rangle$ [см. обозначения в (5.31)] соответствует электростатическому взаимодействию двух заряженных электронных облаков, пространственная плотность заряда которых определяется выражениями $|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2$ и $|\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2$ соответственно. Оператор \mathcal{K}_j невозможно интерпретировать в рамках классических представлений; он соответствует обменному взаимодействию двух электронов, которое является следствием принципа Паули.

Решение уравнений Хартри — Фока (5.58) или (5.59) представляет собой нелинейную задачу нахождения одночастичных функций; поскольку эти функции играют роль собственных функций, они входят в кулоновские и обменные операторы. Нелинейность служит причиной того, что уравнения Хартри — Фока, как правило, решают с использованием итерационной процедуры: на первой стадии расчета делается предположение о приближенном виде одноэлектронных функций, а затем эти пробные функции $\varphi_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots, n/2$) подставляют в выражения для кулоновских и обменных интегралов, которые в случае системы с замкнутой оболочкой образуют члены суммы в выражении (5.59б). Этот шаг позволяет построить операторы $\mathcal{F}(1)$ в нулевом приближении и в результате решения системы уравнений (5.59а) вычислить несколько улучшенные одноэлектронные функции $\varphi_i^{(1)}$. Из них выбирают $n/2$ функций, отвечающих $n/2$ низшим собственным значениям, и повторяют вычисления столько раз, чтобы функции $\varphi_i^{(k)}$, вычисленные на k -м шаге итерационной процедуры, отличались от функций $\varphi_i^{(k-1)}$ достаточно мало, причем критерий сходимости выбирают в соответствии с необходимой точностью расчета. Функции $\varphi_i^{(k)}$, удовлетворяющие выбранному критерию точности, рассматриваются как решение задачи.

Такой способ решения уравнений Хартри — Фока послужил причиной того, что его называют *методом самосогласованного поля* (ССП), а иногда просто методом Хартри — Фока (ХФ).

При помощи табл. 5.2 и соотношений (5.33) и (5.34) можно вычислить полную энергию системы в рамках приближения СПП (для систем с замкнутыми оболочками):

$$\begin{aligned}
 E &= \int \Delta_0 \mathcal{H} \Delta_0 d\tau = \\
 &= \sum_{i=1}^n \langle \lambda_i | \mathcal{H} | \lambda_i \rangle + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n [\langle \lambda_i \lambda_j | g | \lambda_i \lambda_j \rangle - \langle \lambda_i \lambda_j | g | \lambda_j \lambda_i \rangle] = \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle + \sum_{i < j}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [4 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - 2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle] + \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{n/2} \langle \varphi_i \varphi_i | g | \varphi_i \varphi_i \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle + \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle]. \quad (5.60)
 \end{aligned}$$

Поскольку из уравнения (5.59) следует, что

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle], \quad (5.61)$$

можно преобразовать (5.60) к виду

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle]. \quad (5.62)$$

Таким образом, в методе ХФ для ε_i не выполняется соотношение (5.40б), полученное для модели независимых частиц и основанное на предположении (5.35). Это обусловлено тем, что, согласно физическому смыслу модели ХФ, выраженному уравнением (5.59) [или (5.58)], движение каждого электрона происходит в поле всех остальных электронов и, следовательно, ε_i — энергия i -го электрона в поле всех остальных электронов. Сумма

величин ε_i для всех электронов $2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i$ (обратите внимание, что

каждая орбиталь φ_i занята двумя электронами, один из которых находится в спиновом состоянии α , а другой — в состоянии β), включает межэлектронное взаимодействие дважды, что необходимо принимать во внимание при выводе выражения (5.62) для полной энергии системы.

5.6. Метод молекулярных орбиталей в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО)

В связи с определением оптимальных одноэлектронных функций, рассмотренным в предыдущем разделе, возникает вопрос, как выбрать аналитическую форму этих функций, чтобы вариационная процедура удовлетворяла требованиям, налагаемым на точность расчета, и при этом была сравнительно легко выполнимой в математическом отношении.

При рассмотрении атомов с учетом сферической симметрии одноэлектронных потенциалов разумно использовать в качестве вариационных функций различные модификации функций, которые являются решением задачи для атома водорода; такие функции удобны для вариационной процедуры.

Одночастичные потенциалы в молекулах не обладают сферической симметрией, и поэтому сразу трудно определить, какой вид должны иметь одноэлектронные функции. Можно искать функции φ_i в виде разложения по полной системе функций, например по всевозможным атомным функциям, локализованным на одном атоме, который принадлежит рассматриваемой молекуле. Однако такой подход связан с математическими трудностями.

Вообще говоря, можно предположить, что молекулярная орбиталь φ должна соответствовать типу молекулы и что электрон должен «ощущать» влияние потенциала атомного ядра преимущественно вблизи этого ядра. Такому условию удовлетворяют одноэлектронные функции — *молекулярные орбитали* — вида

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (5.63)$$

где χ_{μ} — атомные орбитали, локализованные на атомах данной молекулы. Теоретическое обоснование такого предположения связано с трудностями, и, кроме того, заранее не известны число и вид функций, которые надо использовать. Однако в каждом случае можно утверждать, что этот подход позволяет учесть тип атомов, образующих молекулу. На основании имеющегося опыта можно предположить, что при описании химической связи в молекулах основную роль играют атомные орбитали, при помощи которых в атомах описываются свойства наименее связанных электронов, — так называемые валентные орбитали.

Оптимизация коэффициентов разложения в выражении (5.63) приводит к линейной вариационной задаче, решение которой описывается уравнениями (4.141) и (4.142). Разумеется, необходимо указать, что оптимизация одноэлектронных энергий $E_i =$

$= \langle \varphi_i | \mathcal{H}' | \varphi_i \rangle$ с учетом соотношений (5.40б) ведет и к минимизации полной энергии системы E . Если одноэлектронный гамильтониан определить выражениями (5.35), (5.36) и (5.41), то придется искать коэффициенты разложения (5.63) путем решения системы однородных уравнений с неизвестными $c_{\nu i}$:

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} [\langle \chi_{\mu} | \mathcal{H}' | \chi_{\nu} \rangle - E_i \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle] = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots), \quad (5.64)$$

где E_i — один из корней секулярного уравнения [см. (4.142)]

$$|\langle \chi_{\mu} | \mathcal{H}' | \chi_{\nu} \rangle - E \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle| = 0 \quad (5.65)$$

и где использованы уже известные нам обозначения

$$\int \chi_{\mu}^*(1) \mathcal{H}'(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 = \langle \chi_{\mu} | \mathcal{H}' | \chi_{\nu} \rangle, \quad (5.66a)$$

$$\int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (5.66b)$$

Аналогично в рамках хартри-фоковской схемы определение оптимальных линейных комбинаций атомных орбиталей типа (5.63) приводит к уравнениям, формально подобным уравнениям (5.64) и (5.65), с тем только отличием, что вместо \mathcal{H}' и E_i используются хартри-фоковский оператор \mathcal{F} и собственные значения ε_i . Необходимо отметить, что уравнения Хартри — Фока в приближении ЛКАО иногда называют уравнениями Рутана [8]. Принципиальное отличие между ними и уравнениями типа (5.64) связано опять-таки с уже известными нам обстоятельствами. Дело в том, что система уравнений

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} [\langle \chi_{\mu} | \mathcal{F} | \chi_{\nu} \rangle - \varepsilon_i \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle] = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots) \quad (5.67)$$

нелинейна относительно коэффициентов $c_{\mu i}$, поскольку они входят и в операторы \mathcal{F} [см. (5.59)]. Поэтому в отношении численного решения уравнений (5.67) справедливо все то, что было сказано выше об уравнениях Хартри — Фока в конце предыдущего раздела. Остается добавить, что при описании систем с незамкнутой оболочкой используется аналогичный подход, однако их рассмотрение оказывается более сложным.

Список литературы

1. Давыдов А. С., Квантовая механика, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1963.
2. Kolos W., Advan. Quantum Chem., 5, 99 (1970).
3. Wolniewicz L., J. Chem. Phys., 45, 515 (1966).
4. Löwdin P. O., Phys. Rev., 97, 1474 (1955).
5. Slater J. C., Phys. Rev., 38, 1109 (1931).
6. Lefebvre R., Cahiers Phys. (Paris), 13, 369 (1959).
7. Mayer I., Acta Phys. Hung., 30, 373 (1971).
8. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).

6. Симметрия в квантовой химии

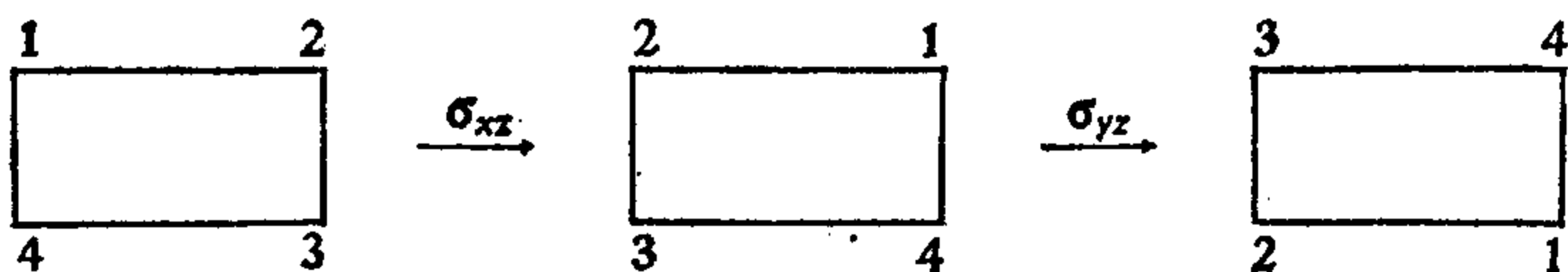
6.1. Вступительные замечания

Плоские и пространственные предметы иногда обладают свойствами, которые принято называть геометрической правильностью или симметрией. Для уточнения этих свойств вводится понятие об *операциях симметрии*, применение которых переводит исходный предмет в физически тождественный ему предмет; при этом его отдельные точки не обязательно должны возвращаться в исходное положение. Операцией симметрии может быть

- вращение вокруг оси ξ на угол φ , обозначается $\mathcal{R}(\xi, \varphi)$;
- зеркальное отражение в плоскости $\xi\eta$, обозначается $\sigma_{\xi\eta}$;
- инверсия относительно точки (центра симметрии); обозначается i .

Существуют различные комбинации этих операций. К числу операций симметрии следует также отнести такую, при которой предмет «остаётся в покое»; эту операцию называют *тождественным преобразованием* и обозначают \mathcal{E} .

В табл. 6.1 указаны все операции симметрии прямоугольника, вершины углов которого обозначены цифрами. Операции симметрии обозначены в соответствии с введенными выше символами, причем, например, $\mathcal{R}(z, \pi)$ — вращение на 180° относительно исходного положения вокруг оси z , а σ_{yz} — отражение в плоскости yz . Очевидно, две последовательно выполненные операции симметрии дают еще одну операцию симметрии данного предмета — таким образом, в переносном смысле можно говорить об их «умножении» и, следовательно, о «произведении» операций. Например, если провести последовательно операции σ_{xz} ($\equiv A$) и σ_{yz} ($\equiv B$), получим:



Этот результат соответствует последнему из рисунков, приведенных в табл. 6.1, причем его можно было бы получить из исходного предмета при одной операции $\mathcal{R}(z, \pi)$ ($\equiv C$). Поэтому

можно записать следующее соотношение:

$$C = BA; \tag{6.1}$$

первая из проведенных операций записывается в произведении всегда справа. Это условие чрезвычайно важно, поскольку последовательность выполнения отдельных операций может, вообще говоря, влиять на окончательный результат. Ниже мы увидим, что для каждой операции симметрии существует обратная ей операция, которая переводит предмет в исходное положение. Это означает, что произведение таких операций эквивалентно тождественному преобразованию. Возможен и такой случай, когда определенная операция оказывается одновременно и обратной по отношению к самой себе. Результаты попарного умножения всех четырех операций из табл. 6.1 можно выразить

Таблица 6.1

Операции симметрии прямоугольника

Исходный предмет	Операция симметрии	Обозначения	Преобразованный предмет	Другие операции группы D_{2h} , дающие такой же преобразованный предмет
	\mathcal{E}	E		$\sigma_{xy}; (\sigma_h)$
	σ_{xz}	A		$\mathcal{R}(x, \pi); (\mathcal{C}'_2)$
	σ_{yz}	B		$\mathcal{R}(y, \pi); (\mathcal{C}''_2)$
	$\mathcal{R}(z, \pi)$	C		$i; (\mathcal{C}_2)$

Таблица 6.2

Правила умножения операций симметрии прямоугольника

		Второй сомножитель*			
		<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Первый сомножитель	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>B</i>
	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>E</i>

в табличной форме (табл. 6.2). С помощью такой схемы нетрудно убедиться, что операции симметрии прямоугольника образуют множество элементов E, A, B, C , которое обладает следующими свойствами:

а. В этом множестве определена операция «умножения», в соответствии с которой каждой расположенной в определенной последовательности паре элементов X, Y отвечает элемент Z из этого же множества:

$$XY = Z. \quad (6.2)$$

б. Для произведения трех элементов выполняется правило ассоциативности:

$$(XY)Z = X(YZ). \quad (6.3)$$

в. Множество включает единичный элемент E , обладающий таким свойством, что для любого элемента X множества выполняется условие

$$EX = XE = X. \quad (6.4)$$

г. Каждому элементу X отвечает такой элемент Y данного множества, что для них справедливо соотношение

$$XY = E. \quad (6.5)$$

Символом Y обозначается так называемый обратный элемент по отношению к элементу X , причем для них выполняется ус-

ловие

$$XY = YX = E. \quad (6.6)$$

Множество элементов (различных типов), удовлетворяющее четырем указанным требованиям, называют *группой*, а полное число всех элементов группы — ее *порядком*. Показав, что операции симметрии определенного предмета удовлетворяют четырем указанным аксиомам, т. е. что они образуют так называемую группу симметрии, мы получаем возможность перенести рассмотрение симметрии в хорошо исследованную область математики — теорию групп, которую и будем использовать в дальнейшем. Следует еще указать, что операции, при которых одна точка предмета (например, центр прямоугольника) остается неподвижной, образуют *точечную группу* симметрии.

6.2. Преобразования симметрии гамильтониана

Операции, перечисленные в пунктах а — в разд. 6.1 и ведущие к изменению положения предмета, можно реализовать двумя физически эквивалентными способами: перемещением предмета при фиксированной системе координат либо изменением системы координат при неизменном положении предмета. Поскольку дальнейшее обсуждение связано с исследованием влияния этих операций на функции и операторы, зависящие от пространственных координат, имеет смысл ввести однозначное определение преобразования декартовых координат.

Предположим, что прямоугольная система декартовых координат жестко связана с исследуемым предметом таким образом, что все оси вращения проходят через начало координат. Если повернуть предмет, то можно говорить об исходном и результирующем положениях системы координат, и эти два положения определяют две системы координат. Тогда можно приписать одной и той же точке пространства прямоугольные координаты x, y, z относительно исходной системы либо координаты x', y', z' относительно новой системы координат. Соотношение между «штрихованными» и «нештрихованными» координатами данной точки выражается ортогональным преобразованием [см. (4.111) и (4.124)]:

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}. \quad (6.7)$$

Матричные элементы a_{ij} соответствуют матрице преобразования \mathbf{a} . Равенство (6.7) представляет собой сокращенную запись

трех равенств, первое из которых имеет вид

$$x = a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z'.$$

На рис. 6.1 показана матрица преобразования, соответствующая повороту предмета вокруг оси z на угол α . Для вычисления

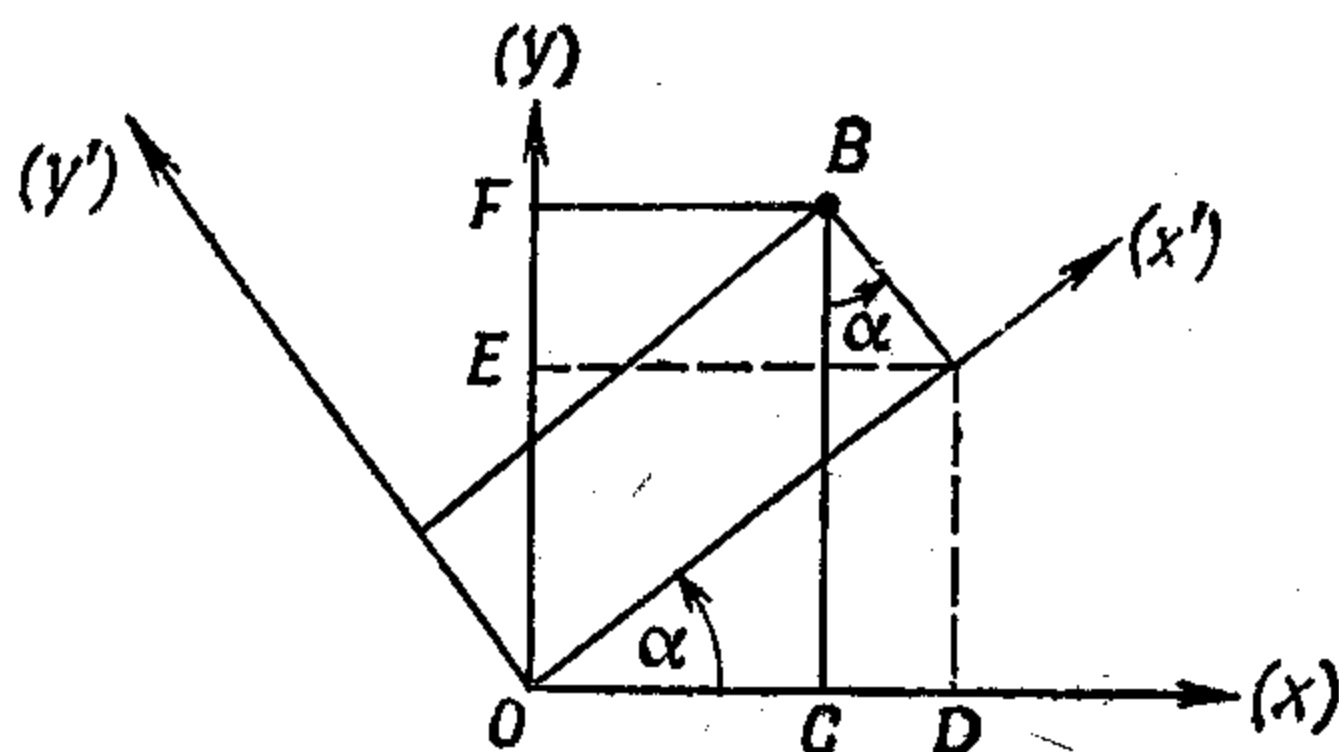


Рис. 6.1. Преобразование координат при повороте декартовой системы координат вокруг оси z на угол α .

координат точки B в штрихованной и нештрихованной системах необходимо принять во внимание, что

$$x = \overline{OD} - \overline{CD} = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha, \quad (6.8a)$$

$$y = \overline{OE} + \overline{EF} = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha, \quad (6.8b)$$

$$z = z'; \quad (6.8b)$$

следовательно, соответствующая матрица преобразования a имеет вид

$$a_1 = \begin{vmatrix} \cos \alpha, & -\sin \alpha, & 0 \\ \sin \alpha, & \cos \alpha, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \end{vmatrix}. \quad (6.9)$$

Самый простой вид имеют матрицы преобразования, отвечающие операции отражения в плоскостях, образуемых осями системы координат, или операции инверсии в начале системы координат. Например, отражение в плоскости zy приводит к такой матрице a :

$$a_2 = \begin{vmatrix} -1, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \end{vmatrix}. \quad (6.10)$$

Операции инверсии в начале системы координат соответствует матрица вида

$$a_3 = \begin{vmatrix} -1, & 0, & 0 \\ 0, & -1, & 0 \\ 0, & 0, & -1 \end{vmatrix}. \quad (6.11)$$

Для ортогональной матрицы несложно построить обратную матрицу, которая в данном случае тождественна транспониро-

ванной [см. (4.111)]; не составляет также труда выразить штрихованные координаты как линейные комбинации нештрихованных координат:

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \mathbf{a}^T \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}. \quad (6.12)$$

Например, для координаты x' имеем

$$x' = a_{11}x + a_{21}y + a_{31}z.$$

Операцию определенного преобразования функции общего вида f или оператора общего вида \mathcal{O} проще всего выразить в операторной форме. Пусть \mathcal{T} — оператор, который отвечает операции вращения \mathcal{R} , операции отражения σ , либо операции инверсии i . Тогда операция $\mathcal{T}f(x, y, z)$ или $\mathcal{T}\mathcal{O}(x, y, z)$ означает, что в соответствующих выражениях необходимо выполнить замену координат согласно соотношению (6.7), где матрица \mathbf{a} выражает преобразование координат в результате соответствующей операции. Таким образом, получаем

$$\mathcal{T}f(x, y, z) = f(x', y', z'), \quad (6.13a)$$

$$\mathcal{T}\mathcal{O}(x, y, z)\varphi = \mathcal{O}(x', y', z')\mathcal{T}\varphi, \quad (6.13b)$$

где φ — произвольная функция (см. разд. 4.1). Функция $f(x', y', z')$, вообще говоря, может иметь другую аналитическую форму, нежели исходная функция $f(x, y, z)$. Если же в результате преобразования аналитическая форма функции сохраняется, мы имеем дело с преобразованием симметрии функции $f(x, y, z)$. Такие же соображения, очевидно, справедливы и в отношении равенства (6.13б): если оператор \mathcal{O} остается инвариантным к проведенному преобразованию, другими словами, если выполняется соотношение $\mathcal{O}(x, y, z) \equiv \mathcal{O}(x', y', z')$, из (6.13б) имеем

$$\mathcal{T}\mathcal{O} = \mathcal{O}\mathcal{T}. \quad (6.14)$$

Следовательно, если оператор \mathcal{T} обладает всеми свойствами симметрии оператора \mathcal{O} , оба оператора проявляют свойство коммутативности.

В качестве примера исследования преобразований симметрии операторов рассмотрим свойства гамильтониана, отвечающего электрону, который движется в электростатическом поле четырех протонов, помещенных в вершинах углов прямоугольника; ориентация прямоугольника по отношению к системе координат определяется рисунком в первом столбце табл. 6.1. Гамильтониан для указанной системы можно записать следующим об-

разом:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \sum_{I=1}^4 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_I|}, \quad (6.15)$$

где $r \equiv (x, y, z)$ — радиус-вектор исследуемого электрона, а сумма отвечает его электростатическому взаимодействию с четырьмя протонами, положение которых определяется вектором R_I . Прежде всего выясним, как ведет себя оператор Лапласа при операции вращения, например при вращении вокруг оси z . Согласно элементарным правилам дифференцирования, имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(z, \alpha) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} &= \\ &= \left\{ \left[\left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left[\left(\frac{\partial y'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial y'}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left[\frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial y'}{\partial x} + \frac{\partial x'}{\partial y} \frac{\partial y'}{\partial y} \right] \frac{\partial^2}{\partial x' \partial y'} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right\} \mathcal{R}(z, \alpha), \quad (6.16) \end{aligned}$$

где предполагается, что зависимость штрихованных координат от нештрихованных известна и имеет вид (6.12); для вращения вокруг оси z на угол α получим выражения

$$x' = \cos \alpha \cdot x + \sin \alpha \cdot y, \quad (6.17a)$$

$$y' = -\sin \alpha \cdot x + \cos \alpha \cdot y, \quad (6.17b)$$

при помощи которых можно провести дифференцирование. Нетрудно видеть, что

$$\Delta(x, y, z) = \Delta(x', y', z'), \quad (6.18)$$

т. е. оператор Лапласа инвариантен к вращению вокруг оси z ; более того, можно доказать, что этот оператор инвариантен к вращению вокруг любой оси, проходящей через начало координат.

Если учесть трансформационные соотношения и для остальных операций симметрии прямоугольника, приведенных в табл. 6.1 [см. (6.10)], становится понятным, что оператор Δ инвариантен ко всем операциям симметрии прямоугольника, и тогда нам остается рассмотреть второй член гамильтониана (6.15). Прежде всего выразим потенциал в произвольной точке пространства (x, y, z) , обусловленный четырьмя протонами. Очевидно, что любое изменение положения протонов, выраженное преобразованиями из табл. 6.1, не изменяет этот потенциал, а поэтому для потенциальной энергии взаимодействия электрона

и протонов выполняется соотношение

$$\sum_{I=1}^4 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} = \sum_{I=1}^4 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{R}'_I|}, \quad (6.19)$$

где $\mathbf{r}' \equiv (x', y', z')$ — радиус-вектор электрона, а \mathbf{R}'_I — радиус-вектор ядра I после преобразования симметрии.

В общем можно сказать, что гамильтониан (6.15) инвариантен ко всем операциям симметрии прямоугольника (см. табл. 6.1):

$$\mathcal{H}(x, y, z) = \mathcal{H}(x', y', z'). \quad (6.20)$$

В соответствии с этим результатом дадим наиболее общее определение *преобразования симметрии гамильтониана* как такого линейного преобразования координат, которое оставляет гамильтониан неизменным в смысле соотношения (6.20).

Предшествующее рассмотрение касалось системы с одним электроном, который движется в электростатическом поле симметрично расположенных ядер. Очевидно, подобный подход можно выбрать и для изучения свойств симметрии гамильтониана, отвечающего модели независимых электронов [см. (5.37)], поскольку в этом случае эффективный потенциал V имеет симметрию, сходную с конфигурацией атомных ядер, образующих молекулу. Полный квантовохимический гамильтониан содержит, однако, помимо одноэлектронных вкладов, операторы электростатического взаимодействия между электронами:

$$\sum_{i < j} g(i, j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (6.21)$$

Преобразования симметрии не изменяют расстояния между двумя точками, поэтому можно записать

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|. \quad (6.22)$$

Следовательно, сумма (6.21) инвариантна к одновременному ортогональному преобразованию координат всех электронов. Таким образом, и при использовании точного гамильтониана полная симметрия системы определяется расположением атомных ядер, входящих в молекулу. В связи с этим необходимо указать, что во всех существующих подходах к рассмотрению свойств симметрии гамильтониана предполагается оправданным приближение Борна — Оппенгеймера, согласно которому атомные ядра, обуславливающие геометрию молекулы, рассматриваются как ее жесткий остов.

В качестве особого случая рассмотрим электронную систему атома, которая находится в сферически-симметричном поле

ядра. В этом случае мы встречаемся с высшим типом пространственной симметрии, проявляющейся в инвариантности гамильтониана к вращению вокруг любой оси, которая проходит через атомное ядро. В предыдущих рассуждениях такой тип симметрии учитывался тем, что мы классифицировали состояния атомных систем при помощи наблюдаемых значений углового момента. Можно показать, что имеется тесная связь между оператором углового момента и оператором бесконечно малого вращения [1].

Напомним, что угловой момент является одной из постоянных (интегралов) движения. Если сравнить равенство (6.14) (где в качестве оператора общего вида \mathcal{O} выступает гамильтониан системы) с равенством (4.56), можно прийти к выводу, что операторы преобразований симметрии гамильтониана выполняют роль постоянных движения и что их удобно использовать для классификации состояний физической системы. Нетрудно убедиться, что все преобразования симметрии гамильтониана обладают свойствами $a - g$, перечисленными в разд. 6.1 и, следовательно, образуют группу.

6.3. Важнейшие группы симметрии и их обозначения

Отметим, что наряду с группами конечного порядка существуют группы бесконечного порядка. Например, число операций симметрии шара, отвечающих так называемой *полной группе вращений*, или *полной ортогональной группе*, бесконечно.

Если часть элементов группы сама по себе удовлетворяет всем признакам группы, совокупность таких элементов называют *подгруппой* соответствующей группы. С этой точки зрения все группы симметрии, имеющие отношение к симметрии молекул, являются подгруппами полной группы вращений, поскольку операции симметрии каждой молекулы входят в число операций симметрии шара.

Таким образом, свойства симметрии молекулы можно описать, перечислив все ее возможные операции симметрии, при которых молекула с физической точки зрения остается неизменной. Для этого используются простые символы (*обозначения Шёнфлиса*), указывающие важнейшие группы симметрии.

К простейшим точечным группам принадлежат те, которые отвечают операциям вращения вокруг одной оси. Если молекула инвариантна к вращениям вокруг выбранной оси ξ на угол $2\pi/n$, говорят, что она имеет ось вращения n -го порядка; соответствующая группа обозначается C_n . С использованием обозначений, введенных в начале этой главы, в данном случае опе-

ратор вращения можно определить следующим образом:

$$\mathcal{C}_n \equiv \mathcal{R} \left(\xi, \frac{2\pi}{n} \right), \quad (6.23)$$

причем очевидно, что его n -кратное применение ведет к тождественному преобразованию:

$$(\mathcal{C}_n)^n = \mathcal{E}. \quad (6.24)$$

Все целочисленные кратные элементарных вращений, \mathcal{C}_n^k ($k = 1, 2, \dots, n$), также являются элементами группы. Группы, элементы которых обладают свойствами (6.24), называют *циклическими*.

Следующей циклической группой n -го порядка является группа \mathcal{S}_n , которая состоит из различных степеней элемента $\mathcal{S}_n \equiv \sigma_h \mathcal{C}_n$. Этот элемент представляет собой сочетание вращения на угол $2\pi/n$ (\mathcal{C}_n) и последующего отражения (σ_h) в плоскости, перпендикулярной оси вращения; вращения такого типа называют *несобственными*. Группы подобного типа определяются только для четных n .

Последующие группы выводятся из указанных циклических групп путем добавления к ним дополнительных элементов симметрии. Следует проводить различие между *элементами симметрии*, которыми являются, например, разные типы осей вращения, и *операциями симметрии*, например операциями вращения вокруг некоторой оси на соответствующий угол. Ромбические группы имеют, помимо главной оси вращения (так называется ось высшего порядка среди всех остальных осей симметрии, присущих данному предмету), оси второго порядка, перпендикулярные главной оси. Операции вращения вокруг этих осей мы будем отмечать штрихами, например \mathcal{C}'_1 , \mathcal{C}''_2 , а соответствующие элементы симметрии обозначать как \mathcal{C}'_2 и \mathcal{C}''_2 . Следующими элементами симметрии могут быть плоскости зеркального отражения σ с различной ориентацией по отношению к главной оси:

- перпендикулярная ей плоскость (σ_h);
- проходящая через нее плоскость (σ_v);
- проходящая через нее плоскость, которая делит пополам угол между соседними осями второго порядка (σ_d).

Индексы при обозначениях плоскостей симметрии имеют следующее происхождение: если главная ось ориентирована вертикально, плоскость симметрии σ_h ориентирована горизонтально, плоскость σ_v — вертикально, а плоскость σ_d оказывается в определенном смысле диагональной.

Разные типы групп, которые можно образовать описанным выше способом, приведены в табл. 6.3 вместе с примерами молекул, симметрия которых отвечает группам с $n = 2$ из совокуп-

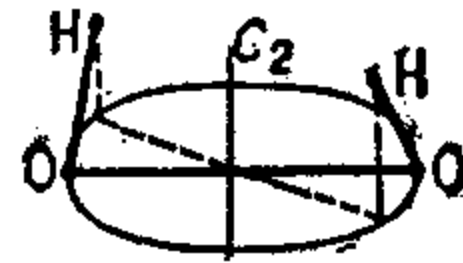
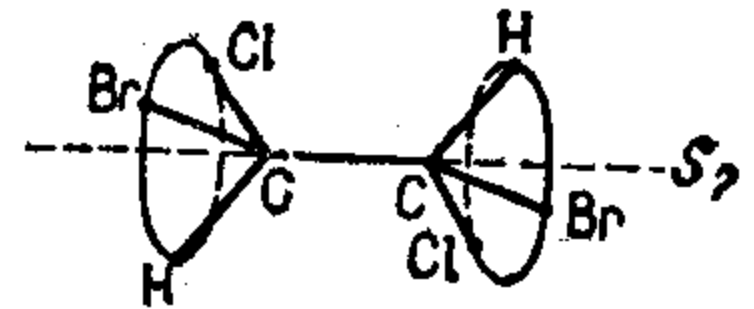
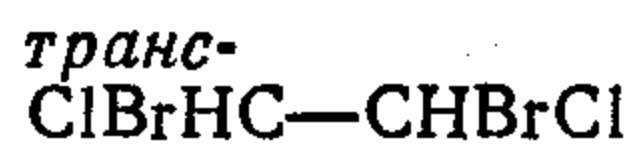
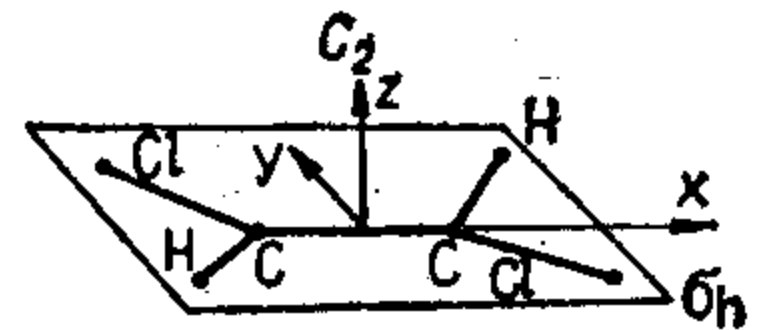
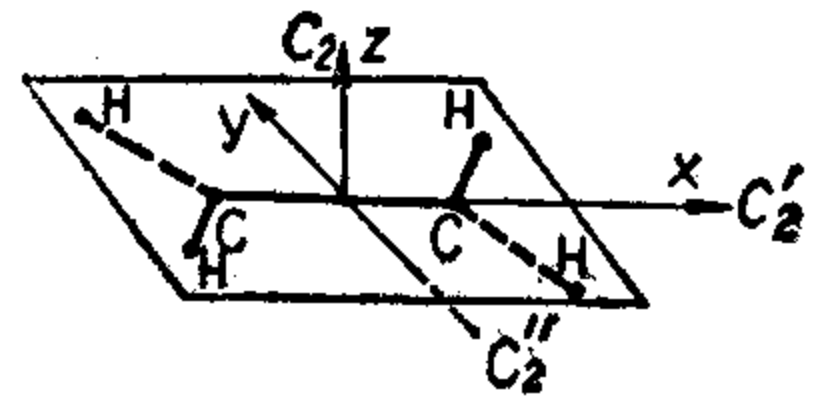
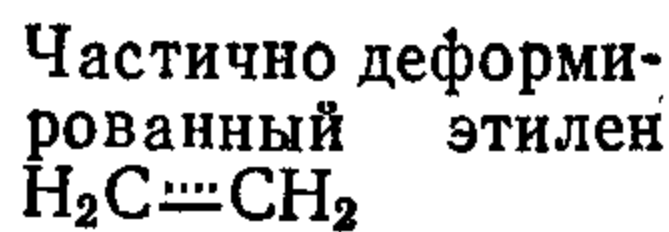
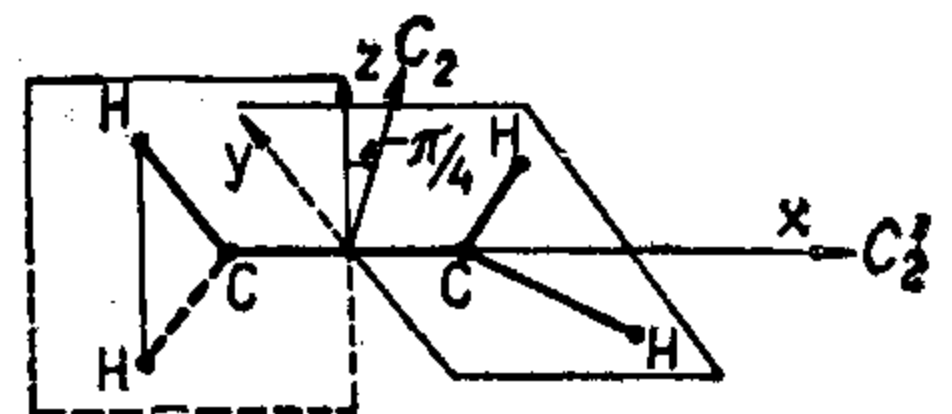
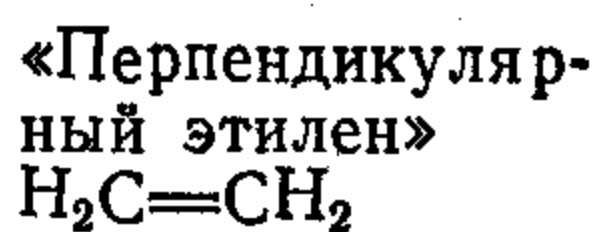
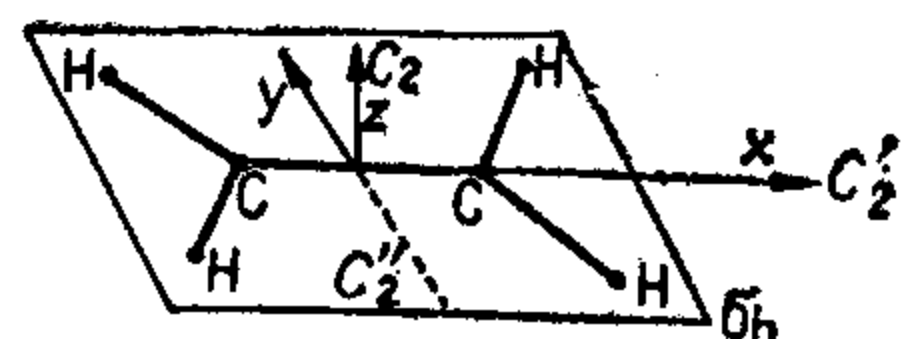
Некоторые точечные группы

Примеры молекул для групп симметрии с $n=2$

Группа Элементы симметрии

молекула

графическое изображение

 C_n Ось вращения n -го порядка S_n Ось несобственного вращения n -го порядка C_{nh} Ось вращения n -го порядка, плоскость σ_h  C_{nv} Ось вращения n -го порядка, n плоскостей σ_v  D_n Ось вращения n -го порядка, n осей второго порядка C'_2, C''_2, \dots  D_{nd} То же, что и в случае группы D_n , плюс n плоскостей σ_d  D_{nh} То же, что и в случае группы D_n , плюс плоскость σ_h 

ности групп симметрии каждого типа, где n — порядок главной оси вращения. В связи с этим необходимо отметить, что возможны симметричные объекты, соответствующие лишь ограниченному числу точечных групп, как это можно установить из общих свойств пространственных групп, подгруппами которых являются точечные группы. Вместе с тем можно рассматривать

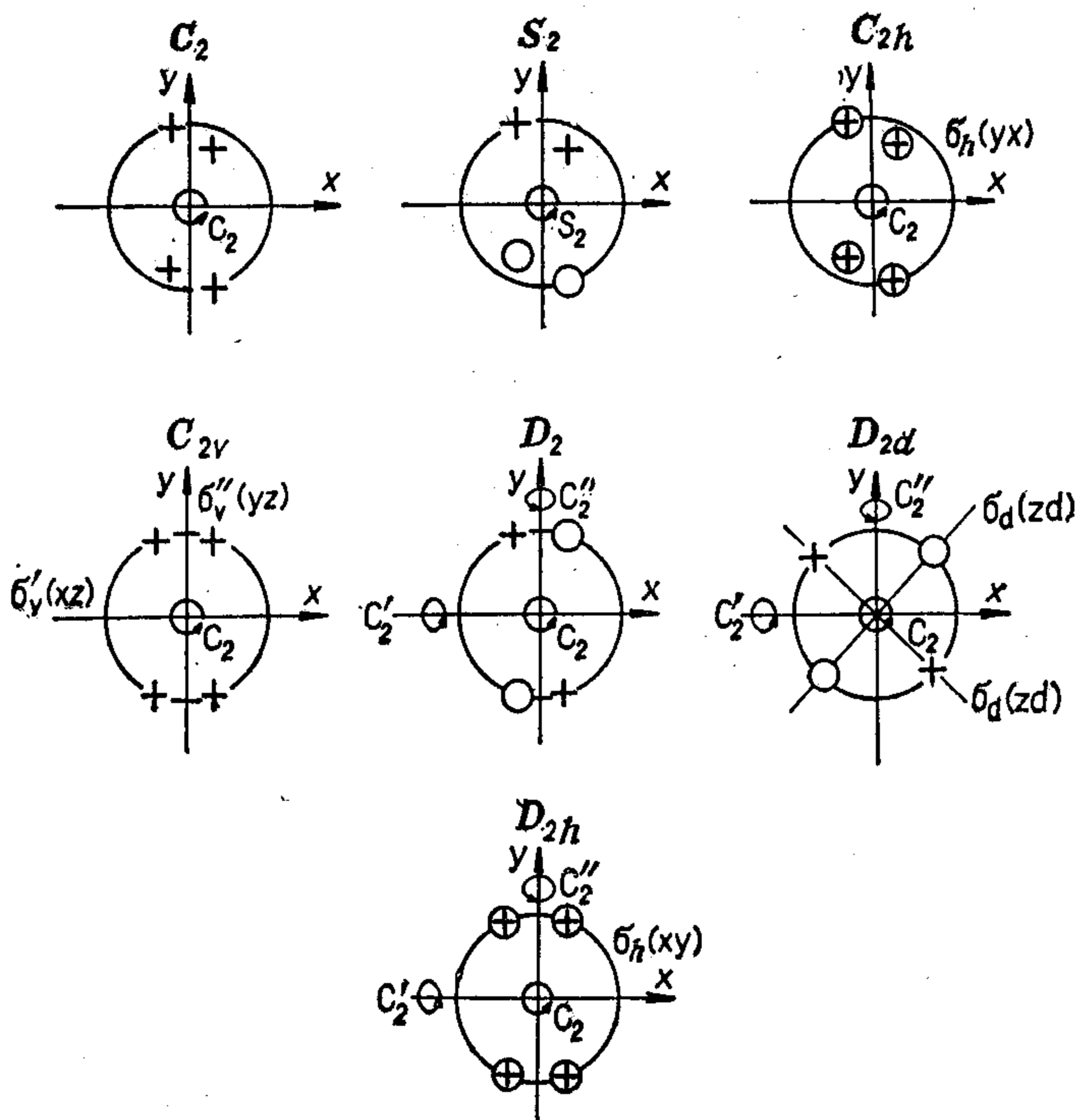


Рис. 6.2. Стереографическая проекция некоторых точечных групп с главной осью второго порядка.

некоторые непрерывные группы, вращательная симметрия которых отвечает, например, двухатомной молекуле, в качестве предельного случая, соответствующего $n \rightarrow \infty$. Так, молекуле CO соответствует группа симметрии $C_{\infty v}$, а молекуле H_2 — группа $D_{\infty h}$, где символ ∞ указывает на наличие оси симметрии «бесконечного порядка».

Графическое изображение молекул в табл. 6.3 дополнено указанием разных элементов симметрии соответствующих групп, которые еще нагляднее изображены на диаграммах рис. 6.2. Такие диаграммы называются *стереографическими проекциями* точечных групп и позволяют быстро и легко обна-

руживать наличие определенных свойств симметрии. При их построении руководствуются условием, согласно которому знак «+» означает точку над плоскостью чертежа, а знак «O» — точку под ним. В некоторых случаях плоскость чертежа совпадает с плоскостью симметрии σ_h ; через центр круга перпендикулярно плоскости σ_h проходит главная ось симметрии. Смысл остальных использованных на диаграммах обозначений понятен из рисунка.

В заключение упомянем еще о двух важных группах симметрии, T_d и O_h , отвечающих тетраэдру и кубу (рис. 6.3). Первая из них содержит 24 операции симметрии ($E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$),

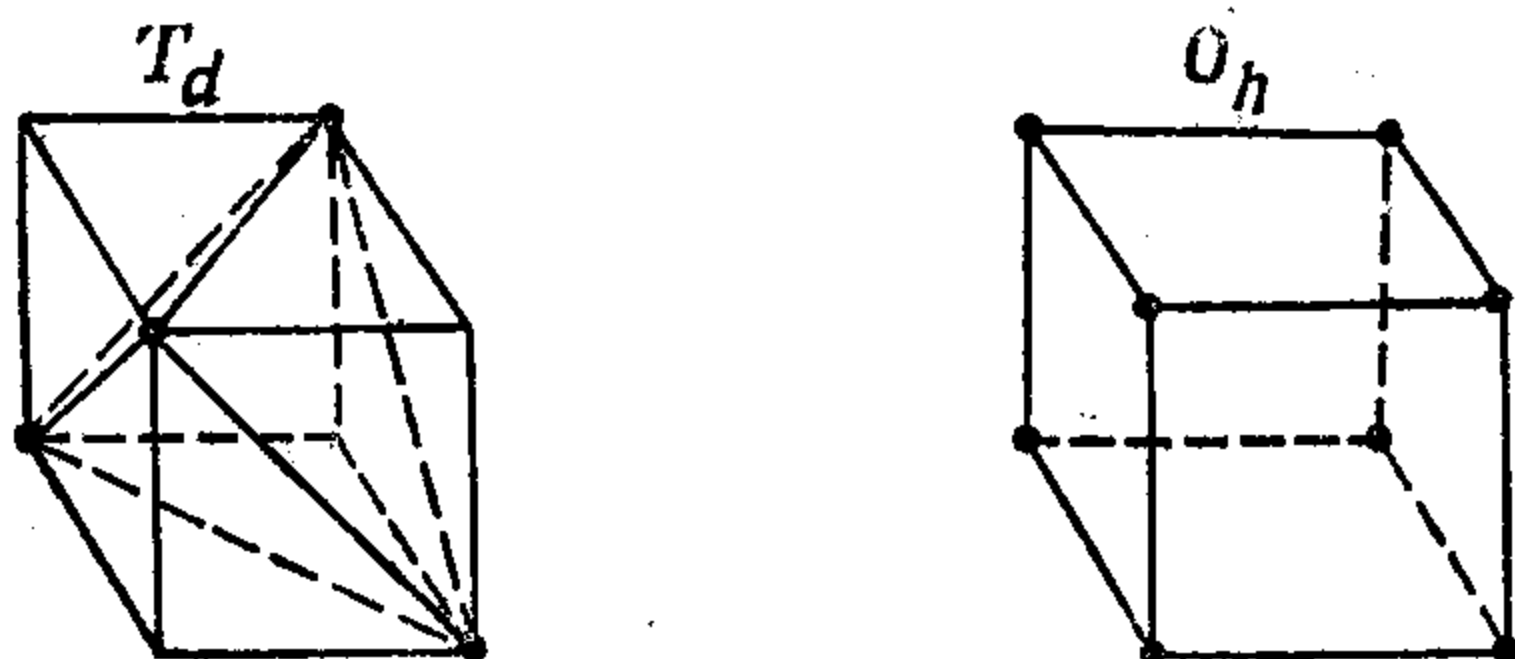


Рис. 6.3. Тетраэдр и куб.

примером может служить молекула метана. Группа O_h включает 48 элементов ($E, 3C_2, 6C_4, 6C_2', 8C_3, i, 3iC_2, 6iC_4, 6iC_2', 8iC_3$) и имеет важное значение в теории неорганических комплексных соединений.

6.4. Матричное представление групп симметрии

Продолжим рассмотрение, начатое в разд. 6.2. Займемся общим уравнением Шрёдингера

$$\mathcal{H}(r) \Psi_1(r) = E \Psi_1(r), \quad (6.25)$$

где через r обозначена зависимость от всех пространственных координат системы. Если на обе части уравнения (6.25) подействовать оператором \mathcal{T} , который является одним из операторов преобразований симметрии гамильтониана, получим соотношение

$$\mathcal{H}(r') \Psi_2(r') = E \Psi_2(r'), \quad (6.26a)$$

в котором использована инвариантность гамильтониана ко всем операциям симметрии данной системы. Функция Ψ_1 , вообще говоря, под действием операции симметрии гамильтониана может изменить свой вид, что отражено изменением ее индекса. Обозначение переменных, разумеется, произвольно, а поэтому можно переписать уравнение (6.26a) в нештрихованных координатах:

$$\mathcal{H}(r) \Psi_2(r) = E \Psi_2(r), \quad (6.26b)$$

откуда видно, что функция $\Psi_2(r)$ также является собственной функцией гамильтониана, причем она соответствует тому же собственному значению, что и функция $\Psi_1(r)$. Это позволяет использовать совокупность всех преобразований симметрии гамильтониана для определения разных собственных функций, соответствующих одному энергетическому уровню. Такой прием дает возможность выяснить степень вырождения энергетического уровня, которую можно определить как число линейно независимых функций Ψ_i .

Если энергетический уровень E имеет m -кратное вырождение, функции Ψ_i ($i = 1, 2, \dots, m$) можно принять за набор ортонормированных функций. Результат действия оператора \mathcal{T} на одну из функций Ψ_i обязательно должен выражаться в виде линейной комбинации функций данного набора:

$$\mathcal{T}\Psi_i = \sum_{j=1}^m A_{ji}^{(T)}\Psi_j \quad (6.27)$$

причем $\|A_{ji}^{(T)}\| = \mathbf{A}^{(T)}$ — матрица, элементы которой являются членами линейного разложения (6.27). Ортонормированность функций, записываемая при помощи введенных в разд. 5.4 обозначений как

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, m),$$

приводит к тому, что

$$\mathcal{T} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m (A_{ki}^{(T)})^* A_{lj}^{(T)} \delta_{kl} = \sum_{k=1}^m (A_{ki}^{(T)})^* A_{kj}^{(T)} = \delta_{ij}, \quad (6.28)$$

т. е. $\mathbf{A}^{(T)}$ — унитарная матрица [см. (4.110)]. При выводе соотношения (6.28) использовано то обстоятельство, что выражение $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$ представляет собой число и, следовательно, не изменяется под действием преобразования \mathcal{T} (оператор, не изменяющий величины скалярного произведения, называется унитарным, и ему соответствует унитарная матрица).

Разложение (6.27) удобнее записать с использованием матричного представления (см. разд. 4.5):

$$\mathcal{T}\Psi = \Psi\mathbf{A}^{(T)}, \quad (6.29)$$

где Ψ следует понимать как строчную матрицу

$$\Psi = \|\Psi_1\Psi_2, \dots, \Psi_m\|. \quad (6.30)$$

Такое обозначение позволяет легко установить, как проявляется последовательное действие двух операторов \mathcal{T} и \mathcal{U} , являющихся преобразованиями симметрии гамильтониана, на совокупность функций Ψ_i , соответствующих вырожденному энергетическому

уровню. Из (6.29) следует, что

$$\mathcal{W}\Psi = \mathcal{Y}\mathcal{T}\Psi = \mathcal{Y}\Psi\mathbf{A}^{(T)} = \Psi\mathbf{A}^{(V)}\mathbf{A}^{(T)} = \Psi\mathbf{A}^{(VT)} = \Psi\mathbf{A}^{(W)}, \quad (6.31a)$$

откуда имеем

$$\mathbf{A}^{(W)} = \mathbf{A}^{(VT)} = \mathbf{A}^{(V)}\mathbf{A}^{(T)}; \quad (6.31b)$$

здесь введено обозначение новой операции

$$\mathcal{W} = \mathcal{Y}\mathcal{T}, \quad (6.32)$$

которая в соответствии с определением группы также входит в число преобразований симметрии гамильтониана. Следует напомнить, что операции тождественного преобразования отвечает единичная матрица, $\mathbf{A}^{(E)} = \mathbf{I}$.

Равенства (6.31) и (6.32) означают, что возможна замена исходной группы преобразований симметрии \mathcal{T} , \mathcal{Y} , ... набором унитарных матриц $\mathbf{A}^{(T)}$, $\mathbf{A}^{(V)}$, ..., которые также образуют группу в смысле определения из разд. 6.1, если вместо группового умножения ввести операции матричного умножения. О наборе матриц, удовлетворяющих равенствам (6.31) и (6.32), говорят, что они образуют m -мерное *матричное представление* исходной группы операций симметрии, а набор функций Ψ_i ($i = 1, 2, \dots, m$) называют базисом этого представления.

Этот важный вывод позволяет обозначать каждый энергетический уровень и соответствующие ему собственные функции указанием связанного с ним представления. Указание представления дает информацию о свойствах симметрии собственных функций, которые необходимо знать, например, при установлении правил отбора для матричных элементов разнообразных типов, как это будет показано в дальнейшем изложении.

Мы не обращаем сейчас внимания на то, каким способом вводится понятие «представление», и ограничиваемся лишь констатацией того факта, что нам известно матричное представление конкретной группы операций симметрии $\mathbf{A}^{(T)}$, $\mathbf{A}^{(V)}$, $\mathbf{A}^{(W)}$, Тем самым мы хотим подчеркнуть, что введенным понятиям в настоящий момент не приписывается никакого физического смысла, как это было, например, сделано при описании вырожденных энергетических уровней при помощи определенных представлений. Предположим далее, что известен и набор функций ψ_i ($i = 1, 2, \dots, m$), образующих базис такого представления; это дает нам гарантию того, что действие операции симметрии на любую из указанных функций приводит к появлению новой функции, «остающейся» в пространстве функций ψ_i . Для некоторых целей может понадобиться перейти от набора функций ψ_i к иному набору ортонормированных функций φ_i ($i = 1, 2, \dots, m$), что осуществляется путем преобразования

$$\psi = \varphi\mathbf{U}, \quad (6.33)$$

где U — унитарная матрица [см. (4.124)]. Новый базис функций φ_i физически полностью эквивалентен исходному базису функций ψ_i . Подстановка (6.33) в (6.29) дает

$$\mathcal{T}\psi = \mathcal{T}\varphi U = \varphi U A^{(T)}, \quad (6.34a)$$

а после умножения справа на матрицу U^{-1} получаем

$$\mathcal{T}\varphi = \varphi U A^{(T)} U^{-1}. \quad (6.34b)$$

Соотношение (6.34b) позволяет ввести матрицу

$$B^{(T)} = U A^{(T)} U^{-1}, \quad (6.35a)$$

которая определяет трансформационные свойства нового базиса функций φ_i ($i = 1, 2, \dots$), учитывающие рассматриваемые операции симметрии. Преобразование, обратное (6.35a):

$$A^{(T)} = U^{-1} B^{(T)} U, \quad (6.35b)$$

позволяет провести подстановку в (6.31b)

$$U^{-1} B^{(V)} U U^{-1} B^{(T)} U = U^{-1} B^{(W)} U, \quad (6.36a)$$

откуда следует, что

$$B^{(V)} B^{(T)} = B^{(W)}. \quad (6.36b)$$

Тем самым мы убеждаемся, что матрицы $B^{(T)}$, $B^{(V)}$, $B^{(W)}$, ... также образуют представление рассматриваемой группы операций симметрии. *Представления*, взаимосвязь между которыми имеет вид (6.35), называют *эквивалентными*.

Рассмотрим теперь матрицу

$$B = \begin{vmatrix} B_1 & & & 0 \\ & B_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & B_k \end{vmatrix}. \quad (6.37)$$

Ненулевые элементы у этой матрицы имеются лишь в субматрицах B_1, B_2, \dots , расположенных вдоль главной диагонали. Такие матрицы мы будем называть *блочными*.

При переходе от одного представления к другому при помощи соотношения эквивалентности (6.35a) новое матричное представление может оказаться таким, что все матрицы $B^{(K)}$ ($K = T, V, W, \dots$) распадаются на блочные матрицы одного типа (так что одинаково расположенные субматрицы имеют одинаковую размерность). Нетрудно убедиться, что для матричного произведения подобных блочных матриц выполняется следующее соотно-

шение:

$$\mathbf{B}^{(V)}\mathbf{B}^{(T)} = \left\| \begin{array}{ccc} \mathbf{B}_1^{(V)}, & & 0 \\ & \mathbf{B}_2^{(V)}, & \\ & & \ddots \\ 0, & & \mathbf{B}_k^{(V)} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{ccc} \mathbf{B}_1^{(T)}, & & 0 \\ & \mathbf{B}_2^{(T)}, & \\ & & \ddots \\ 0 & & \mathbf{B}_k^{(T)} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} \mathbf{B}_1^{(W)}, & & 0 \\ & \mathbf{B}_2^{(W)}, & \\ & & \ddots \\ 0, & & \mathbf{B}_k^{(W)} \end{array} \right\| = \mathbf{B}^{(W)}, \quad (6.38)$$

где

$$\mathbf{B}_i^{(W)} = \mathbf{B}_i^{(V)}\mathbf{B}_i^{(T)} \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (6.39)$$

Это означает, что субматрицы $\mathbf{B}_i^{(T)}$, $\mathbf{B}_i^{(V)}$, $\mathbf{B}_i^{(W)}$, ... также образуют матричное представление соответствующей группы и это представление имеет меньшую размерность, чем исходное.

Интерпретируя возникшую ситуацию с привлечением базисных функций, мы приходим к выводу, что новый набор функций φ_i можно разбить на совокупности функций; число функций в каждой из них отвечает размерности соответствующей субматрицы. Каждая функция, принадлежащая определенной совокупности, преобразуется под действием операций симметрии данной группы лишь в другие функции этой же совокупности. Если обозначить исходное m -мерное представление символом Γ , можно сказать, что мы осуществили его *разложение (приведение)* на составляющие $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_k$. Формально это может рассматриваться как преобразование исходного представления Γ в *прямую сумму*

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + \Gamma_k, \quad (6.40)$$

причем нельзя исключить возможность, что в таком разложении одно и то же представление встретится неоднократно, например

$$\Gamma = k_1\Gamma_1 + k_2\Gamma_2 + \dots \quad (6.41)$$

Сумма размерностей составляющих представлений должна быть точно равна размерности исходного представления Γ .

Матричное представление, для которого существует такое преобразование подобия [т. е. преобразование типа (6.35)], которым оно приводится к блок-диагональному виду [см. (6.38)], называют *приводимым*, а матричное представление, которое не удается привести к блок-диагональному виду, — *неприводимым*. Как мы убедимся позднее, понятие приводимости представления

имеет ключевое значение при использовании теории групп в квантовой механике. В качестве примера приведем следующий вывод, который иногда рассматривается как аксиома.

Теорема 6.1. Собственные функции гамильтониана, соответствующие одному и тому же уровню энергии, образуют базис одного из неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана (это верно для случая, когда в системе исключено случайное вырождение *).

Подобно тому как мы ввели понятие эквивалентности в виде соотношения между двумя представлениями, вводится и соотношение эквивалентности между элементами одной группы. Два элемента X и Y данной группы являются эквивалентными (сопряженными), если в группе имеется такой элемент Z , что выполняется соотношение

$$X = Z^{-1}YZ. \quad (6.42)$$

Все эквивалентные элементы данной группы образуют класс эквивалентных элементов. Как правило, группа состоит из нескольких классов. Если элементами группы являются операции симметрии, то из аналогии со смыслом равенств (6.33) и (6.35а) можно заключить, что в (6.42) X означает операцию, которая возникает из операции Y при преобразовании подобия, осуществляемом с помощью операции симметрии Z . Это позволяет рассматривать эквивалентные операции X и Y как идентичные, однако отнесенные к различным системам координат, в которых осуществляется операция. В качестве примера распределения элементов группы по классам укажем на запись операций симметрии групп T_d и O_h , приведенную в конце разд. 6.3 (стр. 122), из которой видно, что группа T_d состоит из пяти, а группа O_h — из десяти классов эквивалентных элементов.

Число неэквивалентных неприводимых представлений N_{ir} конечной группы тесно связано с числом N_c классов группы, а именно можно показать [2], что

$$N_{ir} = N_c. \quad (6.43)$$

Наше дальнейшее рассмотрение будет основываться на определенном соотношении между матричными элементами $\{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\nu}$ неприводимых представлений. В выражении (6.44) $\{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\nu}$ — матричный элемент i -го неприводимого представления, который расположен на пересечении μ -й строки и ν -го столбца матрицы $\mathbf{B}_i^{(T)}$, отвечающей операции симметрии \mathcal{T} группы симметрии G .

*) О случайном вырождении говорят тогда, когда несколько различных собственных функций соответствует одному и тому же собственному значению, если не удастся доказать, что это обусловлено наличием у системы определенной симметрии.

В теории представлений групп доказывается [3], что

$$\sum_{T \in G} \{B_i^{(T)}\}_{\mu\nu}^* \{B_j^{(T)}\}_{\kappa\lambda} = \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda}, \quad (6.44)$$

где символическая запись $T \in G$ под знаком суммы означает, что суммирование проводится по всем элементам группы G (операциям симметрии), g — порядок группы, а m_i — размерность i -го матричного представления. Соотношение ортогональности (6.44) между матричными элементами представлений показывает, что только сумма квадратов модулей одинаково расположенных матричных элементов определенного неприводимого представления равна g/m_i , а суммы произведений всех остальных типов равны нулю.

Из изложенного следует, что все необходимые сведения о свойствах симметрии определенной группы симметрии содержатся в наборах матриц, образующих неприводимые представления этой группы. Однако эту информацию можно представить в еще более сжатой форме. Определим характер $\chi^{(T)}$ элемента T рассматриваемой группы, которому соответствует матричное представление $A^{(T)}$, как след этой матрицы [см. (4.127)]:

$$\chi^{(T)} = \text{Sp } A^{(T)} = \sum_{\mu=1}^m A_{\mu\mu}^{(T)}. \quad (6.45)$$

Тогда под характером представления мы будем понимать набор характеров $\chi^{(T)}$, отвечающих всем операциям группы ($T \in G$).

Поскольку след матрицы инвариантен ко всем унитарным преобразованиям [см. (4.130)], все эквивалентные представления [т. е. те, которые удовлетворяют соотношению (6.35)] имеют одинаковый характер. Это позволяет объединить все эквивалентные (физически идентичные) представления в одну совокупность. Более того, из тех же соображений [см. (6.42)] очевидно, что все элементы одного класса группы должны иметь одинаковый характер и что, следовательно, характер является свойством данного класса эквивалентных элементов. Далее, характер матрицы приводимого представления можно выразить в виде суммы характеров входящих в него представлений, как это непосредственно вытекает из равенств (6.38) и (6.40).

Таблицы характеров неприводимых представлений всех необходимых точечных групп включены в многочисленные учебники по квантовой химии [4—8] и теории групп [9—12]. В табл. 6.4—6.6 в качестве иллюстрации приведены таблицы характеров представлений некоторых рассмотренных выше групп (обозначения элементов симметрии соответствуют рис. 6.2), а также групп D_{6h} (симметрия молекулы бензола) и O , которые понадобятся нам для дальнейшего изложения. Из

Таблица 6.4

Характеры неприводимых представлений некоторых точечных групп

 C_2, S_2

C_2		E	C_2
	S_2	E	i
A	A_g	1	1
B	A_u	1	-1

 C_{2h}, C_{2v}, D_2

C_{2h}			E	C_2	i	σ_h
	C_{2v}		E	C_2	σ'_v	σ''_v
		D_2	E	C_2	C''_2	C'_2
A_g	A_1	A	1	1	1	1
A_u	A_2	B_1	1	1	-1	-1
B_g	B_1	B_2	1	-1	1	-1
B_u	B_2	B_3	1	-1	-1	1

 D_{2h}

D_{2h}	E	$(z)C_2$	$(y)C''_2$	$(x)C'_2$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

этих таблиц видно, что для указания характеров используются стандартные обозначения: A и B — одномерные, E — двумерные и T — трехмерные представления. Если группа включает операцию инверсии, к обозначению представления добавляется индекс g

Таблица 6.5

Характеры представлений группы D_{6h}

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_6^2$ $\equiv 2C_3$	C_6^3 $\equiv C_2$	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	S_2 $\equiv i$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2
$(\chi_{E_{1g}}^{(T)})^2$	4	1	1	4	0	0	4	0	0	1	1	4
$\chi_{E_{1g}}^{(TT)}$	2	-1	-1	2	2	2	2	2	2	-1	-1	2
$[\chi_{E_{1g}}^2]_S^{(T)}$	3	0	0	3	1	1	3	1	1	0	0	3
$[\chi_{E_{1g}}^2]_A^{(T)}$	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1

Таблица 6.6

Характеры неприводимых представлений группы O

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

[gerade (нем.) — четный] или u [ungerade (нем.) — нечетный] в соответствии с тем, сохраняется или изменяется при инверсии знак характера.

В одномерных представлениях матричный элемент непосредственно равен характеру, что позволяет нам убедиться в справедливости общего соотношения (6.44): строки (характеры неприводимых представлений) являются ортогональными векторами.

Из выражения (6.44) нетрудно получить очень полезное соотношение ортогональности для характеров. Полагая в (6.44) $\mu = \nu$ и $\kappa = \lambda$, найдем

$$\sum_{T \in G} \{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\mu}^* \{\mathbf{B}_j^{(T)}\}_{\lambda\lambda} = \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\lambda}. \quad (6.46)$$

Полученное соотношение можно использовать затем для вычисления суммы:

$$\sum_{T \in G} [\chi_i^{(T)}]^* \chi_j^{(T)} = \sum_{T \in G} \sum_{\mu=1}^{m_i} \sum_{\lambda=1}^{m_i} \{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\mu}^* \{\mathbf{B}_j^{(T)}\}_{\lambda\lambda} = \sum_{\mu=1}^{m_i} \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\mu} = g \delta_{ij}, \quad (6.47)$$

где индексы i и j указывают на принадлежность характеров к определенным неприводимым представлениям. В справедливости соотношения ортогональности (6.47) для неприводимых представлений можно убедиться на конкретных примерах, приведенных в табл. 6.4.

Пока что мы ознакомились только с одним способом построения матричных представлений группы из других представлений (например, неприводимых) — путем прямого суммирования. Существует еще один способ, называемый образованием *прямого произведения* двух (или большего числа) *представлений*, который символически обозначается следующим образом: $\Gamma = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2$.

В гл. 5 для описания многоэлектронных систем использовались мультипликативные функции, которые конструируют в виде произведения одноэлектронных функций — атомных или молекулярных орбиталей. Эти одноэлектронные функции, как правило, являются решением задачи в приближении независимых частиц (см. разд. 5.5) и, согласно теореме 6.1, образуют базис представления группы симметрии гамильтониана.

Предположим, что имеются два набора функций ψ_i ($i = 1, 2, \dots, m$) и ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, m'$), каждый из которых образует базис матричного представления той же группы G

операций симметрии; это можно выразить при помощи произвольного элемента \mathcal{T} группы следующим образом [см. (6.29)]:

$$\mathcal{T}\psi = \psi A^{(T)}, \quad (6.48a)$$

$$\mathcal{T}\varphi = \varphi B^{(T)} \quad (T \in G). \quad (6.48b)$$

Пространство произведений функций ψ_i и φ_i построим путем образования всевозможных произведений типа $\psi_i\varphi_j$; число таких произведений равно $u = m \cdot m'$. В связи со сказанным выше напомним, что пространство таких произведений было бы удобным для описания двухэлектронной системы. Покажем прежде всего, что набор мультипликативных функций образует базис представления группы G . С учетом (6.27) и (6.48) имеем

$$\mathcal{T}\psi_i\varphi_j = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^{m'} A_{ki}^{(T)} B_{lj}^{(T)} \psi_k \varphi_l. \quad (6.49)$$

Если для обозначения пары индексов i, j ввести вспомогательный индекс r , а для пары индексов k, l — новый индекс s , то выражения, встречающиеся в формуле (6.49), можно переписать таким образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1\varphi_1, \psi_1\varphi_2, \dots, \psi_1\varphi_{m'}, \psi_2\varphi_1, \dots, \psi_i\varphi_j, \dots, \psi_k\varphi_l, \dots, \psi_m\varphi_{m'} \\ \Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_r, \dots, \Phi_s, \dots, \Phi_u \end{array} \right\}, \quad (6.50)$$

$$D_{sr}^{(T)} = A_{ki}^{(T)} B_{lj}^{(T)}. \quad (6.51)$$

Тогда соотношение (6.49) можно представить в виде

$$\mathcal{T}\Phi_r = \sum_{s=1}^u D_{sr}^{(T)} \Phi_s. \quad (6.52)$$

Из сравнения (6.52) с равенствами (6.7) — (6.32) следует, что матрицы $D^{(T)}$ ($T \in G$) образуют новое представление — прямое произведение двух исходных представлений. Связь результирующего представления с исходными, выражаемая формулой (6.51), для большей наглядности записана ниже в развернутом виде:

$$\left\| \begin{array}{l} D_{11}^{(T)}, D_{12}^{(T)}, \dots, D_{1u}^{(T)} \\ D_{21}^{(T)}, D_{22}^{(T)}, \dots, D_{2u}^{(T)} \\ \vdots \\ D_{u1}^{(T)}, D_{u2}^{(T)}, \dots, D_{uu}^{(T)} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{l} A_{11}^{(T)} B_{11}^{(T)}, A_{11}^{(T)} B_{12}^{(T)}, \dots, A_{1m}^{(T)} B_{1m}^{(T)} \\ A_{11}^{(T)} B_{21}^{(T)}, A_{11}^{(T)} B_{22}^{(T)}, \dots, A_{1m}^{(T)} B_{2m}^{(T)} \\ \vdots \\ A_{m1}^{(T)} B_{m'1}^{(T)}, A_{m1}^{(T)} B_{m'2}^{(T)}, \dots, A_{mm}^{(T)} B_{m'm}^{(T)} \end{array} \right\|. \quad (6.53)$$

Равенства (6.53) и (6.51) дают определение *прямого произведения двух матриц* (в отличие от матричного произведения, введенного в разд. 4.5).

Прямое произведение двух представлений можно образовать для любых двух представлений, а следовательно, и для неприводимых представлений. Прямое произведение, как и любое представление общего вида, в принципе может быть приводимым и, следовательно, разлагается на неприводимые представления согласно формулам (6.40) и (6.41). Для установления его приводимости можно воспользоваться тем обстоятельством, что характер представления, являющегося прямым произведением двух других представлений, равен произведению характеров исходных представлений [см. (6.45) и (6.53)]:

$$\chi_D^{(T)} = \chi_A^{(T)} \chi_B^{(T)} \quad (T \in G). \quad (6.54)$$

Мы уже указывали, что характеры $\chi_A^{(T)}$ и $\chi_B^{(T)}$ неприводимых представлений хорошо известны, и это позволяет без труда вычислять $\chi_D^{(T)}$ ($T \in G$).

Из основных свойств характеров, которые были выведены выше, характер $\chi_D^{(T)}$ приводимого [в смысле соотношения (6.41)] представления определяется как

$$\chi_D^{(T)} = \sum_i k_i \chi_i^{(T)}, \quad (6.55)$$

где индекс i выражает [как и в (6.47)] принадлежность к неприводимому представлению i . Если умножить (6.55) на комплексно-сопряженную характеру i -го неприводимого представления величину $[\chi_j^{(T)}]^*$ и просуммировать соответствующие произведения по всем элементам группы, получим

$$\sum_{T \in G} [\chi_j^{(T)}]^* \chi_D^{(T)} = \sum_i k_i \sum_{T \in G} [\chi_j^{(T)}]^* \chi_i^{(T)} = g \sum_i k_i \delta_{ij} = g k_j. \quad (6.56)$$

Это равенство показывает, что приводимое представление, описываемое характерами $\chi_D^{(T)}$ ($T \in G$), включает j -е неприводимое представление k_j раз. Таким образом, равенство (6.56) позволяет на основании сведений о характерах приводимого представления провести его *разложение по неприводимым представлениям*.

В заключение отметим, что в этом разделе были введены понятия и получены основные уравнения, которые будут применяться при использовании свойств симметрии изучаемых объектов для их квантовохимического описания.

6.5. Правила отбора для матричных элементов

В предыдущей главе говорилось о том, что одним из этапов квантовохимических расчетов является вычисление интегралов типа

$$M_{ij} = \int \psi_i^* \mathcal{M} \psi_j' d\tau = \langle \psi_i | \mathcal{M} | \psi_j' \rangle. \quad (6.57)$$

Здесь мы напомним также о введенном в разд. 5.4 условном обозначении матричных элементов оператора \mathcal{M} на функциях ψ_i и ψ_j' . Действие оператора на функцию, вообще говоря, приводит к какой-то иной функции, так что можно записать

$$\mathcal{M} \psi_j' = \varphi_j; \quad (6.58)$$

после подстановки в (6.57) получим

$$M_{ij} = \langle \psi_i | \varphi_j \rangle. \quad (6.59)$$

Необходимо подчеркнуть, что эти функции должны быть нормированы (это указывается двойной вертикальной чертой при записи скалярного произведения). Допустим, что функция ψ_i входит в базис неприводимого представления Γ_1 группы \mathbf{G} , которому соответствует матрица $\mathbf{A}^{(T)}$ ($T \in \mathbf{G}$), а функция φ_j входит в базис неприводимого представления Γ_3 , которому соответствует матрица $\mathbf{B}^{(T)}$ ($T \in \mathbf{G}$). Когда оба неприводимых представления совпадают, мы будем считать, что они полностью идентичны, а не только эквивалентны. В более широком смысле будем считать функции идентичными и тогда, когда они по-разному нормированы (поскольку в данный момент нас интересуют лишь их свойства симметрии). Выражение (6.59) представляет собой скалярное произведение (число), поэтому действие оператора преобразования симметрии \mathcal{T} на матричный элемент M_{ij} не изменяет его значения; с использованием (6.49) можно записать

$$M_{ij} = \mathcal{T} M_{ij} = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^{m'} (A_{ki}^{(T)})^* B_{lj}^{(T)} \langle \psi_k | \varphi_l \rangle. \quad (6.60)$$

Здесь, разумеется, операция \mathcal{T} была выбрана произвольно; точно так же мы могли выбрать операции симметрии \mathcal{V} , \mathcal{W} , ..., относящиеся к данной группе симметрии. Суммируя по всем таким операциям, получим

$$\sum_{T \in \mathbf{G}} \mathcal{T} M_{ij} = g M_{ij} = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^{m'} \sum_{T \in \mathbf{G}} (A_{ki}^{(T)})^* B_{lj}^{(T)} \langle \psi_k | \varphi_l \rangle. \quad (6.61)$$

Для упрощения выражения (6.61) воспользуемся равенством (6.44), при помощи которого найдем

$$M_{ij} = \frac{1}{m} \delta_{AB} \delta_{ij} \sum_{k=1}^m \langle \psi_k \| \varphi_k \rangle. \quad (6.62)$$

В соответствии с (6.62) значение интеграла (6.57) отличается от нуля лишь при следующих условиях:

1. $A \equiv B$, т. е. если неприводимые представления Γ_1 и Γ_3 тождественны.

2. При выполненном условии 1 необходимо еще, чтобы $i = j$ или $\psi_i \equiv \varphi_j$.

Если условия 1 и 2 соблюдены, из (6.59) и (6.62) имеем

$$M_{ii} = \langle \psi_i \| \psi_i \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \langle \psi_k \| \psi_k \rangle. \quad (6.63)$$

Поскольку правая часть соотношения (6.63) не зависит от индекса i , оно должно выполняться только в том случае, когда все величины $\langle \psi_k \| \psi_k \rangle$, $k = 1, 2, \dots, m$, имеют одинаковое значение.

Теперь применим полученное соотношение к конкретному оператору \mathcal{M} . Разберем отдельно два случая:

а) операторы \mathcal{T} данной группы G отвечают преобразованиям симметрии оператора \mathcal{M} ;

б) условие а) не выполняется.

К первой категории, очевидно, относится тривиальный случай, когда $\mathcal{M} \equiv 1$ (вообще говоря, $\mathcal{M} \equiv \text{const}$). При этом соотношение (6.62) обуславливает ортогональность некоторых функций только лишь на основании их свойств симметрии. Типичным примером может служить такая ситуация, когда \mathcal{M} представляет собой гамильтониан (например, хартри-фоковский или одноэлектронный гамильтониан другого типа). Гамильтониан \mathcal{H} инвариантен ко всем операциям симметрии данной группы и, следовательно, преобразуется по неприводимому представлению A_{1g} ; для этого (одномерного) представления характерно, что все его матричные элементы равны единице (см. табл. 6.4). Свойства симметрии функций φ_j в соответствии с (6.58) определяются свойствами прямого произведения представления A_{1g} (по которому преобразуется оператор \mathcal{M}) и неприводимого представления Γ_2 (по которому преобразуется базис функций ψ'_i , $i = 1, 2, \dots$), поэтому функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_j$ обязательно должны образовывать базис неприводимого представления Γ_2 . Тогда из соотношения

$$A_{1g} \otimes \Gamma_2 = \Gamma_3 \quad (6.64)$$

следует, что

$$\Gamma_2 = \Gamma_3. \quad (6.65)$$

Это позволяет обобщить применение соотношения (6.62) на рассматриваемый случай. Можно утверждать, что

$$\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi'_j \rangle \neq 0, \quad (6.66)$$

если выполняются следующие условия:

1) неприводимые представления Γ_1 и Γ_2 , по которым преобразуются базисы функций ψ_i ($i = 1, 2, \dots$) и ψ'_j ($j = 1, 2, \dots$), совпадают;

2) $i = j$.

В данном случае соотношение (6.63) принимает вид

$$\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi'_i \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \langle \psi_k | \mathcal{H} | \psi_k \rangle, \quad (6.67)$$

откуда следует, что энергетический уровень, определяемый матричным элементом $\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_i \rangle$, m -кратно вырожден; это утверждение представляет собой другой вариант формулировки теоремы 6.1 (см. разд. 6.4).

Перейдем к обсуждению второй категории операторов, т. е. к тем операторам, которые не удовлетворяют приведенному выше условию а). На основании самых общих соображений можно предположить, что оператор \mathcal{M} при операциях симметрии преобразуется по представлению Γ_M , причем оно не обязательно должно быть неприводимым. Тогда функции ψ_j ($j = 1, 2, \dots$) преобразуются по прямому произведению представлений

$$\Gamma = \Gamma_M \otimes \Gamma_2 = \sum_i k_i \Gamma_i, \quad (6.68)$$

которое мы представили в виде разложения (6.41). Учитывая (6.62), нетрудно понять, что матричный элемент M_{ij} отличен от нуля только при $k_1 \neq 0$, где k_1 — коэффициент при неприводимом представлении Γ_1 , по которому преобразуются функции ψ_i .

Одно из важнейших применений полученного результата связано с установлением правил отбора для спектроскопических переходов между двумя состояниями системы. Под правилами отбора понимают основанное на рассмотрении симметрии теоретическое предсказание интенсивности соответствующего перехода: будет ли она равна нулю или отлична от нуля. Как показано в гл. 13, посвященной молекулярной спектроскопии, основной величиной при вычислении интенсивности перехода

является так называемый *переходный момент*, который выражается через интегралы вида

$$\langle \psi_i | x | \psi_j' \rangle, \quad \langle \psi_i | y | \psi_j' \rangle, \quad \langle \psi_i | z | \psi_j' \rangle, \quad (6.69)$$

где x, y, z — декартовы координаты радиус-вектора; записанные здесь матричные элементы представляют собой компоненты вектора одноэлектронного дипольного переходного момента. Чтобы переход был разрешен на основании свойств симметрии, по крайней мере одна из этих компонент должна быть отлична от нуля. Если рассматривается переход между основным состоянием молекулы, которое, как правило, полностью симметрично по отношению ко всем операциям группы симметрии гамильтониана (а следовательно, соответствует неприводимому представлению A_{1g}) и каким-либо возбужденным состояниям, то, согласно (6.68), x -компонента переходного момента будет отлична от нуля при условии, что

$$A_{1g} = \Gamma_x \otimes \Gamma_2. \quad (6.70)$$

Здесь Γ_x — неприводимое представление группы симметрии гамильтониана, по которому преобразуется в конкретных условиях координата x . Условие (6.70) выполняется только при $\Gamma_2 \equiv \Gamma_x$, поскольку в этом случае в прямом произведении двух представлений содержится представление A_{1g} . Координата x меняется при изменении системы отсчета, поэтому, рассматривая рис. 6.2 и табл. 6.4, нетрудно убедиться, что, например, для групп $C_2, S_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2$ и D_{2h} она преобразуется по неприводимым представлениям B, A_u, B_u, B_1, B_3 и B_{3u} соответственно. Следовательно, симметрия возбужденного состояния, для которого x -компонента переходного момента отличается от нуля, должна отвечать этим же неприводимым представлениям.

Все наши рассуждения носят общий характер, и поэтому в равной мере относятся к интерпретации электронных и колебательных спектров, т. е. спектров в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Разумеется, в первом случае под волновыми функциями ψ_i и ψ_j' в формуле (6.69) следует понимать электронные, а во втором — колебательные волновые функции.

Установление правил отбора для спектров комбинационного рассеяния выполняется аналогично, однако вместо интегралов вида (6.69) необходимо исследовать интегралы

$$\langle \psi_i | \alpha | \psi_j' \rangle, \quad (6.71)$$

где α — одна из компонент тензора поляризуемости, который представляет собой симметричную матрицу третьего порядка. Свойства симметрии тензора поляризуемости устанавливаются

не так просто, как в рассмотренном выше случае для декартовых координат, однако обычно они указываются в таблицах характеров неприводимых представлений в качестве дополнительной информации.

6.6. Симметризованные и гибридные орбитали

Рассмотрение, проведенное в предыдущем разделе, было основано на предположении о том, что функции, входящие в матричные элементы, принадлежат к базисам неприводимых представлений. Достигнутые при этом в ряде случаев упрощения связаны с тем, что функции с такими свойствами могут рассматриваться как собственные функции операторов симметрии гамильтониана, т. е. операторов, коммутирующих с гамильтонианом. С этой точки зрения ясно, почему частное следствие, полученное в виде соотношения (6.65) и связанного с ним условия в разд. 6.5, согласуется с теоремой 5, сформулированной в разд. 4.3.

При квантовохимическом исследовании какой-либо проблемы расчет начинают с выбора функций, образующих обычно базис приводимого представления, и на основе этих функций ищут вариационное решение. Типичный пример такого подхода — метод МО ЛКАО (разд. 5.6). В этом методе предполагается, что набор атомных орбиталей, используемый для построения молекулярных орбиталей, образует базис приводимого представления группы симметрии, рассматриваемой системы. Иначе базис не имел бы физического смысла, как, например, для движения электрона в электростатическом поле четырех протонов, описываемого гамильтонианом (6.15). Действительно, в этом случае разумно искать волновую функцию [см. (5.63)] в виде линейной комбинации атомных орбиталей $(1s)_i$, $i = 1, 2, 3, 4$, относящихся ко всем ядрам $i = 1, 2, 3, 4$, которые изображены на рисунке в первом столбце табл. 6.1:

$$\varphi = \sum_{i=1}^4 c_i (1s)_i. \quad (6.72)$$

По-видимому, в этом случае нет смысла рассматривать на одних ядрах $1s$ -орбитали, а на других, например, p -орбитали. Очевидно также, что требование существования приводимого базиса, в сущности, согласуется с требованием, чтобы физически эквивалентные атомы (в нашем случае четыре протона) поставляли в полный набор атомных функций одинаковые атомные орбитали. Атомные орбитали $(1s)_i$, $i = 1, 2, 3, 4$, расположенные в надлежащем порядке и образующие строчную матрицу

типа (6.30), преобразуются под действием операций симметрии четырехугольника следующим образом:

$$\mathbf{A}^{(E)} = \begin{vmatrix} 1, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 1, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 1 \end{vmatrix}, \quad (6.73a)$$

$$\mathbf{A}^{(\sigma_{xz})} = \mathbf{A}^{(C'_2)} = \begin{vmatrix} 0, & 1, & 0, & 0 \\ 1, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 1 \\ 0, & 0, & 1, & 0 \end{vmatrix}, \quad (6.73б)$$

$$\mathbf{A}^{(\sigma_{yz})} = \mathbf{A}^{(C''_2)} = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 0, & 1 \\ 0, & 0, & 1, & 0 \\ 0, & 1, & 0, & 0 \\ 1, & 0, & 0, & 0 \end{vmatrix}, \quad (6.73в)$$

$$\mathbf{A}^{R(z, \pi)} = \mathbf{A}^{(i)} = \begin{vmatrix} 0, & 0, & 1, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 1 \\ 1, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0, & 0 \end{vmatrix} = \mathbf{A}^{(C_2)}. \quad (6.73г)$$

Нетрудно убедиться и в том, что попарные произведения матриц (6.73) удовлетворяют свойствам матричного произведения (см. табл. 6.2); следовательно, эти матрицы образуют приводимое представление (как можно видеть из табл. 6.4, где даны таблицы характеров группы D_{2h} , отвечающей симметрии прямоугольника), а рассматриваемые атомные орбитали образуют базис с соответствующими этому представлению свойствами.

Таким образом, имеющиеся в нашем распоряжении функции принадлежат к базису приводимого представления. Попробуем теперь построить из них функции, которые образуют базисы неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана. Пусть $\{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\nu}$ — матричный элемент неприводимого представления i , удовлетворяющий равенству (6.44), а Φ — функция, которая входит в базис приводимого представления. Определим при произвольном, однако в дальнейшем фиксированном значении ν функцию $\varphi_\mu^{(i)}$ следующим образом:

$$\varphi_\mu^{(i)} = \sum_{T \in G} \{\mathbf{B}_i^{(T)}\}_{\mu\nu}^* \mathcal{T}\Phi, \quad (6.74)$$

где суммирование проводится по всем элементам группы симметрии G . Чтобы установить свойства симметрии функции

$\varphi_{\mu}^{(i)}$, рассмотрим операцию симметрии \mathcal{U} , для которой справедливы равенство (6.32) и соотношение

$$\mathcal{T} = \mathcal{U}^{-1} \mathcal{W}. \quad (6.75)$$

Тогда можно записать

$$\mathcal{U} \varphi_{\mu}^{(i)} = \sum_{T \in G} \{ \mathbf{B}_i^{(T)} \}_{\mu\nu}^* \mathcal{U} \mathcal{T} \Phi = \sum_{W \in G} \{ \mathbf{B}_i^{(V^{-1}W)} \}_{\mu\nu}^* \mathcal{W} \Phi, \quad (6.76)$$

поскольку произведения $\mathcal{U} \mathcal{T}$ также охватывают все элементы группы G . С учетом унитарности матриц представления [см. (6.28) и (4.110)] имеем

$$\mathbf{B}_i^{(V^{-1})} = [\mathbf{B}_i^{(V)}]^{-1} = [\mathbf{B}_i^{(V)}]^{\Theta}, \quad (6.77)$$

поэтому матричный элемент в (6.76) можно преобразовать к виду

$$\{ \mathbf{B}_i^{(V^{-1}W)} \}_{\mu\nu}^* = \sum_{\kappa} \{ \mathbf{B}_i^{(V^{-1})} \}_{\mu\kappa}^* \{ \mathbf{B}_i^{(W)} \}_{\kappa\nu}^* = \sum_{\kappa} \{ \mathbf{B}_i^{(V)} \}_{\kappa\mu} \{ \mathbf{B}_i^{(W)} \}_{\kappa\nu}^*. \quad (6.78)$$

Подстановка выражения (6.78) в (6.76) дает:

$$\begin{aligned} \mathcal{U} \varphi_{\mu}^{(i)} &= \sum_{W \in G} \sum_{\kappa} \{ \mathbf{B}_i^{(V)} \}_{\kappa\mu} \{ \mathbf{B}_i^{(W)} \}_{\kappa\nu}^* \mathcal{W} \Phi = \\ &= \sum_{\kappa} \{ \mathbf{B}_i^{(V)} \}_{\kappa\mu} \sum_{W \in G} \{ \mathbf{B}_i^{(W)} \}_{\kappa\nu}^* \mathcal{W} \Phi = \sum_{\kappa} \{ \mathbf{B}_i^{(V)} \}_{\kappa\mu} \varphi_{\kappa}^{(i)}, \end{aligned} \quad (6.79)$$

причем здесь мы снова воспользовались соотношением (6.74). Сравнение выражения (6.79) с равенством (6.27) показывает, что теперь выполнены необходимые условия для того, чтобы функции $\varphi_{\mu}^{(i)}$, $\mu = 1, 2, \dots$, (6.74) образовывали базис i -го неприводимого представления группы симметрии G . Тем самым решена сформулированная выше проблема. Однако трудность состоит в том, что, как правило, известно не матричное представление в целом, а только его характеры. Но поскольку в (6.74) индекс ν был выбран произвольно, можно положить его равным μ . Если затем провести суммирование в (6.74), получим соотношение

$$\varphi^{(i)} = \sum_{T \in G} (\chi_i^{(T)})^* \mathcal{T} \Phi, \quad (6.80)$$

где вместо суммы диагональных элементов использован символ характера [см. (6.45)]. О функции $\varphi^{(i)}$ можно с уверенностью сказать, что она принадлежит к пространству функций, образуемому базисом i -го неприводимого представления, поэтому формулу (6.80) можно использовать для построения базисных функций неприводимых представлений. Однако следует подчеркнуть, что получаемые таким образом функции не обязательно будут нормированными.

Возвратимся теперь к модели электрона в электростатическом поле четырех протонов. Прежде всего убедимся, что для описания свойств симметрии прямоугольника достаточно лишь операций симметрии группы D_2 , как это следует из табл. 6.4; учитывать полную симметрию D_{2h} прямоугольника излишне, поскольку ввиду его плоскостности некоторые операции группы D_{2h} оказываются идентичными. Чтобы доказать приводимость матричного представления, описываемого формулами (6.73а) — (6.73г), необходимо прежде всего выяснить, какие неприводимые представления в него входят. Это нетрудно сделать при помощи формулы (6.56), поскольку, чтобы найти вклады k_i отдельных неприводимых представлений в рассматриваемое приводимое представление, достаточно провести суммирование произведений:

$$k_i = \frac{1}{4} \sum_{T \in D_2} [\chi_i^{(T)}]^* \chi_D^{(T)} \quad (6.81)$$

(где $g = 4$ — порядок группы D_2). Суммируя диагональные элементы матриц (6.73а) — (6.73г), получим значения их характеров:

$$\chi_D^{(E)} = 4, \quad \chi_D^{(C_2)} = 0, \quad \chi_D^{(C_2'')} = 0, \quad \chi_D^{(C_2')} = 0. \quad (6.82)$$

Эти данные, а также значения характеров неприводимых представлений группы D_2 (см. табл. 6.4) позволяют разложить приводимое представление на неприводимые компоненты:

$$\Gamma = A + B_1 + B_2 + B_3. \quad (6.83)$$

На основании этого анализа из орбиталей, локализованных на четырех центрах, можно построить четыре новые функции, образующие базисы найденных неприводимых представлений. Перепишем соотношение (6.80) применительно к рассматриваемому случаю в виде

$$\varphi^{(i)} = \chi_i^{(E)} \mathcal{C}(1s)_1 + \chi_i^{(C_2)} \mathcal{C}_2(1s)_1 + \chi_i^{(C_2'')} \mathcal{C}_2''(1s)_1 + \chi_i^{(C_2')} \mathcal{C}_2'(1s)_1, \quad (6.84)$$

где характеры — действительные числа, а $i = A, B_1, B_2, B_3$. При помощи табл. 6.1 установим действие операторов симметрии на функцию $(1s)_1$ [например, $\mathcal{C}_2'(1s)_1 = (1s)_2$] и после подстановки значений характеров в (6.84) получим в качестве конечного результата четыре функции с требуемыми свойствами:

$$\begin{aligned} \varphi^{(A)} &= (1s)_1 + (1s)_3 + (1s)_4 + (1s)_2, \\ \varphi^{(B_1)} &= (1s)_1 + (1s)_3 - (1s)_4 - (1s)_2, \\ \varphi^{(B_2)} &= (1s)_1 - (1s)_3 + (1s)_4 - (1s)_2, \\ \varphi^{(B_3)} &= (1s)_1 - (1s)_3 - (1s)_4 + (1s)_2. \end{aligned} \quad (6.85)$$

Полученные функции не нормированы, однако определение соответственных нормировочных множителей

$$K = \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(i)} \rangle}} \quad (6.86)$$

не составляет труда.

При помощи такой симметризации функций можно существенно упростить решение секулярного уравнения при расчетах по одноэлектронному методу ЛКАО [см. уравнение (5.65)]. Это упрощение следует из существования правил отбора для матричных элементов (6.65). Так, например, для рассматривавшегося выше примера с электроном в поле четырех протонов расчет волновых функций и энергии в рамках исходной формулировки [см. (5.64) и (5.65)] привел бы к секулярному уравнению с детерминантом четвертого порядка. Если же перейти от базиса атомных орбиталей к базису симметризованных орбиталей, например (6.85), появляется возможность искать молекулярные орбитали в виде

$$\varphi^{(i)} = \sum_k c_k \varphi_k^{(i)}, \quad (6.87)$$

где все функции $\varphi_k^{(i)}$ соответствуют i -му неприводимому представлению. При этом используется то обстоятельство, что матричные элементы гамильтониана, в которые входят функции, принадлежащие базисам различных неприводимых представлений, равны нулю. Вместо исходного секулярного уравнения оказывается необходимым решить ряд секулярных уравнений более низкого порядка, каждое из которых соответствует одному из неприводимых представлений группы симметрии молекулы; в этом случае говорят о *факторизации секулярного детерминанта* на основании свойств пространственной симметрии системы.

В рассматриваемом примере с электроном в поле четырех протонов учет свойств симметрии приводит к полной факторизации секулярного уравнения, так что вид молекулярных орбиталей всецело определяется симметрией. В частности, энергии, соответствующие молекулярным орбиталям, определяются диагональными элементами гамильтониана на нормированных функциях (6.85).

Разумеется, полное определение волновых функций с использованием симметрии рассматриваемой системы возможно лишь в особых случаях. В общем случае необходимо искать молекулярные орбитали в виде (6.87); практически этот подход можно проиллюстрировать на молекуле этилена (см. табл. 6.3), обладающей в основном состоянии симметрией D_{2h} .

Рассмотрим сначала частный случай приближения ЛКАО, когда в базис атомных орбиталей включают только те атомные орбитали, которые в основном состоянии свободных (несвязанных) атомов заняты электронами. Такой базис атомных орбиталей называется *минимальным*. Для молекулы C_2H_4 его образуют следующие орбитали:

для каждого атома углерода $(1s)^C, (2s), (2p_x), (2p_y), (2p_z)$;

для каждого атома водорода $(1s)$.

Таким образом, базис атомных орбиталей имеет размерность 14, и секулярный детерминант без учета симметрии был бы также 14-го порядка. Учет свойств симметрии требует, чтобы на первом этапе атомные орбитали были разделены на наборы эквивалентных атомных орбиталей, которые преобразуются друг в друга при операциях симметрии рассматриваемой молекулы. В данном случае такими наборами являются:

$$\{(1s)_1^C, (1s)_2^C\}, \{(2s)_1, (2s)_2\}, \{(2p_x)_1, (2p_x)_2\},$$

$$\{(2p_y)_1, (2p_y)_2\}, \{(2p_z)_1, (2p_z)_2\}, \{(1s)_1, (1s)_2, (1s)_3, (1s)_4\}.$$

Эти наборы образуют базисы приводимых представлений группы симметрии D_{2h} . Приведение этих представлений позволяет получить симметризованные функции:

$$A_g: (1s)_1^C + (1s)_2^C;$$

$$B_{3u}: (1s)_1^C - (1s)_2^C;$$

$$A_g: (2s)_1 + (2s)_2;$$

$$B_{3u}: (2s)_1 - (2s)_2;$$

$$B_{3u}: (2p_x)_1 + (2p_x)_2;$$

$$A_g: (2p_x)_1 - (2p_x)_2;$$

$$B_{2u}: (2p_y)_1 + (2p_y)_2;$$

$$B_{1g}: (2p_y)_1 - (2p_y)_2;$$

$$B_{1u}: (2p_z)_1 + (2p_z)_2;$$

$$B_{2g}: (2p_z)_1 - (2p_z)_2;$$

$$A_g: (1s)_1 + (1s)_2 + (1s)_3 + (1s)_4;$$

$$B_{3u}: (1s)_1 - (1s)_2 - (1s)_3 + (1s)_4;$$

$$B_{2u}: (1s)_1 + (1s)_2 - (1s)_3 - (1s)_4;$$

$$B_{1g}: (1s)_1 - (1s)_2 + (1s)_3 - (1s)_4.$$

Таким образом, мы получили следующее распределение *симметризованных орбиталей* по неприводимым представлениям: $4 \times A_g$, $4 \times B_{3u}$, $2 \times B_{1g}$, $2 \times B_{2u}$, $1 \times B_{1u}$, $1 \times B_{2g}$, причем число симметризованных орбиталей, относящихся к одному неприводимому представлению, указывает также порядок соответствующего секулярного детерминанта, решением которого можно найти молекулярные орбитали определенной симметрии. Например, молекулярные орбитали симметрии A_g можно искать в виде

$$\begin{aligned} \varphi^{(A_g)} = & c_1 [(1s)_1^C + (1s)_2^C] + c_2 [(2s)_1 + (2s)_2] + \\ & + c_3 [(2p_x)_1 - (2p_x)_2] + c_4 [(1s)_1 + (1s)_2 + (1s)_3 + (1s)_4]. \end{aligned} \quad (6.88)$$

Существует еще одна возможность использования симметрии конкретной задачи для определения орбиталей со специфическими пространственными свойствами — так называемых *гибридных орбиталей*. На основе концепции орбитальной гибридизации Полинг [13], показал, что существует возможность построения таких линейных комбинаций атомных волновых функций водородоподобного типа, которые полностью эквивалентны орбиталям, ориентированным в различных направлениях. Например, при описании химической связи в молекуле метана при помощи орбиталей, локализованных на связях C—H, необходимо предположить, что четыре эквивалентные орбитали направлены от атома углерода к вершинам правильного тетраэдра, в которых находятся атомы водорода. Общий способ построения гибридных орбиталей на основе использования теории групп сформулировал Кимбалл [14]. Поясним этот способ на примере, когда атом поставляет на образование молекулы шесть эквивалентных орбиталей. С такой ситуацией мы встречаемся при интерпретации свойств комплексных соединений.

Центральный атом, который связан с шестью одинаковыми атомами, поместим в начале системы декартовых координат; все связанные с ним атомы (так называемые лиганды) лежат на осях x , y , z на одинаковом расстоянии от начала координат (рис. 6.4). Шесть эквивалентных гибридных орбиталей на центральном атоме, направленных к лигандам, обозначим σ_i ($i = 1, 2, \dots, 6$). Эти орбитали образуют базис приводимого представления Γ , которое можно разложить на неприводимые представления группы O (см. табл. 6.6) таким образом:

$$\Gamma = A_1 + E + T_1. \quad (6.89)$$

Подобно тому как это было сделано в случае прямоугольника, ограничимся при решении нашей задачи подгруппой O группы

симметрии O_h . Симметризованные орбитали, отвечающие указанным неприводимым представлениям, построим при помощи соотношения (6.80). Поскольку мы еще не сталкивались с построением базисных функций многомерных представлений, выполним эту задачу для представления E . Используя равенство (6.80) и таблицу характером для группы O (см. табл. 6.6), найдем (характеры в данном случае являются действительными числами):

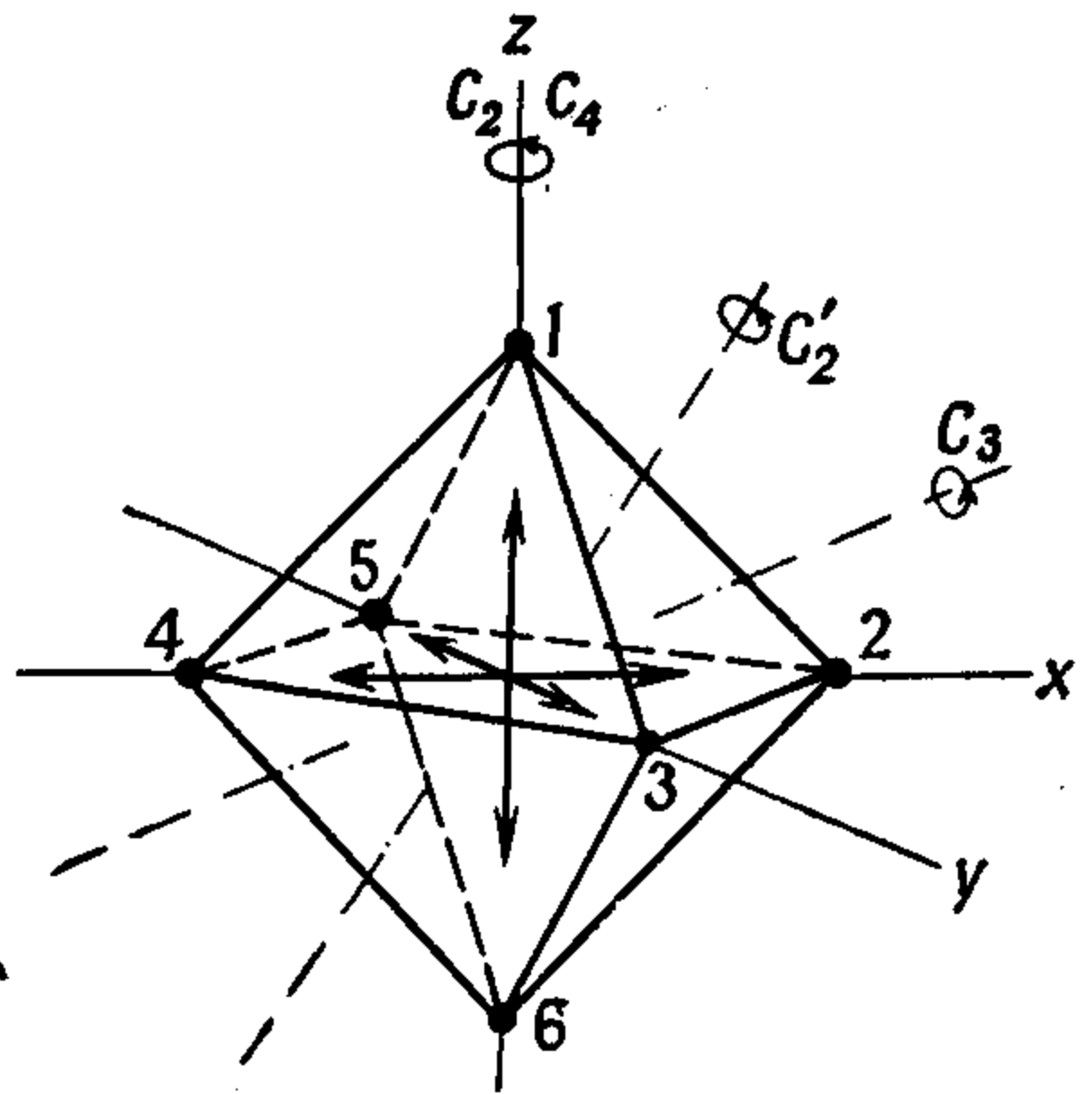
$$\sum_{T \in O} \chi_E^{(T)} \mathcal{T} \sigma_1 = 4\sigma_1 - 2\sigma_2 - 2\sigma_3 - 2\sigma_4 - 2\sigma_5 + 4\sigma_6. \quad (6.90)$$

Так как необходимо определить еще одну линейно независимую функцию (представление E является двумерным), применим теперь используемый оператор к другой функции σ_i , например

$$\sum_{T \in O} \chi_E^{(T)} \mathcal{T} \sigma_2 = 4\sigma_2 - 2\sigma_1 - 2\sigma_3 - 2\sigma_5 - 2\sigma_6 + 4\sigma_4. \quad (6.91)$$

Если бы в результате получилась функция, линейно зависящая от предыдущей функции (6.90), нужно было бы попробовать

Рис. 6.4. Схематическое изображение элементов симметрии октаэдрического комплекса.



провести эту же процедуру со следующей функцией. В данном случае нам удалось сразу же получить нужный результат. Из соображений, которые станут понятными позже, выберем в качестве второй базисной функции представления E такую, которая получается, если умножить равенство (6.91) на 2 и сложить его с равенством (6.90). В результате получим линейную комбинацию вида

$$2(\sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_5),$$

которая ортогональна комбинации (6.90). Аналогичным способом можно построить и базисные функции для представления T_1 .

Поскольку предполагается, что гибридные орбитали являются ортогональными функциями, нетрудно записать результирующие функции, образующие базисы соответствующих неприводимых представлений, в нормированном виде:

$$\begin{aligned}
 A_1: \quad \sigma'_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6); \\
 E: \quad \sigma'_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6), \\
 &\quad \sigma'_3 = \frac{1}{2} (\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5); \\
 T_1: \quad \sigma'_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4), \\
 &\quad \sigma'_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_5), \\
 &\quad \sigma'_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_6).
 \end{aligned} \tag{6.92}$$

Если предположить, что на центральном атоме имеются s -, p - и d -орбитали, то придется рассматривать всего девять функций: s , p_x , p_y , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} . Рассмотрение их трансформационных свойств по отношению к операциям симметрии группы O позволяет убедиться в том, что эти функции образуют базисы неприводимых представлений октаэдрической группы симметрии:

$$\begin{aligned}
 A_1: \quad & s; \\
 E: \quad & d_{z^2}, d_{x^2-y^2}; \\
 T_1: \quad & p_x, p_y, p_z; \\
 T_2: \quad & d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}.
 \end{aligned}$$

Сведения о трансформационных свойствах атомных орбиталей, как правило, можно найти в виде дополнительной информации в таблицах характеров (например, в книге [4]). Если вместо функций σ'_i подставить соответствующие атомные орбитали (разумеется, предварительно необходимо убедиться в том, что σ'_i и эти атомные орбитали имеют одинаковые трансформационные свойства, или, другими словами, что им соответствуют идентичные, а не только эквивалентные матричные представления),

равенство (6.92) можно представить в матричной форме:

$$\begin{array}{l}
 A \\
 E \\
 T_1
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 s \\
 d_{z^2} \\
 d_{x^2-y^2} \\
 p_x \\
 p_y \\
 p_z
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6} \\
 1/\sqrt{3}, \quad -1/\sqrt{12}, \quad -1/\sqrt{12}, \quad -1/\sqrt{12}, \quad -1/\sqrt{12}, \quad 1/\sqrt{3} \\
 0, \quad 1/2, \quad -1/2, \quad 1/2, \quad -1/2, \quad 0 \\
 0, \quad 1/\sqrt{2}, \quad 0, \quad -1/\sqrt{2}, \quad 0, \quad 0 \\
 0, \quad 0, \quad 1/\sqrt{2}, \quad 0, \quad -1/\sqrt{2}, \quad 0 \\
 1/\sqrt{2}, \quad 0, \quad 0, \quad 0, \quad 0, \quad -1/\sqrt{2}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \sigma_1 \\
 \sigma_2 \\
 \sigma_3 \\
 \sigma_4 \\
 \sigma_5 \\
 \sigma_6
 \end{array}
 \quad (6.93)$$

Обратные преобразования позволяют выразить гибридные орбитали через атомные орбитали. Если матрицы преобразований являются унитарными, замена их строк на столбцы означает образование обратных матриц [см. (4.110)]. Например, для гибридной орбитали σ_1 , направленной в положительную сторону оси z , имеем

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z. \quad (6.94)$$

Итак, нам удалось показать, что в случае электронной конфигурации d^2sp^3 возможно образование эквивалентных орбиталей, направленных вдоль осей системы декартовых координат. В работе Кимбалла [14] приведены таблицы возможных конфигураций гибридных орбиталей (см. табл. 7.2), которые соответствуют координационным числам от 2 до 8. Так, например, для молекул типа метана, где необходимо построить четыре эквивалентные орбитали вдоль осей правильного тетраэдра, приходится комбинировать s -орбиталь с тремя p -орбиталями; при помощи обозначений для электронных конфигураций это записывается как sp^3 -гибридизация.

6.7. Спиновая и пространственная симметрия многоэлектронных систем

В разд. 5.4 мы познакомились с достаточно общим способом выражения волновых функций многоэлектронных систем в виде линейных комбинаций слейтеровских детерминантов. В молекулярных проблемах гамильтониан, как правило, не содержит операторов, зависящих от спиновых переменных, поэтому операторы полного спина \mathcal{S}_z и \mathcal{S}^2 соответствуют постоянным движения, и полную волновую функцию удобно представить в виде линейных комбинаций слейтеровских детерминантов, выбранных так, что они являются собственными функциями не только оператора \mathcal{S}_z , но и оператора \mathcal{S}^2 .

Для выяснения действия спиновых операторов и преобразований симметрии исследуем слейтеровский детерминант общего вида

$$\Delta_K(1, 2, \dots, n) = |\varphi_1(1)\eta_1(1), \varphi_2(2)\eta_2(2), \dots, \varphi_n(n)\eta_n(n)|, \quad (6.95)$$

где использованы обозначения, введенные равенствами (5.29) и (5.32); η — спиновая функция, которая может быть α - или β -функцией. Определение оператора \mathcal{S}_z равенствами (4.84) и (4.76) позволяет сразу же установить результат его действия на функцию (6.95) и обнаружить, что Δ_K — собственная функция оператора \mathcal{S}_z :

$$\mathcal{S}_z \Delta_K = \frac{1}{2} \hbar (n_\alpha - n_\beta) \Delta_K, \quad (6.96)$$

где n_α — сумма спиновых α -функций, а n_β — сумма спиновых β -функций в слейтеровском детерминанте Δ_K , причем должно выполняться условие $n = n_\alpha + n_\beta$.

Теперь необходимо отметить, что вид оператора полного спинового или углового момента, который был определен равенствами (4.66), (4.76) и (4.85), требует предварительного преобразования, позволяющего исследовать его действие на мультипликативную функцию.

Это преобразование, которое мы проиллюстрируем на коммутационных соотношениях для углового момента, непосредственно применимо и к спиновому моменту. Оно состоит в том, что коммутационные соотношения типа (4.65) записываются в виде

$$[\mathcal{L}_z, \mathcal{L}_+] = \hbar \mathcal{L}_+, \quad (6.97a)$$

$$[\mathcal{L}_z, \mathcal{L}_-] = -\hbar \mathcal{L}_-, \quad (6.97b)$$

$$[\mathcal{L}_+, \mathcal{L}_-] = 2\hbar \mathcal{L}_z, \quad (6.97b)$$

где \mathcal{L}_+ и \mathcal{L}_- называются соответственно операторами «повышения» и «понижения» и определяются как

$$\mathcal{L}_+ = \mathcal{L}_x + i\mathcal{L}_y, \quad (6.98a)$$

$$\mathcal{L}_- = \mathcal{L}_x - i\mathcal{L}_y. \quad (6.98b)$$

Названия операторов \mathcal{L}_+ и \mathcal{L}_- связаны со следующими их свойствами. Рассмотрим поведение функции

$$u_{lm} = \mathcal{L}_+ Y_{lm} \quad (6.99)$$

под действием оператора \mathcal{L}_z , где Y_{lm} — сферическая гармоника (см. табл. 3.1). С использованием коммутационных соотношений (6.97) и равенств (4.72) и (4.74) можно записать

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_z (\mathcal{L}_+ Y_{lm}) &= \frac{1}{\hbar} \mathcal{L}_z (\mathcal{L}_z \mathcal{L}_+ - \mathcal{L}_+ \mathcal{L}_z) Y_{lm} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \mathcal{L}_z^2 \mathcal{L}_+ Y_{lm} - \mathcal{L}_z \mathcal{L}_+ m Y_{lm}. \end{aligned} \quad (6.100)$$

Умножив (6.100) слева на \mathcal{L}_z^{-1} и преобразуя полученное выражение, получим

$$\mathcal{L}_z (\mathcal{L}_+ Y_{lm}) = \hbar (m + 1) \mathcal{L}_+ Y_{lm} \quad (6.101a)$$

и аналогичным способом найдем

$$\mathcal{L}_z (\mathcal{L}_- Y_{lm}) = \hbar (m - 1) \mathcal{L}_- Y_{lm}. \quad (6.101b)$$

Равенства (6.101) показывают, что функции $\mathcal{L}_+ Y_{lm}$ и $\mathcal{L}_- Y_{lm}$ являются собственными функциями оператора z -компоненты углового момента, соответствующими в первом случае собственному значению m с повышением на единицу, а во втором — значению m с понижением на единицу. С учетом (4.72) и (4.74) должны выполняться следующие соотношения:

$$\mathcal{L}_+ Y_{lm} = A_+ Y_{l, m+1}, \quad (6.102a)$$

$$\mathcal{L}_- Y_{lm} = A_- Y_{l, m-1}, \quad (6.102b)$$

где A_+ и A_- — коэффициенты пропорциональности. Поскольку все функции Y_{lm} должны быть нормированными и для m должно соблюдаться соотношение

$$-l \leq m \leq l,$$

можно найти эти коэффициенты:

$$A_+ = \hbar [l(l+1) - m(m+1)]^{1/2} = \hbar [(l-m)(l+m+1)]^{1/2}, \quad (6.103a)$$

$$A_- = \hbar [l(l+1) - m(m-1)]^{1/2} = \hbar [(l+m)(l-m+1)]^{1/2}. \quad (6.103b)$$

При помощи коммутационных соотношений (4.65) нетрудно убедиться, что оператор квадрата углового момента можно выра-

зять двумя различными способами:

$$\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_- \mathcal{L}_+ + \mathcal{L}_z^2 + \hbar \mathcal{L}_z, \quad (6.104a)$$

$$\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_+ \mathcal{L}_- + \mathcal{L}_z^2 - \hbar \mathcal{L}_z. \quad (6.104b)$$

Такое представление оператора \mathcal{L}^2 в отличие от прежнего [см. (4.66)] показывает, как все операторы в правой части равенств (6.104) действуют на одночастичную функцию. Разумеется, это не проявляется в простейшем случае, когда

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^2 Y_{lm} &= (\mathcal{L}_- \mathcal{L}_+ + \mathcal{L}_z^2 + \hbar \mathcal{L}_z) Y_{lm} = \\ &= \hbar^2 [l(l+1) - m(m+1) + m^2 + m] Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \end{aligned} \quad (6.105)$$

где получен очевидный результат [см. (4.71)]. Если \mathcal{L}^2 — полный угловой момент n частиц, то

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^2 &= \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2 = \left(\sum_{i=1}^n \mathcal{L}_{ix} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n \mathcal{L}_{iy} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n \mathcal{L}_{iz} \right)^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n \mathcal{L}_i^2 + 2 \sum_{i < j}^n \mathcal{L}_{iz} \mathcal{L}_{jz} + \sum_{i < j}^n (\mathcal{L}_{i+} \mathcal{L}_{j-} + \mathcal{L}_{i-} \mathcal{L}_{j+}); \end{aligned} \quad (6.106)$$

здесь при помощи индексов i и j обозначены операторы углового момента отдельных частиц. Такая форма оператора непосредственно применима к детерминантной функции и обычно используется в квантовой теории атомов.

Аналогичные соотношения имеют место для операторов спинового момента; следует лишь иметь в виду, какие значения могут принимать спиновые квантовые числа [см. (4.84)]. Поэтому для одноэлектронных спиновых операторов выражения (6.102) и (6.103) приобретают следующий вид:

$$\mathcal{S}_+ \alpha = 0, \quad (6.107a)$$

$$\mathcal{S}_+ \beta = \hbar \alpha, \quad (6.107b)$$

$$\mathcal{S}_- \alpha = \hbar \beta, \quad (6.107b)$$

$$\mathcal{S}_- \beta = 0, \quad (6.107г)$$

где $\mathcal{S}_+ = \mathcal{S}_x + i\mathcal{S}_y$, а $\mathcal{S}_- = \mathcal{S}_x - i\mathcal{S}_y$.

В качестве примера приведем полное выражение оператора \mathcal{S}^2 для системы из двух электронов:

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_1^2 + \mathcal{S}_2^2 + 2\mathcal{S}_{1z}\mathcal{S}_{2z} + \mathcal{S}_{1+}\mathcal{S}_{2-} + \mathcal{S}_{1-}\mathcal{S}_{2+}, \quad (6.108)$$

где численными индексами указана зависимость от координат соответствующих частиц. Чтобы можно было определить собственные функции этого оператора в форме линейной комбина-

ции слейтеровских детерминантов, введем слейтеровский детерминант вида

$$|\varphi_1\eta_1, \varphi_2\eta_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\eta_1(1), & \varphi_2(1)\eta_2(1) \\ \varphi_1(2)\eta_1(2), & \varphi_2(2)\eta_2(2) \end{vmatrix}, \quad (6.109)$$

причем будем различать два случая:

$$1. \eta_1 = \alpha, \eta_2 = \alpha \text{ либо } \eta_1 = \beta, \eta_2 = \beta.$$

При действии оператора (6.108) на детерминант $|\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha|$ с учетом (6.107) ненулевые вклады дадут лишь три первых члена этого оператора, так что

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^2 |\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha| &= \hbar^2 \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{2}{4} \right] |\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha| = \\ &= \hbar^2 \cdot 1(1+1) |\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha|; \end{aligned} \quad (6.110)$$

отсюда следует, что рассматриваемый детерминант является собственной функцией оператора \mathcal{P}^2 , соответствующей собственному значению $S = 1$ [см. (4.85)] и так называемому триплетному состоянию. Для большей наглядности стоит раскрыть детерминант:

$$|\varphi_1\alpha, \varphi_2\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \alpha(1)\alpha(2). \quad (6.111)$$

К аналогичному выводу мы бы пришли и в случае, когда обе спиновые функции являются β -функциями. Соответствующие детерминантные функции отличаются друг от друга собственным значением оператора \mathcal{P}_z , которое, согласно формуле (6.96), равно в первом случае \hbar , а во втором $-\hbar$.

$$2. \eta_1 = \alpha, \eta_2 = \beta \text{ либо } \eta_1 = \beta, \eta_2 = \alpha.$$

Если действовать оператором (6.108) на оба соответствующих детерминанта, станет ясно, что ни один из них не является собственной функцией оператора \mathcal{P}^2 . Однако, если построить из них линейную комбинацию, обнаружится, что

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\alpha, \varphi_2\beta| \pm |\varphi_1\beta, \varphi_2\alpha|) \right\} &= \\ &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{2}{4} \pm 1 \right) |\varphi_1\alpha, \varphi_2\beta| + \right. \\ &\quad \left. + \left(1 \pm \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{2}{4} \right] \right) |\varphi_1\beta, \varphi_2\alpha| \right\}, \end{aligned} \quad (6.112)$$

где комбинация со знаком плюс отвечает триплетному состоянию ($S = 1$), а комбинация со знаком минус — синглетному состоянию ($S = 0$). Общим свойством этих функций является то,

что соответствующее им значение z -компоненты полного спинового момента равно нулю. Развернутая форма функции (6.112)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\alpha, \varphi_2\beta\rangle \pm |\varphi_1\beta, \varphi_2\alpha\rangle) = \\ = \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) \pm \alpha(2)\beta(1)] [\varphi_1(1)\varphi_2(2) \mp \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \quad (6.113)$$

позволяет сравнить ее с выражением (6.111), откуда следует, что для триплетного состояния характерно образование волновой функции в виде произведения симметричной спиновой и антисимметричной пространственной частей, в то время как волновая функция синглетного состояния представляет собой произведение антисимметричной спиновой и симметричной пространственной частей.

Приведенный пример двухэлектронной системы показывает, каким способом можно исследовать свойства симметрии мультипликативных функций типа слейтеровских детерминантов. Допустим, что пространственные (молекулярные) орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots$, входящие в слейтеровский детерминант, соответствуют неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i, \dots$. Тогда симметрия детерминанта отвечает произведению представлений, которое, вообще говоря, является приводимым и может быть разложено на неприводимые представления в соответствии с формулой (6.40):

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \dots \otimes \Gamma_i \otimes \dots = \Gamma = \sum_I \Gamma_I. \quad (6.114)$$

Подобным образом можно интерпретировать произведение спиновых функций, которое в общем также порождает приводимое представление

$$\Gamma_{(1/2)} \otimes \Gamma_{(1/2)} \otimes \dots \otimes \Gamma_{(1/2)} = \sum_S \Gamma_{(S)}. \quad (6.115)$$

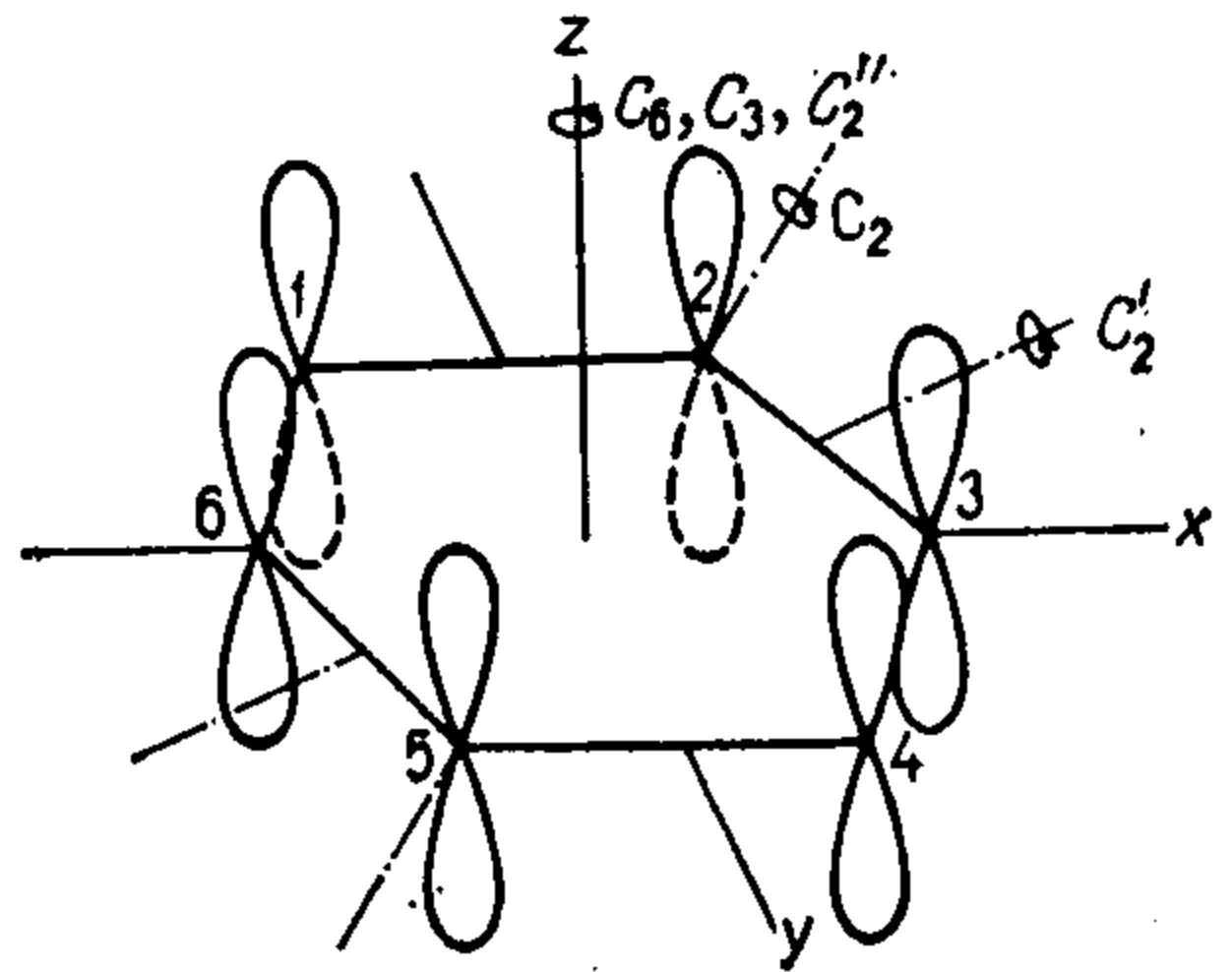
Разложение последнего представления на неприводимые составляющие отвечает чистым спиновым состояниям многоэлектронной системы. Разумеется, этот прием лишь по-иному выражает то, что уже известно нам под названием векторного сложения спиновых моментов [см. (4.85), (4.79)].

Затем результирующие состояния, отвечающие произведениям пространственных и спиновых функций, можно классифицировать при помощи пары символов: Γ_I и $\Gamma_{(S)}$. Первый из них указывает, как ведет себя функция при преобразованиях пространственных координат, а второй — свойства функции по отношению к операциям, действующим на спиновые переменные. Разумеется, на полную функцию налагается также общее требова-

ние, чтобы она удовлетворяла принципу Паули, т. е. была антисимметричной по отношению к перестановке координат электронов.

Для того чтобы можно было записать в явном виде левые части равенств (6.114) и (6.115), необходимо знать, насколько заполнены одноэлектронные энергетические уровни, или, другими словами, какова электронная конфигурация системы. Проиллюстрируем решение этой задачи на конкретном примере. Рассмотрим молекулу бензола в так называемом π -электронном приближении, в котором явно учитываются лишь наименее связанные электроны двойных связей (подробнее об этом см. ниже).

Рис. 6.5. Элементы симметрии молекулы бензола.



Допустим, что электронные состояния такой системы можно описывать линейными комбинациями p -орбиталей, ориентированных перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Тогда при выбранной на рис. 6.5 ориентации орбиталей можно использовать линейные комбинации шести p_z -орбиталей, локализованных на ядрах углеродных атомов. Молекула бензола представляет собой удачный пример, потому что ее высокая симметрия обуславливает наличие вырожденных одноэлектронных состояний, которые вносят в анализ симметрии состояний специфические осложнения.

Шесть атомных p_z -орбиталей (в дальнейшем мы будем обозначать их просто p_i , где индексом i указана принадлежность к соответствующему атому) образуют базис приводимого представления Γ группы симметрии D_{6h} . Его приведение при помощи таблиц характеров (см. табл. 6.5) дает такой результат:

$$\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}. \quad (6.116)$$

Будем иметь в виду, что p_z -орбитали антисимметричны по отношению к отражению в плоскости xy (σ_h). Подобно тому как это было сделано в рассмотренном выше примере электрона в поле четырех протонов, на основании учета симметрии можно полностью определить вид молекулярных орбиталей (в ненормиро-

ванной форме):

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 (A_{2u}) &= p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6, \\
 \varphi_2 (E_{1g}) &= p_1 + p_2 - p_4 - p_5, \\
 \varphi_3 (E_{1g}) &= p_1 - p_2 - 2p_3 - p_4 + p_5 + 2p_6, \\
 \varphi_4 (E_{2u}) &= p_1 + p_2 - 2p_3 + p_4 + p_5 - 2p_6, \\
 \varphi_5 (E_{2u}) &= p_1 - p_2 + p_4 - p_5, \\
 \varphi_6 (B_{2g}) &= p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6.
 \end{aligned}
 \tag{6.117}$$

Любой расчет в рамках одноэлектронного приближения (например, по методу Хюккеля) приводит к следующей последовательности энергетических уровней (в порядке повышения энергии): A_{2u} , E_{1g} , E_{2u} , B_{2g} (см. рис. 6.6). Размещение шести электронов, которые образуют « π -электронную» систему бензола, по одноэлектронным уровням энергии определяет электронную конфигурацию этой системы. Для данной электронной конфигурации возможны состояния с различной пространственной симметрией и спиновой мультиплетностью.

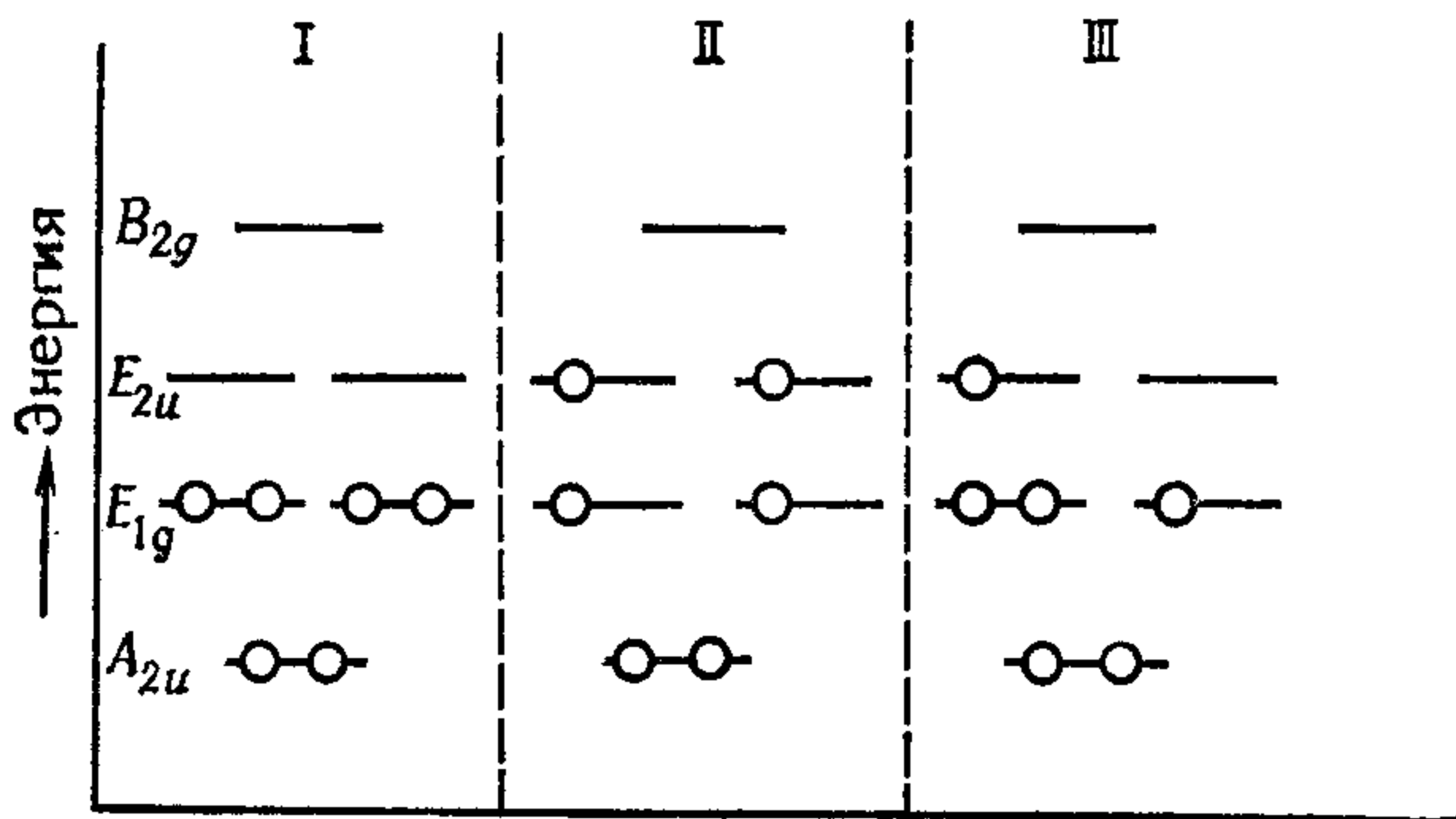


Рис. 6.6. Схематическое изображение некоторых электронных конфигураций π -электронной системы молекулы бензола.

В качестве первого примера на рис. 6.6 изображена конфигурация основного состояния [см. (5.45)], имеющая вид $(A_{2u})^2 (E_{1g})^4$, где верхние индексы указывают заселенности уровней. В такой конфигурации все связывающие уровни полностью заселены электронами и, очевидно, при полностью спаренных спинах существует единственный способ реализации заселения молекулярных орбиталей. Поэтому указанной конфигурации отвечает всего лишь одно состояние, которое обозначается ${}^1A_{1g}$; здесь одновременно указывается мультиплетность состояния (верхний индекс) и полная пространственная симметрия. Не за-

держиваясь на более подробном обсуждении, перейдем к анализу двукратно возбужденной конфигурации $(A_{2u})^2(E_{1g})^2(E_{2u})^2$, также изображенной на рис. 6.6; из всех возможных двукратно возбужденных конфигураций она дает наибольшее число состояний и поэтому может быть использована для иллюстрации общего подхода к их определению [15].

Прежде всего, имеет смысл разбить полную электронную систему на отдельные подсистемы (ПС), занимающие вырожденные или невырожденные уровни. Таким подсистемам соответствуют определенные электронные состояния, которые можно использовать для установления полных электронных состояний путем образования прямых произведений отдельных электронных состояний.

При изучении двукратно возбужденной конфигурации в качестве первой подсистемы выберем пару электронов, занимающих уровень A_{2u} . Поскольку данный уровень невырожден, эти электроны в соответствии с принципом Паули имеют противоположные спины и их полный спин равен нулю; следовательно, мультиплетность такой подсистемы равна единице. Пространственную симметрию рассматриваемого состояния подсистемы можно представить в виде прямого произведения, для которого в соответствии с табл. 6.5 имеем

$$A_{2u} \otimes A_{2u} = A_{1g}. \quad (6.118)$$

Таким образом, первой подсистеме электронов отвечает единственное состояние, что символически можно записать так:

$$\text{ПС} [(A_{2u})^2] = {}^1A_{1g}. \quad (6.119)$$

Нетрудно убедиться в том, что аналогичными свойствами симметрии обладает любая подсистема электронов, образующая замкнутую оболочку. Вторую подсистему образуют электроны, которые частично заполняют вырожденный уровень E_{1g} . Принцип Паули позволяет паре электронов на этом уровне находиться в одном из двух различных состояний полного спина, а именно в состояниях с $S = 0$ и $S = 1$, в зависимости от того, имеют ли эти электроны одинаковые или противоположные спины. Эта ситуация подобна той, которую мы исследовали в случае двухэлектронной системы [начиная с равенства (6.109)], когда в триплетном состоянии система характеризуется антисимметричной, а в синглетном состоянии — симметричной пространственной функцией. В связи с этой проблемой укажем, что произведение представлений с базисом (6.50), возникающим из двух наборов функций $\varphi_i, i = 1, \dots, m$ и $\psi_i, i = 1, \dots, m$ ($m \geq 2$), каждая из которых образует базис одного и того же неприводимого представления $A^{(T)}$, $T \in G$ (так что $\varphi_i \equiv \psi_i$), можно представить в виде прямой суммы двух представлений

(не обязательно неприводимых). Одно из представлений можно скомбинировать с синглетной функцией, а другое — с триплетными функциями. Первому представлению, имеющему размерность $\frac{1}{2} m(m+1)$, соответствует базис так называемого *симметричного произведения* $(\varphi_i \psi_j + \varphi_j \psi_i)$, а второму представлению, имеющему размерность $\frac{1}{2} m(m-1)$, соответствует базис так называемого *антисимметричного произведения* $(\varphi_i \psi_j - \varphi_j \psi_i)$.

Укажем теперь, как можно выразить простым способом характеры $[\chi_A^2]_S^{(T)}$ и $[\chi_{A'}^2]_A^{(T)}$, $T \in \mathbf{G}$, связанные с представлениями, определенными на базисах симметричных (S) и антисимметричных (A) произведений. Результат действия оператора \mathcal{T} данной группы симметрии \mathbf{G} , например, на произвольную функцию из базиса симметричного произведения, согласно (6.49), можно записать так:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\varphi_i \psi_j + \varphi_j \psi_i) &= \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m A_{ki}^{(T)} A_{lj}^{(T)} (\varphi_k \psi_l + \varphi_l \psi_k) = \\ &= \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m A_{kj}^{(T)} A_{li}^{(T)} (\varphi_k \psi_l + \varphi_l \psi_k) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m (A_{ki}^{(T)} A_{lj}^{(T)} + A_{kj}^{(T)} A_{li}^{(T)}) (\varphi_k \psi_l + \varphi_l \psi_k). \end{aligned} \quad (6.120)$$

Из (6.50) и (6.51) следует, что для диагонального элемента произведения, являющегося прямым произведением двух представлений, должно выполняться условие $l = k, l = j$; тогда характер представления (6.120) можно выразить следующим образом:

$$[\chi_A^2]_S^{(T)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (A_{ii}^{(T)} A_{jj}^{(T)} + A_{jj}^{(T)} A_{ii}^{(T)}). \quad (6.121)$$

Согласно равенству (6.54), первый член суммы в (6.121) равен квадрату характера представления $\mathbf{A}^{(T)}$, $T \in \mathbf{G}$; второй член представляет собой след матричного произведения двух матриц $\mathbf{A}^{(T)}$ и, таким образом, отвечает характеру матрицы $\mathbf{A}^{(\mathcal{V})}$, где \mathcal{V} — операция, соответствующая двукратному действию оператора \mathcal{T} ,

$$\mathcal{V} = \mathcal{T}^2. \quad (6.122)$$

Сказанное позволяет окончательно переписать равенство (6.121) в таком виде:

$$[\chi_A^2]_S^{(T)} = \frac{1}{2} [(\chi_A^{(T)})^2 + \chi_A^{(\mathcal{V})}]. \quad (6.123)$$

Подобным образом можно показать, что для представления, отвечающего базису антисимметричного произведения, имеет место выражение

$$[\chi_A^2]_A^{(T)} = \frac{1}{2} [(\chi_A^{(T)})^2 - \chi_A^{(TT)}]. \quad (6.124)$$

Равенства (6.123) и (6.124) позволяют без труда найти симметричную и антисимметричную части прямого произведения $E_{1g} \otimes E_{1g}$, необходимые для определения возможных состояний пары электронов, которые находятся на вырожденном уровне E_{1g} . Выражения для $(\chi_{E_{1g}}^{(T)})^2$ дают квадраты характеров неприводимого представления E_{1g} группы D_{6h} и приведены в нижней части табл. 6.5. При определении величин $\chi_{E_{1g}}^{(TT)}$ снова используются характеры группы D_{6h} , причем сначала по формуле (6.122) определяют операцию \mathcal{V} , а затем находят соответствующий ей характер. Так, например, повторное применение операции \mathcal{C}_6 приводит к операции \mathcal{C}_3 , повторение операции \mathcal{C}_2 приводит к \mathcal{C} и т. д. Результирующие значения характеров $\chi_{E_{1g}}^{(TT)}$ вместе с величинами $[\chi_{E_{1g}}^2]_S^{(T)}$ и $[\chi_{E_{1g}}^2]_A^{(T)}$, определяемыми равенствами (6.123) и (6.124), также приведены в табл. 6.5. Сравнение значений характеров в последней строке этой таблицы со значениями характеров представления A_{2g} показывает, что все характеры совпадают. Поскольку антисимметричная пространственная мультипликативная функция комбинирует с триплетным спиновым состоянием, в данном случае выполняются условия для существования состояния ${}^3A_{2g}$. Характер симметричного произведения представлений, очевидно, соответствует приводимому представлению, которое можно разложить при помощи формулы (6.56) на прямую сумму неприводимых представлений $(A_{1g} + E_{2g})$. Если принять во внимание, что эти пространственные функции комбинируют с синглетными спиновыми функциями, возможные состояния второй подсистемы электронов можно записать в виде

$$\text{ПС} [(E_{1g})^2] = {}^1A_{1g} + {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g}. \quad (6.125)$$

Аналогичным способом нетрудно показать, что и для третьей подсистемы электронов получается такое же разложение

$$\text{ПС} [(E_{2u})^2] = {}^1A_{1g} + {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g}. \quad (6.126)$$

Таким образом, все состояния соответствующей конфигурации $(A_{2u})^2(E_{1g})^2(E_{2u})^2$ рассматриваемой шестиэлектронной

системы должны определяться прямым произведением

$$\begin{aligned} \text{ПС} [(A_{2u})^2] \otimes \text{ПС} [(E_{1g})^2] \otimes \text{ПС} [(E_{2u})^2] = \\ = ({}^1A_{1g} + {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g}) \otimes ({}^1A_{1g} + {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g}). \end{aligned} \quad (6.127)$$

Здесь принимается во внимание то, что прямое произведение, одним из сомножителей которого является симметричное представление ${}^1A_{1g}$, обладает точно такой же пространственной и спиновой симметрией, как и выражение, умножаемое на симметричное представление ${}^1A_{1g}$. Разворачивая (6.127) и упрощая полученный результат, найдем

$$\begin{aligned} {}^1A_{1g} + {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_{2g} + {}^1E_{2g} \otimes {}^1E_{2g} + {}^1E_{2g} \otimes {}^3A_{2g} + \\ + {}^3A_{2g} + {}^3A_{2g} \otimes {}^1E_{2g} + {}^3A_{2g} \otimes {}^3A_{2g} = \\ = {}^5A_{1g} + {}^3A_{1g} + 3{}^1A_{1g} + 2{}^3A_{2g} + {}^1A_{2g} + 2{}^3E_{2g} + 3{}^1E_{2g}, \end{aligned} \quad (6.128)$$

причем здесь мы использовали еще правило векторного сложения спинового момента [см. формулы (4.85), (4.79)], согласно которому два триплетных состояния могут дать квинтетное, триплетное и синглетное состояния.

Анализ состояний для указанной конфигурации намного сложнее остальных случаев, и поэтому отыскание возможных состояний для других конфигураций является уже не настолько трудным делом. Так, например, однократно возбужденной конфигурации $(A_{2u})^2(E_{1g})^3(E_{2u})^1$, также схематически изображенной на рис. 6.6, соответствуют состояния, которые можно вывести из прямого произведения:

$${}^2E_{1g} \otimes {}^2E_{2u} = {}^3B_{1u} + {}^3B_{2u} + {}^3E_{1u} + {}^1B_{1u} + {}^1B_{2u} + {}^1E_{1u}. \quad (6.129)$$

При обсуждении прямого произведения внимательному читателю может показаться непонятным различие между случаем, когда изучается симметрия «внутри» вырожденного уровня, и случаем, когда отыскивают выражение для прямого произведения отдельных состояний, соответствующих подсистемам электронов [см., например, (6.126) и (6.129)]. Это различие связано с необходимостью выполнения принципа Паули и проявляется в том, что в первом случае не реализуются все возможные сочетания пространственных типов симметрии со спиновыми состояниями, как это имеет место во втором случае.

Приведенные здесь рассуждения охватывают почти все ситуации, с которыми можно столкнуться при изучении свойств симметрии конфигураций, за исключением электронной конфигурации $(T)^3$, где T — одно из трехкратно вырожденных неприводимых представлений, встречающихся в некоторых группах высокой симметрии. Здесь мы отметим лишь, что при анализе

таких конфигураций можно поступать подобно тому, как это делается при определении атомных термов, когда используются операторы повышения и понижения (6.98) и (6.107) соответственно.

6.8. Расчеты симметричных систем по методу возмущений

В этом разделе мы ограничимся несколькими замечаниями, которые дополняют изложение метода возмущений (см. разд. 4.6) с учетом взаимосвязи между симметрией исходной и возмущенной систем.

Будем исходить из основного уравнения метода возмущений (4.145), в котором предполагается, что гамильтониан \mathcal{H} исследуемой системы можно разложить на гамильтониан невозмущенной системы \mathcal{H}° и оператор возмущения \mathcal{V}° :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\circ} + \lambda \mathcal{V}^{\circ}, \quad (6.130)$$

где λ — некоторый параметр. Грубо говоря, \mathcal{H}° отвечает приближенному решению рассматриваемой задачи без учета эффектов, описываемых лишь при помощи вклада \mathcal{V}° . Поэтому можно ожидать, что оператор \mathcal{H}° имеет более высокую симметрию, чем гамильтониан \mathcal{H} и, следовательно, группа преобразований симметрии \mathbf{G} оператора \mathcal{H} должна быть подгруппой группы преобразований симметрии \mathbf{G}_0 невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}° .

Рассмотрим какой-либо уровень энергии E_i° невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}° , который имеет g -кратное вырождение. Согласно теореме 6.1 (см. разд. 6.4), соответствующие этому уровню собственные функции $\psi_1^{\circ}, \psi_2^{\circ}, \dots, \psi_g^{\circ}$ (см. последнюю часть разд. 4.6) образуют базис неприводимого представления Γ° группы \mathbf{G}_0 . Снижение симметрии под действием возмущения \mathcal{V}° может привести к тому, что в новой группе симметрии \mathbf{G} представление Γ° окажется приводимым:

$$\Gamma^{\circ} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + \Gamma_m. \quad (6.131)$$

Физический смысл происходящего при этом разложения исходного представления на m неприводимых представлений группы \mathbf{G} заключается в том, что под влиянием возмущения происходит расщепление исходного энергетического уровня E_i° на m новых уровней, которые можно классифицировать по неприводимым представлениям группы \mathbf{G} . К такому же выводу, разумеется, можно прийти в результате анализа матричных элементов секу-

лярного детерминанта (4.160) при учете правил отбора [см. (6.65)], если выразить матричные элементы оператора \mathcal{U} в базисе функций со свойствами симметрии, отвечающими группе G .

К практическим применениям указанного общего подхода принадлежит один из квантовохимических методов расчета свойств неорганических комплексных соединений — так называемая теория кристаллического поля, которая основана на следующей модели. Гамильтониан свободного атома, в котором учитываются только электростатические взаимодействия, инвариантен относительно одновременного вращения координат всех электронов. Наличие у гамильтониана симметрии такого типа ведет к вырождению уровней в рамках термов; например, для одного электрона, находящегося в d -состоянии, это означает, что его энергетический уровень пятикратно вырожден, т. е. ему соответствуют пять различных d -функций. Если атом теперь подвергнется действию лигандов (химически связанных с ним соседних атомов) и возникший при этом комплекс будет иметь симметрию, отвечающую группе G , то исходная сферическая симметрия атома нарушится и вместе с ней изменится исходное вырождение уровней. Квантовые числа L и M_L перестают быть «хорошими» квантовыми числами, поэтому вместо них следует ввести новые квантовые числа Γ и m_Γ , где Γ — неприводимое представление группы G , а m_Γ — компонента этого представления, если неприводимое представление Γ является многомерным. Мы видели, например, в разд. 6.6 при описании конструирования гибридных орбиталей, что если атом помещен в поле лигандов октаэдрической симметрии (см. рис. 6.4), то его вырожденные d -состояния расщепляются на два новых состояния, которые соответствуют неприводимым представлениям E и T группы O . Следовательно, исходный пятикратно вырожденный уровень расщепляется на два новых энергетических уровня, один из которых трехкратно вырожден, а другой двукратно вырожден.

Список литературы

1. Хейне В., Теория групп в квантовой механике, ИЛ, М., 1963.
2. Смирнов В. И., Курс высшей математики, том III, часть 1, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1958, стр. 288.
3. Смирнов В. И., Курс высшей математики, том III, часть 1, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1958, стр. 278.
4. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Г., Квантовая химия, ИЛ, 1948.
5. Давтян О. К., Квантовая химия, «Высшая школа», М., 1962.
6. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, ИЛ, М., 1964.
7. Griffith J. S., The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
8. Vlček A. A., Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin, Academia, Praha, 1966.

9. *McWeeny R.*, Symmetry, Pergamon Press, Oxford, The Macmillan Company, New York, 1963.
10. *Altmann S. I.*, Group Theory, in Quantum Theory, II. Aggregates of Particles, Bates D. R. (Ed.), Academic Press, New York, 1962, p. 87.
11. *Джаффе Г., Орчин М.*, Симметрия в химии, «Мир», М., 1967; *Orchin M., Jaffé H. H.*, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1971.
12. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, Wiley, New York, 1963.
13. *Паулинг Л.*, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
14. *Kimball G. E.*, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).
15. *Ellis R. L., Jaffé H. H.*, J. Chem. Educ., 48, 92 (1971).

7. Атомные орбитали (АО) и молекулярные орбитали (МО)

7.1. Значение водородоподобных орбиталей: атомные орбитали

В химии редко удастся непосредственно использовать решение уравнения Шрёдингера для атома водорода при рассмотрении более сложных систем. И все же это решение оказывается полезным для изучения более сложных атомов и даже молекул.

Мы уже упоминали о возможных способах графического изображения радиальных и угловых частей водородоподобных функций — атомных орбиталей. Поэтому ограничимся здесь лишь несколькими замечаниями.

а. Использование ЭВМ позволяет получить информацию об изображении более сложных АО [1].

б. Во многих практических задачах применяется графическое изображение угловых частей АО. В связи с этим следует напомнить, что на рис. 3.10б графически указана область пространства, в которой (с заданной вероятностью) находится электрон. Было бы неправильно понимать такое изображение как указание области пространства, в которой «размазан» заряд электрона.

в. При изображении АО следует обязательно указывать знак волновой функции (+ или —) в ее отдельных частях. Эта информация существенна при выяснении симметрии исследуемых систем и вычислениях некоторых интегралов. Вместе с тем отметим, что знак волновой функции не имеет физического смысла (поскольку его нельзя сопоставить с какой бы то ни было наблюдаемой величиной).

При качественном рассмотрении часто исходят из принципа эффективного перекрывания атомных орбиталей (см. стр. 168), на основании которого строят одноэлектронные функции, простирающиеся на всю молекулу, — молекулярные орбитали, описывающие электронные состояния молекул. При этом нередко используют не сами атомные орбитали (водородоподобные функции), а их линейные комбинации, которые называют гибридными орбиталями (имеются в виду линейные комбинации орбиталей, отвечающих одному атому, которые рассматривались в разд. 6.6).

7.2. Гибридизация [2]

Представление о гибридизации играет важнейшую роль при описании строения неорганических и органических молекул. С понятиями «гибридизация» и «гибридные орбитали» мы уже сталкивались в разд. 6.6, где было описано, как с учетом симметрии и использованием теории групп строятся гибридные орбитали. В данном разделе мы будем интересоваться физическим аспектом проблемы. Наиболее подробно мы рассмотрим гибридизацию орбиталей атома углерода, поскольку, с одной стороны, этот атом является основной структурной единицей важного и распространенного класса органических соединений, а с другой стороны, данный пример чрезвычайно поучителен.

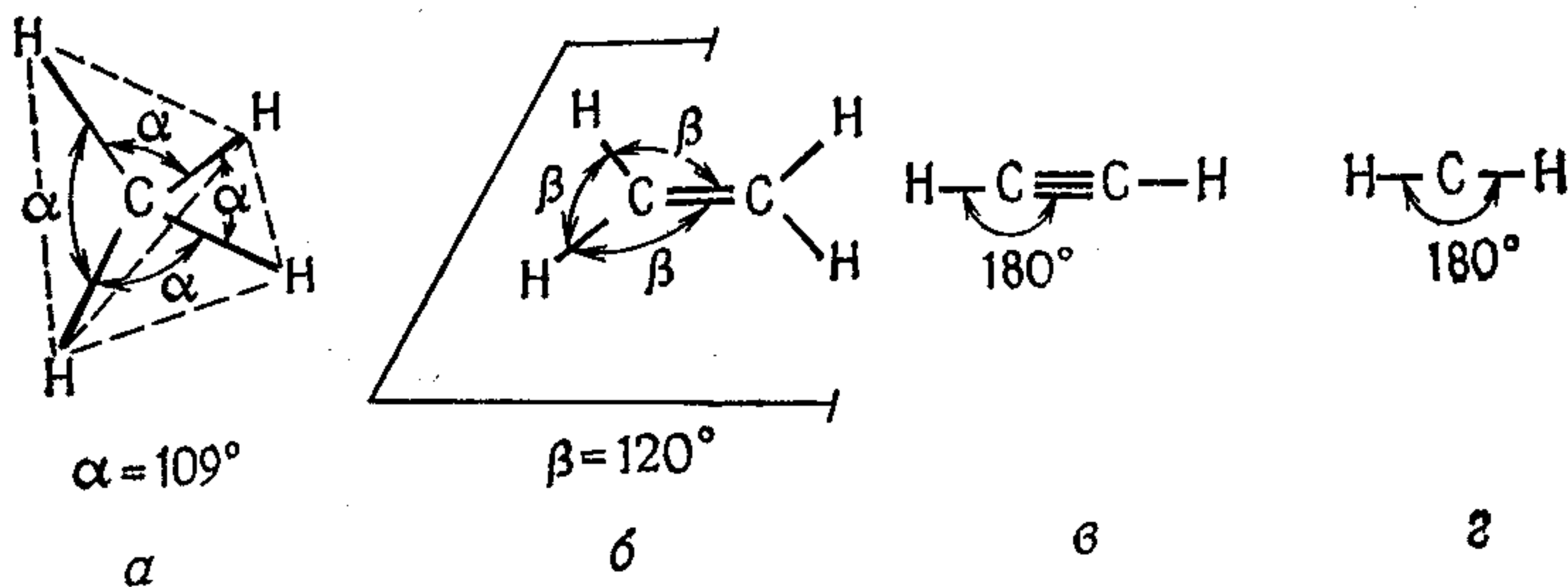


Рис. 7.1. Различные типы соединений углерода: метан (а), этилен (б), ацетилен (в), карбен (г).

Начнем с рассмотрения типов связи в соединениях углерода (рис. 7.1). Основное состояние (3P) атома углерода отвечает σ -двоесвязному атому, валентности которого направлены друг к другу под прямым углом. Однако ни для одной из приведенных на рис. 7.1 молекул такого положения не наблюдается. Указанное несоответствие можно преодолеть, если перевести атом углерода в возбужденное состояние (5S ; см. рис. 7.2) и из четырех орбиталей ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), на каждой из которых находится по одному электрону, образовать четыре новые орбитали в виде линейных комбинаций исходных орбиталей. Оказывается, что новые орбитали, называемые гибридными, эквивалентны и имеют совершенно иную направленность в пространстве по сравнению с исходными: оси новых орбиталей направлены друг к другу под углом $\sim 109^\circ$. Нетрудно представить себе пространственное расположение этих орбиталей: если поместить ядро атома в центр правильного четырехгранника (тетраэдра), каждая из гибридных орбиталей будет направлена в сторону одной из его вершин. Указанные орбитали называют sp^3 -гибридными или тетраэдрическими; иногда их обозначают как te_1, te_2, te_3, te_4 .

Эти орбитали имеют следующий вид (см. рис. 7.3):

$$\begin{aligned} te_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ te_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ te_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ te_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \quad (7.1)$$

На рис. 7.4 показаны все четыре sp^3 -гибридные орбитали; для наглядности изображены лишь их большие части*), которым соответствует максимальная вероятность нахождения электрона. Такие гибридные орбитали используют при теоретическом описании насыщенных соединений углерода. Для описания сопряженных соединений решающее значение имеют тригональная гибридизация sp^2 и линейная гибридизация sp (см. рис. 7.4б, в).

Таблица 7.1

Различная гибридизация орбиталей атома углерода^а

s	p_x	p_y	p_z	Гибридные орбитали ^б	Негибридные орбитали	$\theta^в$, град
1	1	1	1	sp^3 (4)	Ни одной	109
1	1	1	1	sp^2 (3)	p_z	120
1	1	1	1	sp (2)	p_y, p_z	180
1	1	1	1	—	Все	—

^а В рамки заключены АО, используемые для построения гибридных орбиталей.

^б В скобках указано число орбиталей.

^в Угол между гибридными орбиталями.

Как мы увидим позже, гибридные орбитали (sp^2, sp) используются при образовании σ -связей С—С и С—Н, а негибридные орбитали ($p_z; p_z$ и p_y) — при образовании π -связей, которые обуславливают специфические свойства сопряженных соединений

*) Вдоль оси каждой такой большей части гибридной орбитали, но с противоположной стороны расположена отделенная узловой поверхностью меньшая часть орбитали, которая для упрощения на рис. 7.4 не показана, но видна на рис. 7.3.

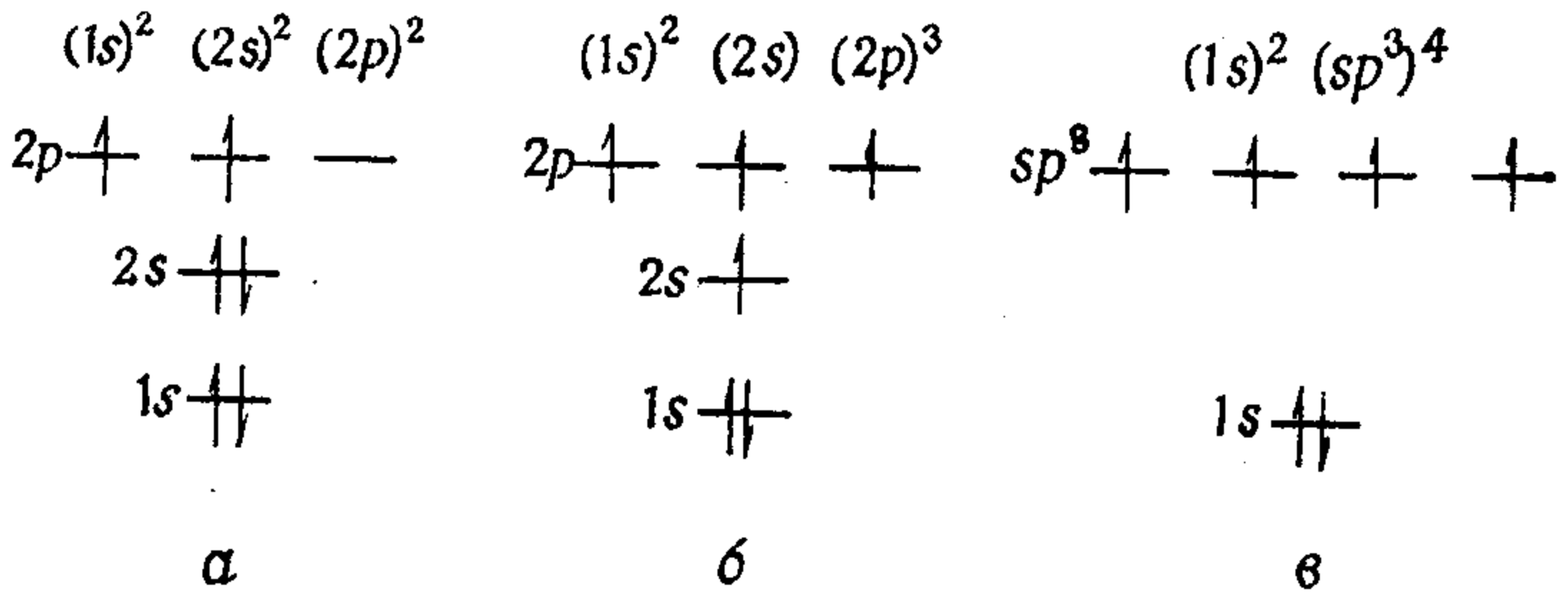


Рис. 7.2. Различные состояния атома углерода.

a — основное состояние 3P (σ -двоесвязное), **b** — возбужденное состояние 4S (четырёхсвязное негибризованное), **в** — гибризованное состояние sp^3 (σ -четырёхсвязное).

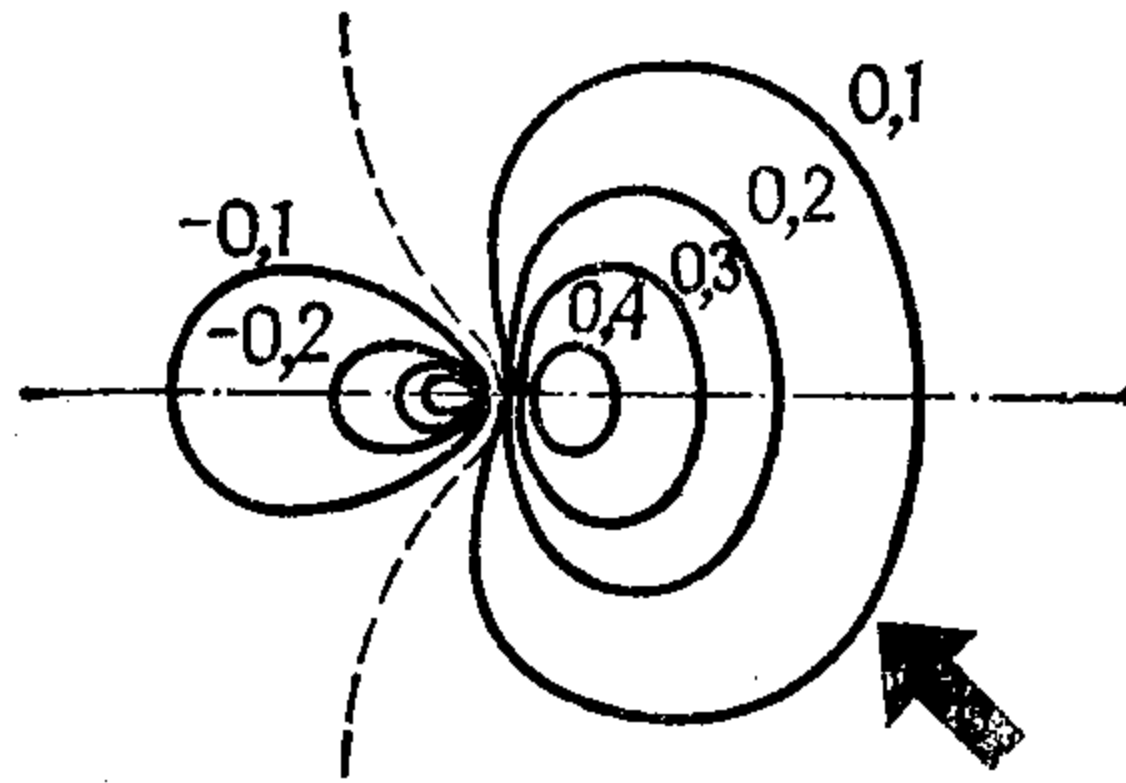


Рис. 7.3. Линии равной электронной плотности для sp^3 -гибридной орбитали.

- - - узловая поверхность; - · - ось симметрии; жирная стрелка указывает часть орбитали, которую обычно изображают (в сильно деформированном виде) в качестве sp^3 -орбитали (см. рис. 7.4)

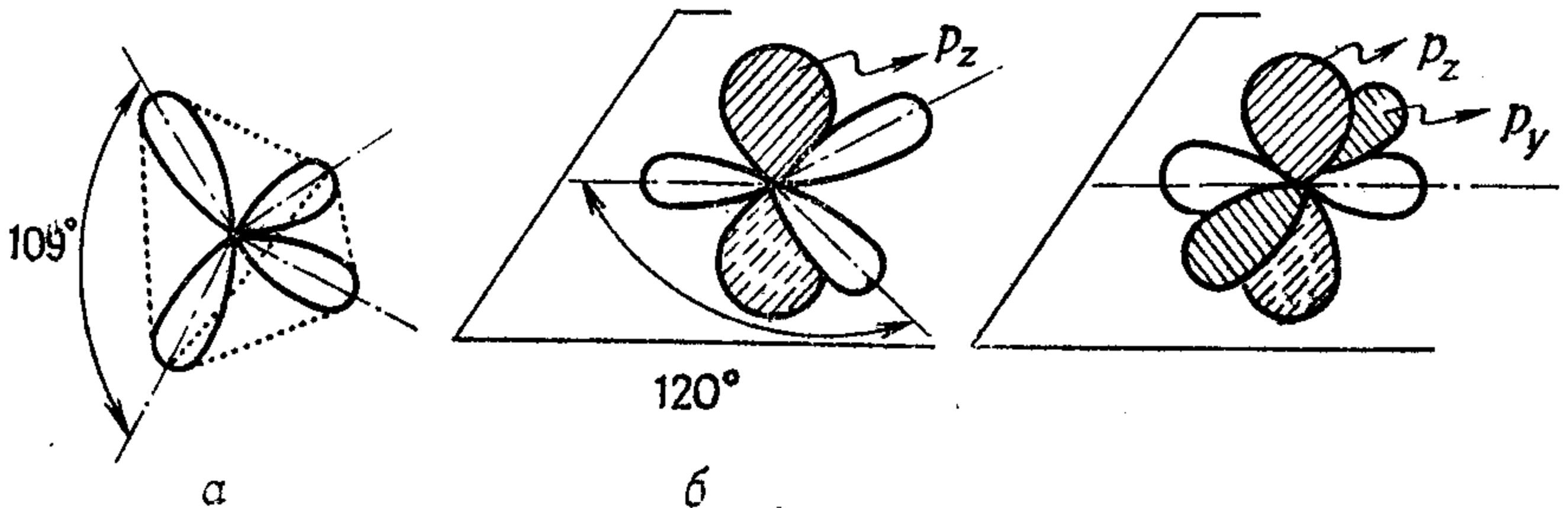


Рис. 7.4. Гибридные орбитали атома углерода (не заштрихованы): sp^3 (a), sp^2 (б), sp (в). Негибридные орбитали заштрихованы (внизу, под изображенными на рисунке плоскостями, они заштрихованы пунктирными линиями).

(с сопряженными двойными или тройными связями); см. табл. 7.1.

В связи с обсуждением комплексных соединений атомов высших периодов представляют интерес координационное число и геометрия связей центрального атома (табл. 7.2); этим вопросам посвящены также разд. 6.6 и 10.6. Чаще всего в этом случае встречается октаэдрическая d^2sp^3 -гибридизация, при которой отдельные гибридные орбитали направлены (к лигандам) вдоль

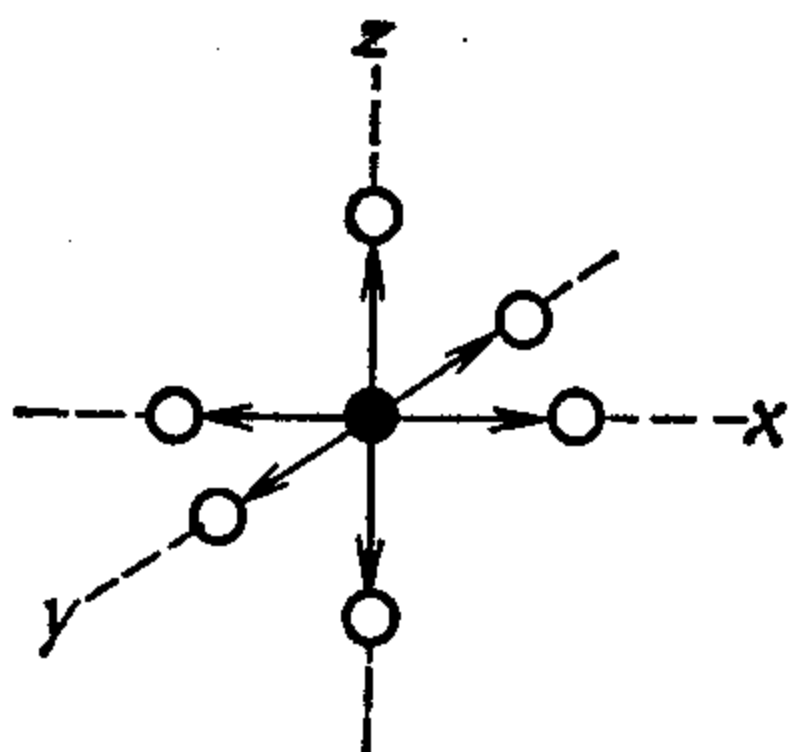


Рис. 7.5. Модель октаэдрического комплекса: центральный атом (●) и лиганды (○). Гибридные орбитали d^2sp^3 схематичеки изображены стрелками.

осей прямоугольной системы координат (рис. 7.5); см. также разд. 6.6 и 10.6. В частности, гибридная орбиталь, направленная в сторону положительной части оси z , описывается выражением (6.94).

Таблица 7.2

Гибридизация орбиталей центрального атома в комплексах

Геометрия комплекса	Координационное число (число гибридных орбиталей)	Гибридные орбитали
Линейная	2	sp dp
Нелинейная	2	ds
Плоская тригональная (углы 120°)	3	sp^2 dp^2
Тригонально-пирамидальная	3	d^3 f^2p
Тетраэдрическая	4	sp^3 f^3s
Квадратная	4	fsp^2 f^2p^2
Тригонально-бипирамидальная	5	dsp^3 d^3sp
Плоская пентагональная	5	d^3p^2
Октаэдрическая	6	d^2sp^3
Додекаэдрическая	8	d^4sp^3

7.3. Молекулярные орбитали

В разд. 5.5 и 5.6 мы познакомились с понятием одноэлектронной волновой функции (функции, зависящей от координат отдельного электрона), при помощи которой описываются состояния электронов в молекулах в рамках одноэлектронного приближения. Такие функции называют молекулярными орбиталями (МО) и обозначают греческой буквой φ . Мы рассмотрели также эффективный метод построения таких МО в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), носящий поэтому сокращенное название МО ЛКАО:

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu} \chi_{\mu}. \quad (7.2)$$

Здесь c_{μ} представляют собой пока еще не определенные постоянные, а χ_{μ} — отдельные АО, которые учитываются при построении МО. Вид молекулярных орбиталей подробнее обсуждается в разд. 5.6.

Атомы объединяются в молекулы до тех пор, пока этот процесс сопровождается уменьшением полной энергии системы. Оказывается, что образование ковалентной связи можно описать двумя на первый взгляд различными методами — методом МО и методом валентных структур (валентных связей, ВС). Впрочем, можно доказать, что эти методы во многих отношениях эквивалентны (см. разд. 10.5). Учитывая также тот факт, что для сложных молекул использование метода ВС связано с определенными трудностями, мы ограничимся рассмотрением метода МО.

Было установлено, что ковалентная связь возникает в том случае, когда осуществляется эффективное перекрывание атомных орбиталей (условия образования ионной связи будут рассмотрены в другом месте). Это обстоятельство можно использовать для качественной оценки характера связи в молекулах без проведения расчетов вариационным методом или методами теории возмущений.

Перекрывание атомных орбиталей количественно хорошо описывается при помощи интеграла перекрывания. Поскольку нас прежде всего интересует перекрывание между атомными орбиталями, воспользуемся следующим определением этого интеграла:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau, \quad (7.3)$$

где χ_{μ} и χ_{ν} — атомные орбитали, локализованные на одном атоме или на двух разных атомах. Вообще говоря, интеграл перекры-

вания имеет более широкое значение, и вместо χ_μ и χ_ν в него могут входить разные другие функции. В том случае, когда подынтегральные функции одинаковы, интеграл перекрывания превращается в нормировочный интеграл, при помощи которого записывается условие нормировки:

$$\int |\chi_\mu|^2 d\tau = 1. \quad (7.4)$$

Как мы увидим, значение интеграла (7.3) лежит в пределах $(-1, +1)$. Для возникновения химической связи величина $S_{\mu\nu}$ должна быть положительной, а чтобы связь была достаточно прочной, значение $S_{\mu\nu}$ должно быть сравнительно большим. В соответствии с принципом максимального перекрывания также предполагается, что между величиной интеграла перекрывания и прочностью связи имеется прямо пропорциональная зависимость.

Вычисление интегралов перекрывания в отличие от других интегралов, с которыми мы будем сталкиваться (при определении матричных элементов), не связано с принципиальными трудностями (см. разд. 9.3). Для атомов элементов второго периода периодической системы их вычисление вообще не обязательно, поскольку существуют таблицы значений интегралов перекрывания между слейтеровскими орбиталями для таких атомов при различных расстояниях между ними (см. разд. 8.1) [3].

Если перекрывание между двумя атомными орбиталями сравнительно велико, можно предположить, что происходит образование молекулярных орбиталей вида

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2. \quad (7.5)$$

Известно, что из m функций путем составления их линейных комбинаций можно образовать такое же число m независимых комбинаций. Из двух атомных орбиталей можно образовать две молекулярные орбитали. Чтобы не утратить общность подхода и при этом иметь дело с простыми выражениями, мы будем обозначать коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по атомным орбиталям двумя индексами, так что они будут иметь вид $c_{\mu i}$, где первый индекс (μ) указывает атомную орбиталь μ , а второй индекс (i) — молекулярную орбиталь i . Тогда в рассматриваемом случае двух атомных орбиталей можно записать

$$\varphi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2, \quad (7.6)$$

$$\varphi_2 = c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2. \quad (7.7)$$

Теперь уточним условия возникновения эффективного перекрывания. Необходимым условием эффективного перекрывания орбиталей является их сближение на небольшое расстояние

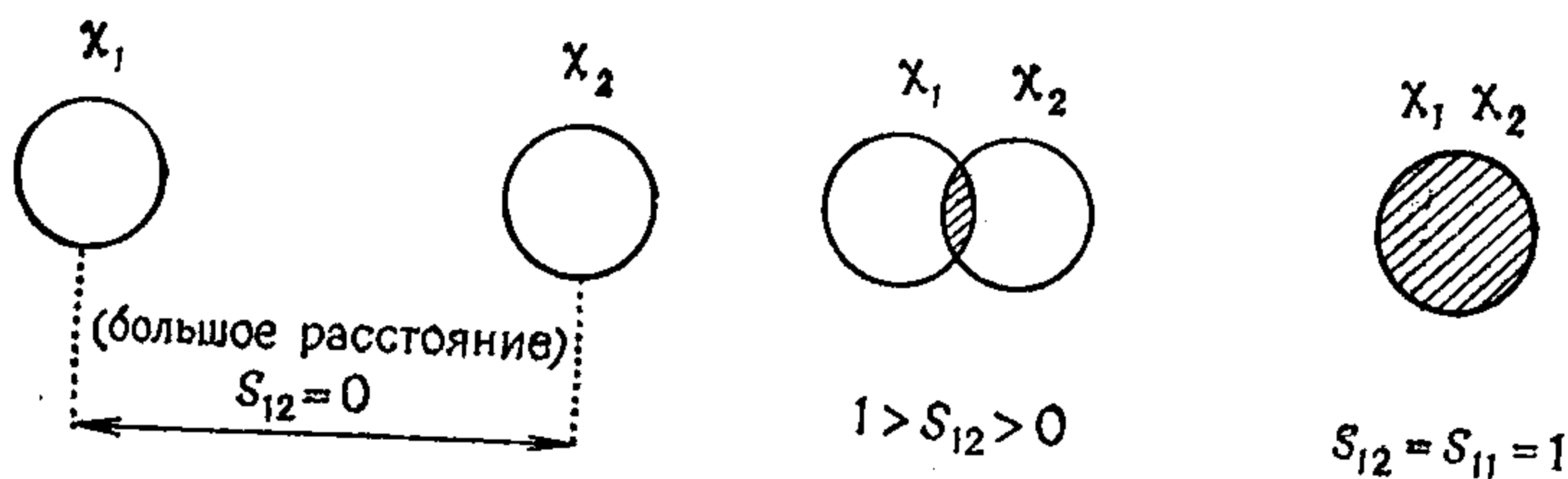


Рис. 7.6. Зависимость интеграла перекрывания S_{12} между орбиталями χ_1, χ_2 двух атомов от межъядерного расстояния.

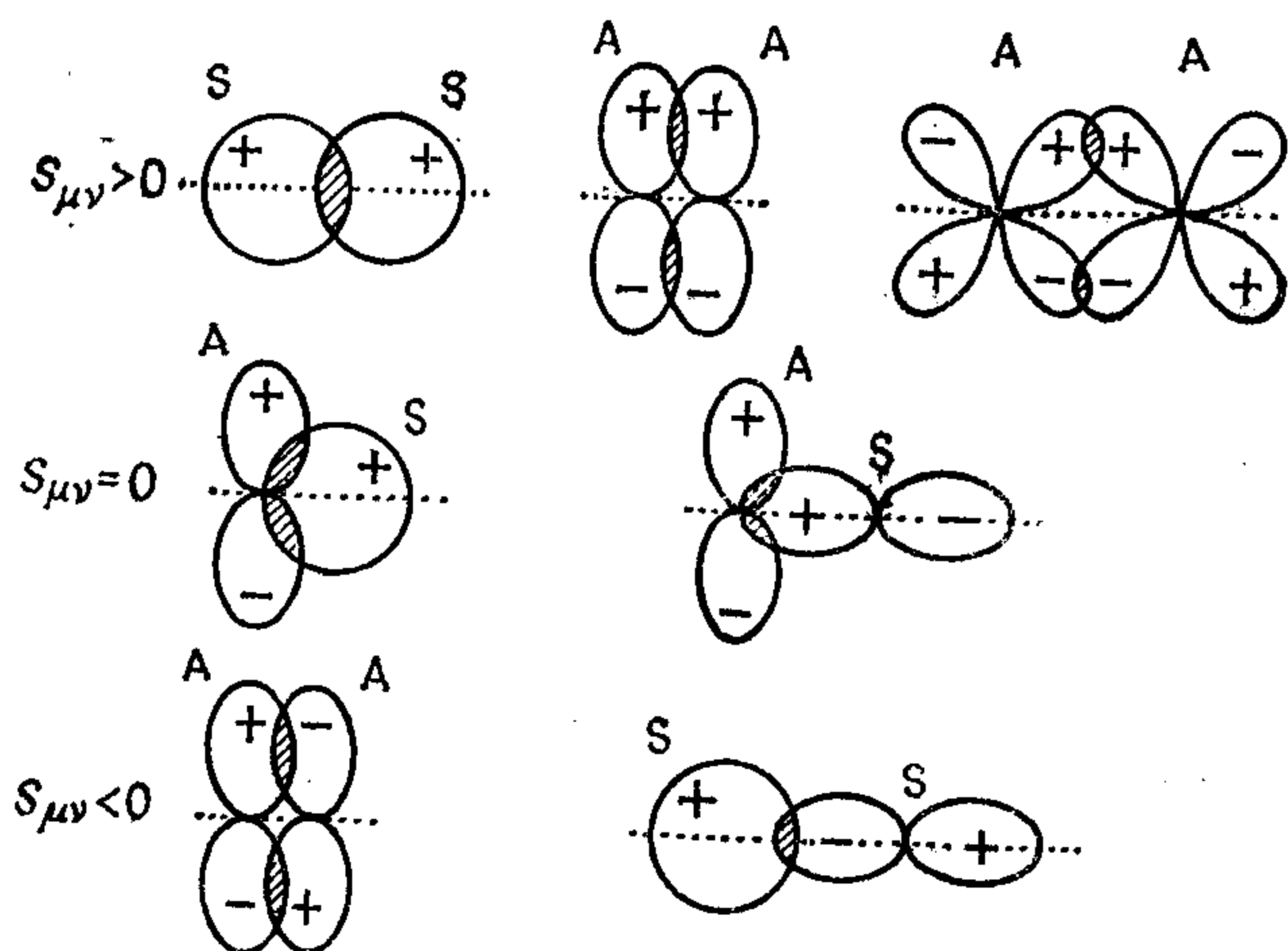


Рис. 7.7. Примеры эффективного ($S_{\mu\nu} > 0$) и неэффективного ($S_{\mu\nu} = 0, S_{\mu\nu} < 0$) перекрывания атомных орбиталей s -, p - и d -типа при образовании ковалентной связи.

Обозначения S и A указывают, симметрична или антисимметрична атомная орбиталь по отношению к вращениям и отражениям.

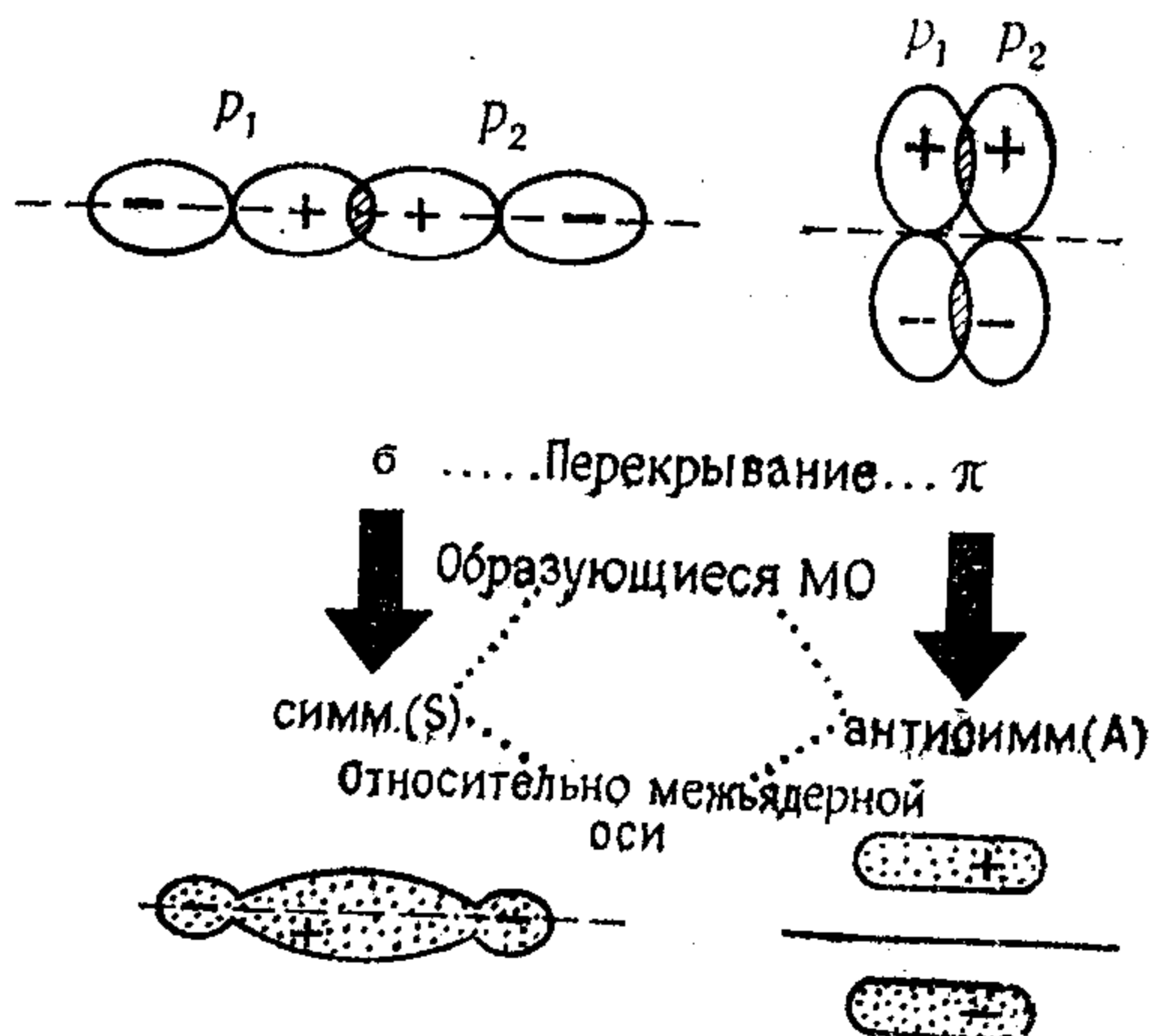
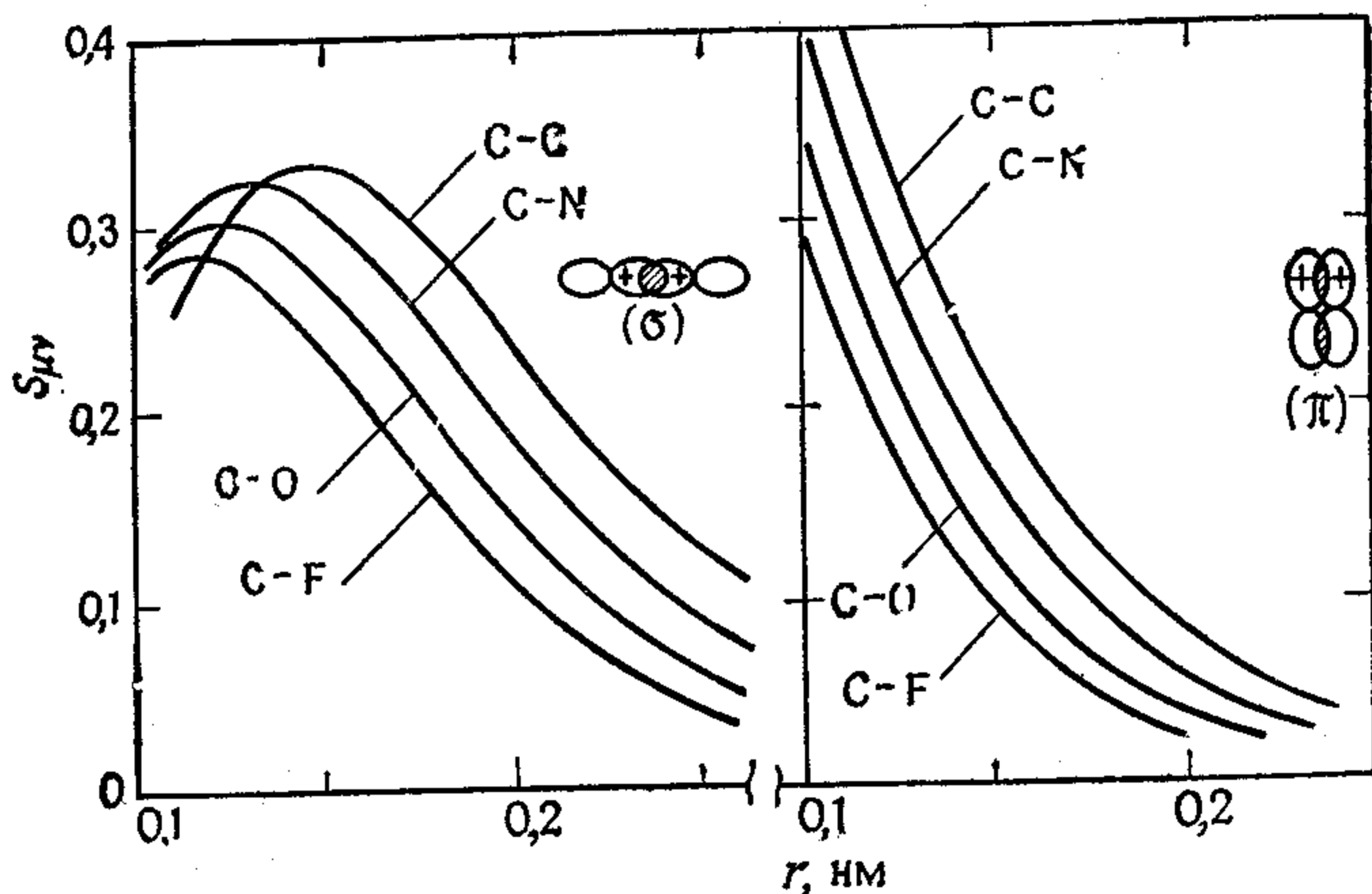
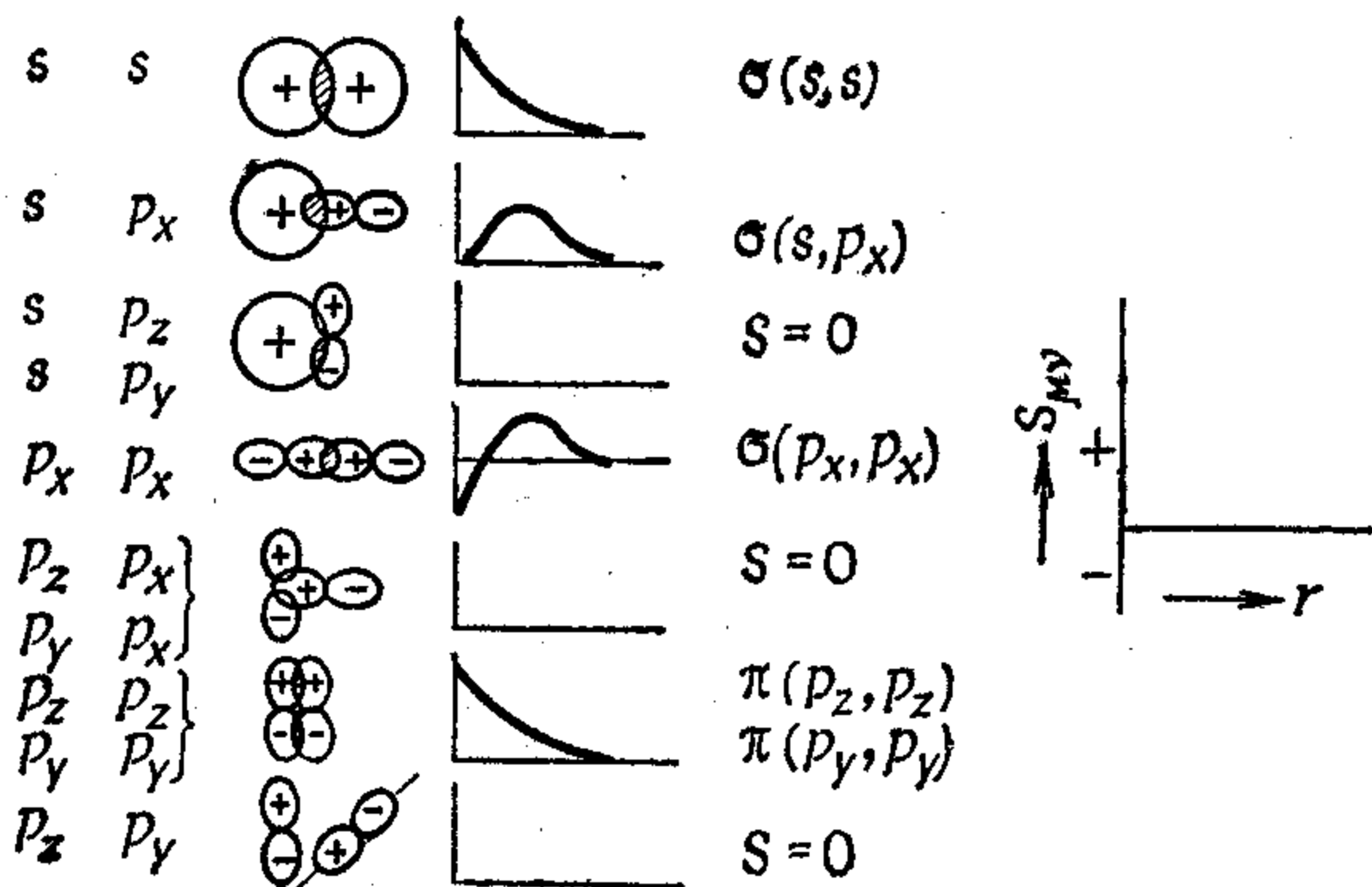


Рис. 7.8. Перекрывание σ - и π -типа между орбиталями p_1 и p_2 .

(чаще всего 0,1—0,2 нм), как это показано на рис. 7.6. Однако, чтобы перекрывание приводило к образованию химической связи, АО должны еще обладать одинаковой симметрией по отношению к вращениям и отражениям (см. рис. 7.7). Если одна



α



β

Рис. 7.9. α — зависимость интегралов перекрывания $S_{\mu\nu}$ от межъядерного расстояния r для четырех различных связей σ - и π -типа; β — зависимость $S_{\mu\nu}$ от r для различных типов перекрывания между s - и p -орбиталями (см. рис. 7.7).

из АО симметрична, а другая антисимметрична относительно этой оси, результирующее перекрывание становится равным нулю (см. рис. 7.7) [2, 4]. Чтобы интеграл перекрывания был достаточно велик, обе атомные орбитали должны иметь в одних и тех же областях пространства достаточно большие значения

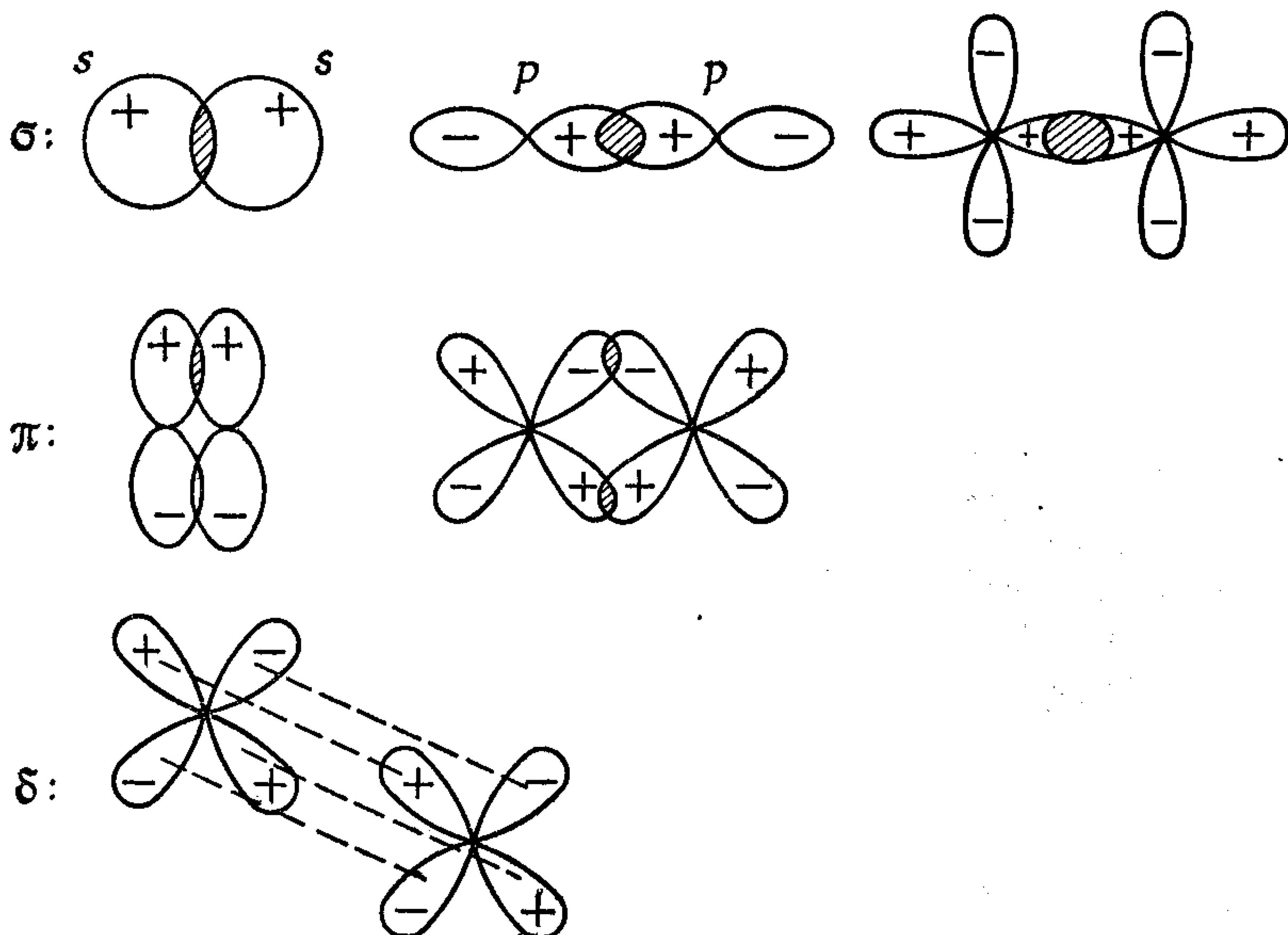


Рис. 7.10. Варианты перекрывания атомных s -, p - и d -орбиталей, приводящего к образованию молекулярных σ -, π - и δ -орбиталей.

(другими словами, их произведение как функция пространственных координат не должно принимать близких к нулю значений). Это условие связано с пространственным распределением обеих участвующих в перекрывании орбиталей, и с учетом радиального распределения атомных орбиталей можно ожидать,

Таблица 7.3

Случай эффективного и неэффективного перекрывания атомных орбиталей χ_μ и χ_ν (ось x совпадает с осью молекулы) [2]

χ_μ	χ_ν	
	Перекрывание	
	эффективное	неэффективное
s	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
p_x	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
p_y	p_y, d_{xy}, d_{xz}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
d_{yz}	d_{yz}	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
$d_{x^2-y^2}$	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

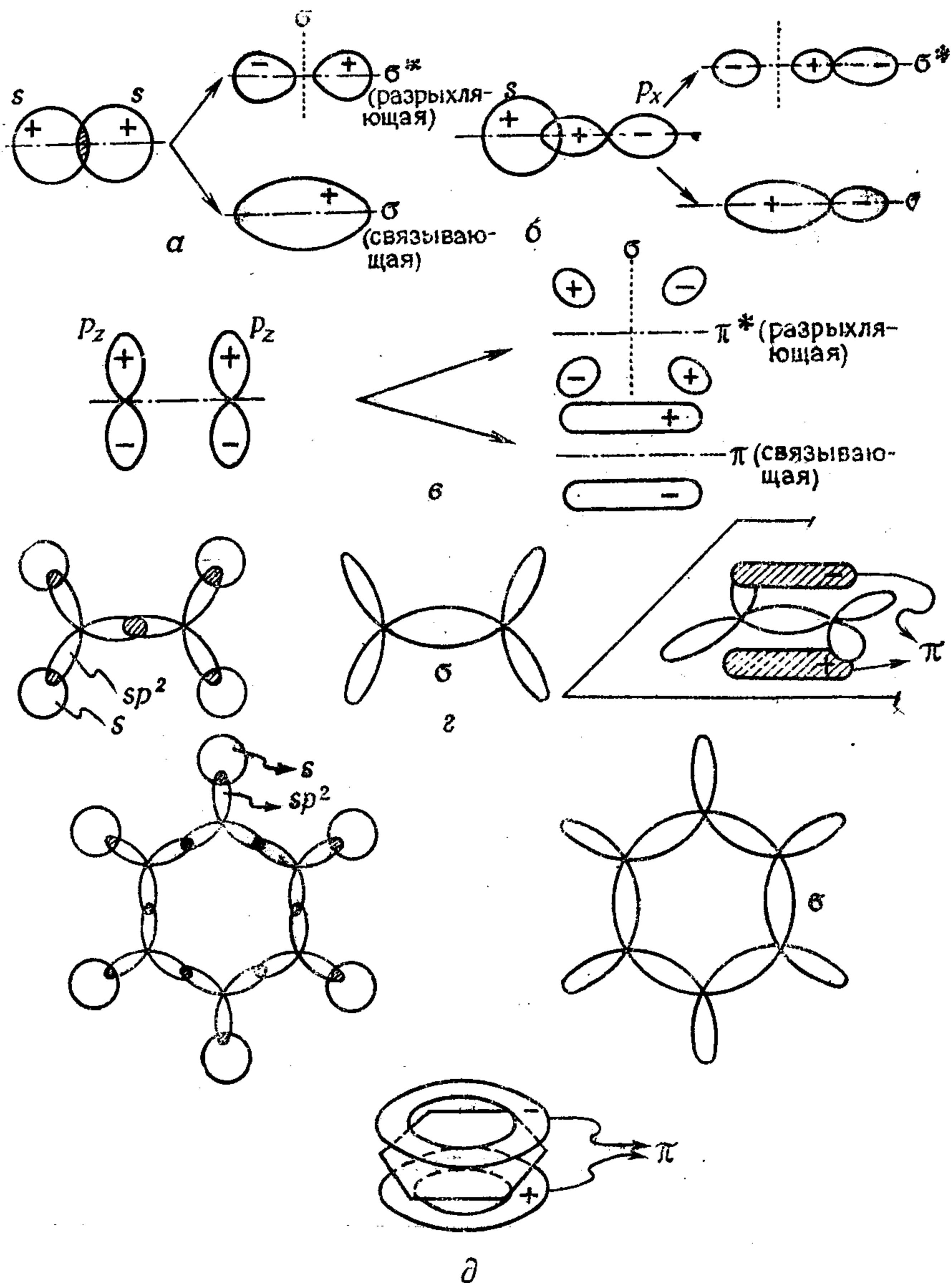


Рис. 7.11. Образование молекулярных орбиталей при перекрывании атомных орбиталей.

а — перекрывание s -орбиталей двух атомов; **б** — перекрывание s - и p -орбиталей двух атомов; **в** — перекрывание атомных p_z -орбиталей в этилене; **г** — образование σ -скелета за счет перекрывания атомных s и sp^2 -орбиталей, связывающая молекулярная π -орбиталь в этилене; **д** — образование σ -скелета бензола за счет перекрывания атомных s - и sp^2 -орбиталей и наиболее устойчивой в энергетическом отношении молекулярной π -орбитали бензола.

что благоприятная ситуация возникает тогда, когда соответствующие атомные состояния имеют близкие энергии.

Оказывается, что орбитали p -типа (и высших типов) могут перекрываться двумя способами, как это изображено на рис. 7.8, где также указаны вид результирующих МО и их симметрия. В соответствии с этой симметрией различают МО двух типов: σ -МО (симметричные относительно отражения в плоскости, в которой лежит соединяющая ядра прямая) и π -МО (антисимметричные по отношению к отражению в такой плоскости). Следующее важное различие заключается в том, что орбитали первого типа можно, грубо говоря, преобразовать в двухцентровые, т. е. локализованные на двух центрах орбитали (охватывающие главным образом область между ядрами атомов, из АО которых образована данная МО), в то время как для π -орбиталей типична многоцентровость, так что они часто охватывают большее число атомов. Поэтому такие МО называют делокализованными (в отличие от локализованных МО). На рис. 7.9 показана зависимость интегралов перекрывания (для перекрывания σ - и π -типа) от расстояния между атомами. Наконец, в табл. 7.3 перечислены все возможные случаи эффективного ($S > 0$) и неэффективного ($S = 0$, неэффективность обусловлена симметрией) составления линейных комбинаций атомных орбиталей при построении молекулярных орбиталей. Если интеграл перекрывания равен нулю, говорят, что соответствующие функции ортогональны. На рис. 7.10 приведены примеры перекрывания, ведущего к образованию молекулярных орбиталей σ -, π - и δ -типа (см. разд. 9.4). На рис. 7.11 показан вид молекулярных орбиталей (связывающих и разрыхляющих, см. разд. 9.1 и 9.4) для некоторых комбинаций атомных орбиталей; кроме того, для нескольких простейших углеводородов схематически изображено образование связывающих σ - и π -МО (разрыхляющие МО в этих случаях не приведены) в результате перекрывания различных АО.

Список литературы

1. Cromer D. T., J. Chem. Educ., 45, 626 (1968).
2. Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
3. Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D., Orloff H., J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
4. Heilbronner E., Bock H., Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.

8. Многоэлектронные атомы

8.1. Одноэлектронное приближение для атома и периодическая система элементов [1—3]

Рассмотрим в качестве примера систему, образованную из ядра с зарядом $+Ze$ и n электронов $(1, 2, \dots, i, j, \dots, n)$. В такой системе существует два типа взаимодействий: взаимное отталкивание электронов и притяжение между ядром и электронами. Выражение для потенциальной энергии i -го электрона имеет вид

$$V_i(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i|} + \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}, \quad (8.1)$$

где r_i — радиус-вектор i -го электрона. Предположим, что неподвижное атомное ядро находится в начале системы координат. Двухэлектронную часть оператора энергии можно упростить (см. разд. 5.5), если предположить, что на i -й электрон действует усредненный потенциал всех остальных электронов j ; тогда V_i будет представлять собой функцию только переменной r_i :

$$V_i(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i|} + \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}. \quad (8.2)$$

Далее можно ввести предположение об усреднении потенциала по всем направлениям в пространстве; таким образом, получается сферически-симметричный потенциал $V_i(r_i)$ (здесь r_i уже не векторная величина). Эти два предположения позволяют найти волновые функции для сложных атомов в такой же форме, как и для атома водорода. Соответствующее уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\left\{ \sum_i \Delta_i + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \sum_i \psi_i(r_i) \right] \right\} \Psi = 0. \quad (8.3)$$

Приведение многоэлектронного уравнения Шрёдингера к такому виду и методика его решения предложены Хартри и Фоком [2]; общая теория разработанного ими метода самосогласованного поля (ССП) была изложена в разд. 5.5. Следует отметить, что искомые одноэлектронные функции как раз и представляют собой атомные функции, или атомные орбитали.

Преимуществом подхода, основанного на одноэлектронном приближении, является то, что решения уравнения Шрёдингера (атомные орбитали) можно представить в виде

$$\Psi = R(r) Y(\Theta, \Phi). \quad (8.4)$$

Атомные ССП-орбитали часто выражают также в такой аналитической форме:

$$\Psi = \left(\sum_{n, \xi} c_{n\xi} r^{n-1} e^{-\xi r} \right) Y_{lm}(\Theta, \Phi). \quad (8.5)$$

Символы n, l, m означают квантовые числа, причем, как и в случае водородоподобных АО, главное квантовое число связано с числом узловых поверхностей между точками $r = 0$ и $r = \infty$, которое равно $(n - l - 1)$; однако энергия электрона в данном случае не является простой функцией главного квантового числа. Использование этих функций существенно упрощается, если в сумме (8.5) ограничиться одним членом

$$\Psi = c_{n\xi} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\Theta, \Phi). \quad (8.6)$$

Здесь $c_{n\xi}$ — нормировочный множитель, n — главное квантовое число и

$$\xi = \frac{Z - S}{n}, \quad (8.7)$$

где Z — порядковый номер элемента, а S — постоянная экранирования.

В соответствии со значением главного квантового числа (мы ограничимся случаями с $n = 1, 2, 3$) электроны подразделяются на три подсистемы:

- 1s;
- 2s, 2p;
- 3s, 3p, 3d.

В отдельных подсистемах радиальная часть волновой функции для всех орбиталей одинакова. Величина S для электрона с определенным квантовым числом n вычисляется следующим образом:

1. Электроны внешних подсистем не принимаются во внимание.

2. Вклад каждого электрона в одной подсистеме составляет 0,35; однако вклад 1s-электрона в этом случае равен только 0,30.

3. Далее учитываются вклады электронов, которые занимают более глубокие оболочки. Вклады электронов s- и p-типа составляют 0,85, если они находятся на ближайшей более глубокой оболочке, и 1,00, если они находятся на еще более глубоких оболочках.

При вычислении постоянной экранирования для d -электрона каждому внутреннему электрону приписывается вклад 1,00. Согласно этим правилам, получим, например, для $1s$ -орбитали атома водорода

$${}_H\xi_{1s} = \frac{1 - 0}{1} = 1,$$

а для заполненных орбиталей атома углерода

$${}_C\xi_{1s} = \frac{6 - 0,30}{1} = 5,70;$$

$${}_C\xi_{2s} = {}_C\xi_{2p} = \frac{6 - 2 \cdot 0,85 - 3 \cdot 0,35}{2} = 1,625.$$

Указанные правила Слейтера широко используются в квантовой химии (не следует путать их с одноименными правилами вычисления матричных элементов гамильтониана). Функции, построенные по этим правилам, называют слейтеровскими орбиталями.

Периодичность электронного строения химических элементов (*периодическая система элементов Менделеева*) становится легко понятной, если принять во внимание последовательность расположения энергетических уровней в атомах, а также то обстоятельство, что, согласно принципу Паули, в атоме одновременно не могут находиться два электрона с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел (n, l, m, s).

В одноэлектронном атоме орбитальные энергии определяются только главным квантовым числом, поэтому, например, атомным $2s$ - и $2p$ -орбиталям соответствует одинаковый энергетический уровень. Замена в гамильтониане потенциала точечного заряда сферически симметричным потенциалом общего вида проявляется в снятии вырождения состояний с одинаковым главным квантовым числом (см. рис. 3.15).

В основном состоянии атома электроны заполняют атомные орбитали с наименьшими энергиями (принцип заполнения) так, чтобы при этом выполнялся принцип Паули. Орбиталям np отвечает более высокая энергия, чем орбиталям ns , но намного более низкая, чем орбиталям $(n+1)s$. Электроны на nd -орбиталях имеют примерно такую же энергию, как электроны на $(n+1)s$ -орбиталях.

Известно, что после заполнения атомных $3s$ - и $3p$ -орбиталей всегда начинается заполнение уровня $4s$, а не $3d$; после заполнения $4s$ -орбитали (атомы К, Са; в атоме К уровень $3d$ лежит примерно на 0,27 эВ выше уровня $4s$) электроны начинают заполнять уровень $3d$. Элементы с не полностью занятым уровнем $3d$ называют переходными. О том, что разность энергии состояний $3d$ и $4s$ действительно мала, свидетельствует тот факт,

Периодическая система элементов Менделеева [1]

Главные подгруппы		1	2A	3B	4B	5B	6B	7B	0						
1s	H	He													
2s	Li	Be							Ne						
2p		B	C	N	O	F	Ne								
3s	Na	Mg							Ar						
3p		Al	Si	P	S	Cl	Ar								
4s	K	Ca													
3d	Переходные металлы														
4p		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
5s	Rb	Sr													
4d		Y	Zr	Nb	Mo	To	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
5p		In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
6s	Cs	Ba													
4f	Редкоземельные элементы														
5d		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
6p		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
7s	Fr	Ra													
5f	Актиноиды														
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

что атом хрома вместо ожидаемой для него конфигурации $4s^23d^4$ имеет конфигурацию $4s3d^5$. После заполнения $3d$ -орбиталей (Sc, ..., Zn) последовательно заполняется уровень $4p$ (Ga, ..., Kr); точно такая же ситуация повторяется для уровней $5s$, $4d$ и $5p$. Для элементов второго переходного периода (Y, ..., Cd) характерно неполное заполнение $4d$ -АО. После заполнения $6s$ -орбитали (Cs, Ba) у семейства редких земель, или лантаноидов (La, ..., Yb), происходит последовательное заполнение уровня $4f$. Аналогичное заполнение уровня $5f$ происходит у актиноидов (Ac, ..., No). Эти закономерности в целом показаны в табл. 8.1. Кроме того, чтобы дать этим представлениям количественную оценку, в табл. 8.2 приведены разности энергий одноэлектронных состояний $2s$ и $2p$ для элементов второго периода периодической системы.

Таблица 8.2

Приближенные значения разности энергий одноэлектронных состояний $2s$ и $2p$ (эВ) [1]

	Li	Be	B	C	N	O	F
$E(2p) - E(2s)$	1,9	2,7	3,6	4,2	10,9	15,6	20,8

8.2. Полный угловой момент электронов в атоме [4, 5]

В предыдущих главах мы уже упоминали о том, какой смысл имеет введение понятия полного углового момента электронов при рассмотрении атомных систем (см. разд. 4.4 и 6.7). Поэтому здесь мы ограничимся обобщением наиболее существенных выводов и обсуждением нескольких случаев применения правила о векторном сложении угловых моментов отдельных электронов.

Абсолютные значения орбитального углового момента атома составляют $\hbar \sqrt{L(L+1)}$; полное орбитальное квантовое число L можно найти из квантовых чисел l отдельных электронов путем их векторного сложения. При этом вклады дают лишь электроны незамкнутых оболочек (так что, например, в основном состоянии атома натрия из его 11 электронов учитывается лишь один s -электрон; результирующий вклад $1s^2$ -, $2s^2$ - и $2p^6$ -электронов равен нулю). Следует напомнить, что орбитальные угловые моменты электронов имеют величину $\hbar \sqrt{l(l+1)}$.

Квантовое число L определяет энергетические состояния атома, называемые термами; отдельные термы мы будем обозна-

чать прописными латинскими буквами следующим образом:

Значение L	0	1	2	3	4	...
Символ состояния	S	P	D	F	G	...

(по аналогии с обозначениями состояний для отдельных электронов s, p, d, f, \dots). Проекция орбитального углового момента L на ось z составляет $\hbar M_L$, причем квантовое число M_L принимает $(2L + 1)$ значений $(L, L - 1, \dots, 0, \dots, -L)$.

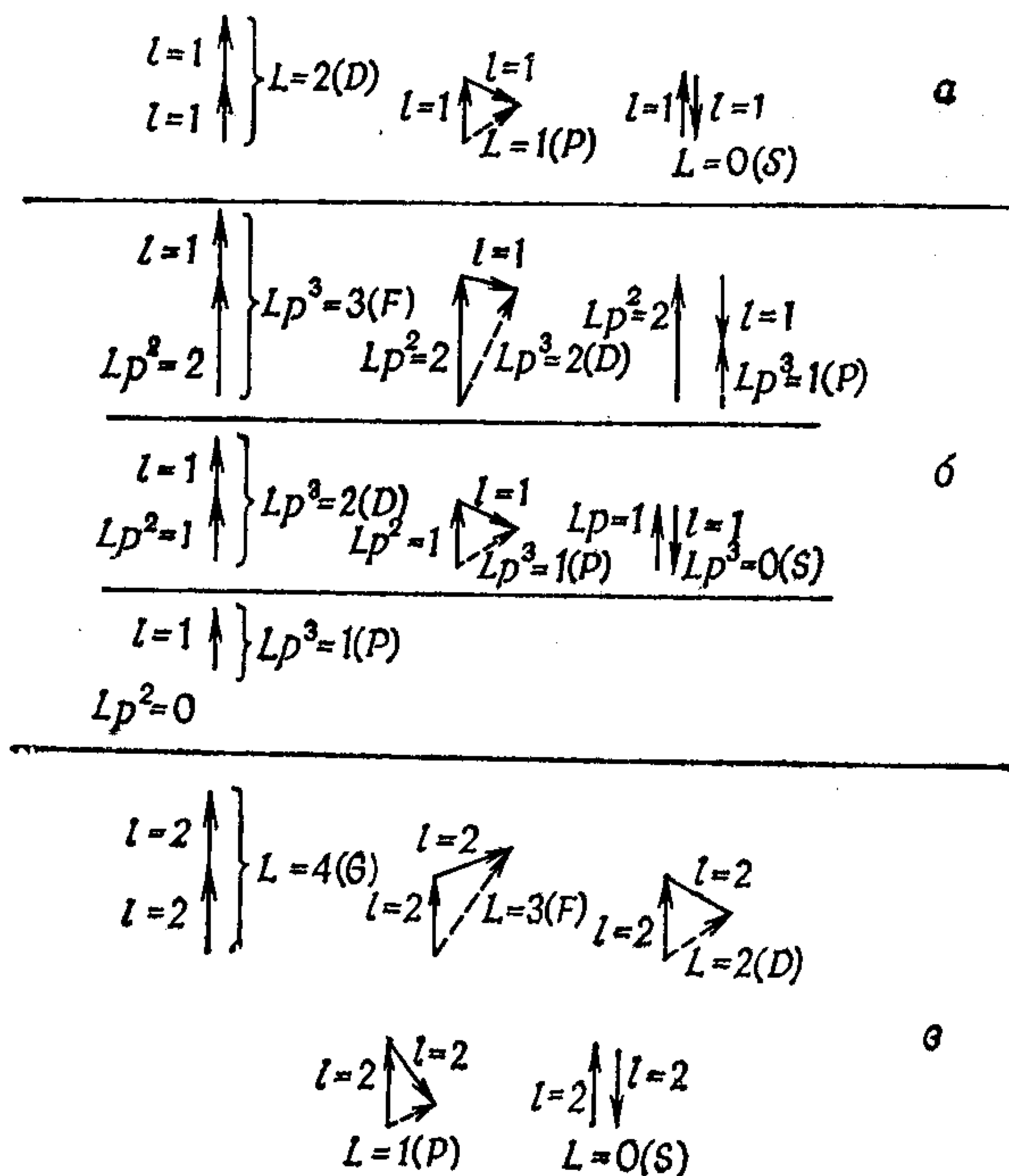


Рис. 8.1. Установление значения квантового числа L для двух p -электронов (а), трех p -электронов (б) и двух d -электронов (в).

На рис. 8.1 изображено векторное сложение угловых моментов при вычислении L для электронных конфигураций p^2, p^3 и d^2 [3]. Наиболее наглядно сложение моментов в случае p^2 (рис. 8.1, а), когда возникают три состояния D, P и S . Из рис. 8.1, б очевидно, что для случая p^3 задача сводится к задаче $p^2 + p$. Этой конфигурации отвечает гораздо больше термов: F, D (возникает дважды), P (возникает трижды) и S .

Графическое построение полного орбитального углового момента осуществляется очень просто: геометрическое сложение векторов отдельных моментов l сразу же дает полный орбитальный момент атома L (квантовое число терма).

При сложении спинов для определения полного спинового момента атома выполняются такие же правила, как и в случае орбитальных угловых моментов.

Например, для системы из двух электронов,

$S = 1$, если все спины параллельны,

$S = 0$, если спины антипараллельны.

Для системы из трех электронов

$S = 3/2$, если все спины параллельны,

$S = 1/2$, если один спин антипараллелен двум остальным.

Таким образом, в случае двух p -электронов должны приниматься во внимание шесть термов:

$${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S.$$

Однако такие состояния допустимы лишь в том случае, когда речь идет о двух неэквивалентных электронах (например, $2p$ и $3p$); если же электроны эквивалентны (например, конфигурация $2p^2$), то оказывается, что с учетом принципа Паули (см. разд. 4.4 и 6.7) допустимы только состояния

$${}^1D, {}^3P, {}^1S.$$

Если в гамильтониане системы учитывается спин-орбитальное взаимодействие [см. (4.88) и разд. 5.2], L перестает быть «хорошим» квантовым числом и в качестве постоянной движения (см. разд. 4.4) следует использовать полный угловой момент системы электронов, абсолютные значения которого равны

$$\hbar \sqrt{J(J+1)},$$

где J — квантовое число полного углового момента; оно принимает значения

$$L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

Следует подчеркнуть, что в этом случае спин-орбитальное взаимодействие часто рассматривают как малое возмущение по сравнению с электростатическим взаимодействием электронов (так называемая «связь» Рассела — Саундерса) и в качестве невозмущенных функций используют функции, описывающие термы. Это предположение неприемлемо для атомов элементов с очень большими порядковыми номерами, для которых лучше выполняется приближение так называемой $j-j$ -«связи»; здесь используется тот факт, что энергия спин-орбитального взаимодействия превышает энергию электростатического взаимодействия электронов. В действительности энергетические уровни

всех атомов располагаются между уровнями, соответствующими двум описанным предельным случаям.

На рис. 8.2 приведен пример вычисления квантового числа J полного момента для системы из двух неэквивалентных p -элек-

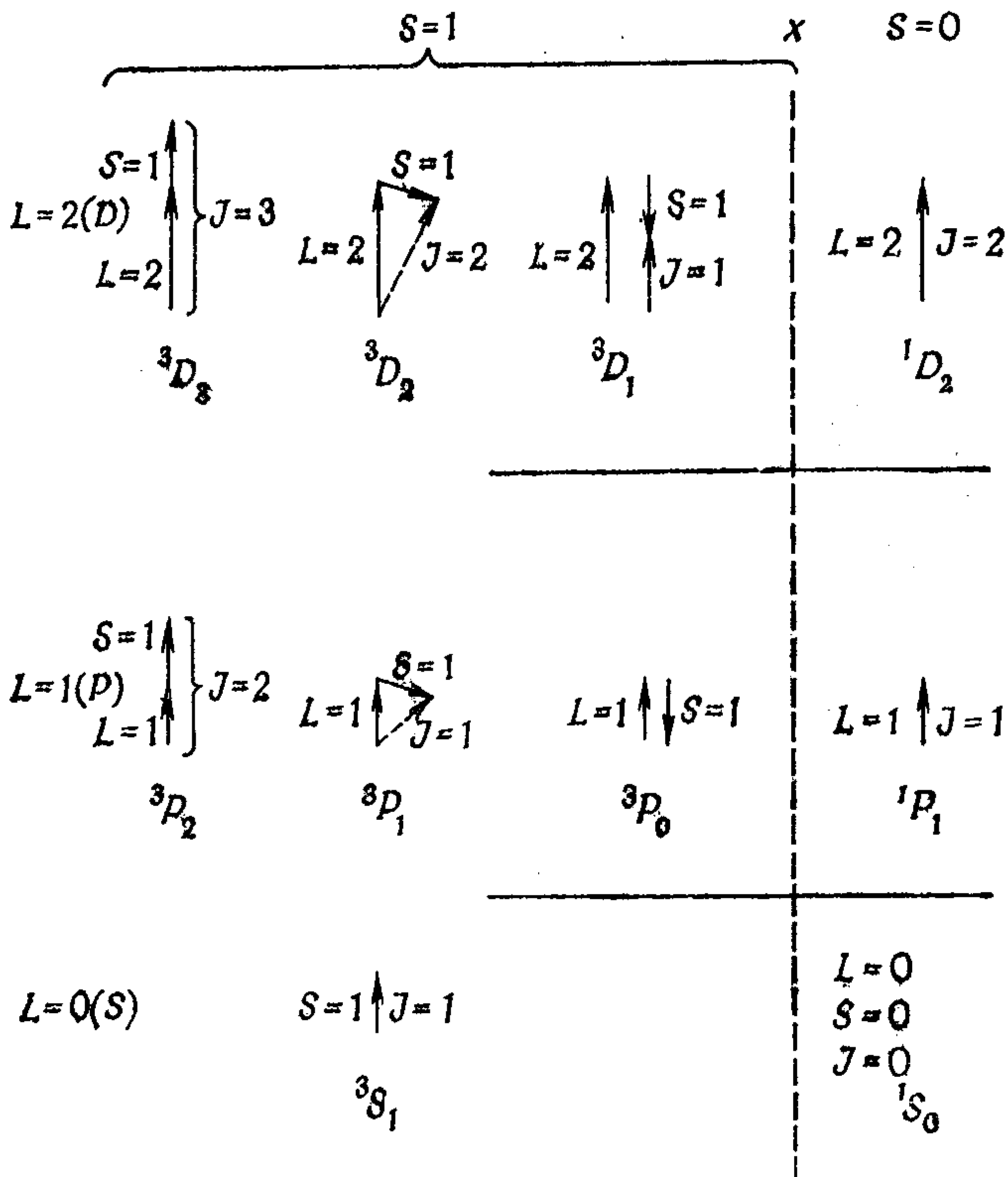


Рис. 8.2. Установление значения квантового числа J . [Не следует путать обозначения термина S (при $L=0$) с обозначением квантового числа S полного спина.]

тронов. Исходные векторы полного орбитального момента и спина имеют соответственно величины

$$\hbar \sqrt{L(L+1)} \quad \text{и} \quad \hbar \sqrt{S(S+1)}.$$

При графическом определении квантового числа полного момента J складывают векторы L и S . Число допустимых значений J простейшим образом зависит от S и составляет $(2S+1)$; последняя величина определяет так называемую мультиплетность термина. Число допустимых значений J определяется этим выражением, если $L \geq S$ (см. рис. 8.2). Если же $L < S$, то число допустимых значений J определяется выражением $2L+1$.

Для качественного рассмотрения энергетических уровней многоэлектронных атомов используются диаграммы термов. Разности энергий основного и различных возбужденных состояний на таких диаграммах определяют положение линий в спектрах поглощения и испускания изолированных атомов.

Для вычисления энергии многоэлектронного атома необходимо построить его многоэлектронную волновую функцию, которая должна удовлетворять условиям, налагаемым на все волновые функции: быть не только нормированной, но и антисимметричной. Логично строить такую n -электронную волновую функцию из имеющихся в нашем распоряжении одноэлектронных функций, т. е. атомных орбиталей. Полученная n -электронная функция имеет вид линейной комбинации атомных орбиталей в форме слейтеровского детерминанта. Построение такого детерминанта для молекулярных систем рассмотрено в разд. 5.4 и 5.5; все изложенное в этих разделах полностью относится и к атомам.

Список литературы

1. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, «Мир», М., 1968.
2. Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, М., 1960.
3. Peacock T. E., Foundation of Quantum Chemistry, Wiley, London, 1968.
4. Sutton D., Electronic Spectra of Transition Metal Complexes, McGraw-Hill, London, 1968.
5. Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1963.

9. Двухатомные молекулы

9.1. Предварительные замечания: молекулярный ион H_2^+

Двухатомные молекулы подразделяются на гомоядерные и гетероядерные. Примерами каждого из этих типов двухатомных молекул являются соответственно молекулярный водород и моноокись углерода. К первому типу относится также простейшая из известных двухатомных молекул — молекулярный ион водорода. Эта система состоит из двух протонов и одного электрона. Предельная простота такой системы облегчает теоретический переход от атомов к молекулам (см. рис. 3.4).

Вычислим энергию иона H_2^+ . В качестве новой функции для описания электрона в таком ионе можно выбрать молекулярную орбиталь, построенную в виде линейной комбинации атомных орбиталей [1]

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (9.1)$$

[см. (5.63)], где орбиталь χ_1 соответствует атому А, а орбиталь χ_2 — атому В. Электронная энергия этой системы определяется выражением

$$E = \int \varphi^* \mathcal{H} \varphi d\tau = \langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle, \quad (9.2)$$

где предполагается, что орбиталь φ — нормированная функция. Мы не будем здесь приводить в явном виде гамильтониан, определенный в разд. 3.2.4, поскольку в последующих качественных рассуждениях матричные элементы рассматриваются просто как некие численные величины. Использование вариационного метода для определения оптимальных значений коэффициентов разложения c_1 и c_2 (т. е. таких их значений, которые соответствуют минимальной энергии) приводит к следующей системе линейных уравнений [см. (5.64), (4.141)]:

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0. \quad (9.3a)$$

$$c_1(H_{12} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0, \quad (9.3b)$$

В этих уравнениях

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \mathcal{H} | \chi_\nu \rangle,$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

и, кроме того, используется эрмитовость гамильтониана и нормированность атомных орбиталей. Мы уже знаем, что [согласно (5.65) и (4.142)] нетривиальные значения неизвестных коэффициентов c_1 и c_2 (тривиальные значения $c_1 = c_2 = 0$ нас не интересуют) можно найти лишь при вполне определенных энергиях. Эти значения энергии определяются решением уравнения второго порядка по E при условии, что детерминант системы уравнений (9.3) равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E, & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12}, & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (9.4)$$

Раскрывая детерминант, можно найти явное выражение для этого квадратного уравнения:

$$E^2(1 - S_{12}^2) - E(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}) + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0, \quad (9.5)$$

решение которого приводит к такому результату:

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}}{2(1 - S_{12}^2)} \pm \frac{\sqrt{[(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12})^2 - 4(1 - S_{12}^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)]}}{2(1 - S_{12}^2)}. \quad (9.6)$$

Оказывается, что к качественно правильным выводам можно также прийти в довольно грубом приближении, заключающемся в пренебрежении интегралом перекрывания между соседними орбиталями, т. е. при условии $S_{12} = 0$. (К этому приближению мы еще возвратимся позднее). В указанном приближении имеем

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2}. \quad (9.7)$$

Введем теперь новые обозначения

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad (9.8)$$

(центры А и В идентичны, поэтому $H_{11} = H_{22}$), а также

$$H_{12} = \beta. \quad (9.9)$$

Тогда можно записать

$$E_{1,2} = \frac{2\alpha \pm \sqrt{[(2\alpha)^2 - 4(\alpha^2 - \beta^2)]}}{2} = \alpha \pm \beta. \quad (9.10)$$

Постараемся истолковать полученный результат. Величина α [равенство (9.8)] называется *кулоновским*, а величина β (ра-

венство (9.9)] — резонансным интегралом. Согласно определению

$$\alpha_{\mu} = \langle \chi_{\mu} | \mathcal{H} | \chi_{\mu} \rangle, \quad (9.11)$$

кулоновский интеграл представляет собой энергию электрона, находящегося на атомной орбитали χ_{μ} , в поле обоих ядер (не следует забывать, что функция χ_{μ} нормирована). Менее очевидна интерпретация резонансного интеграла

$$\beta_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \mathcal{H} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (9.12)$$

Мы можем лишь констатировать, что β также имеет размерность энергии и что эта величина связана с прочностью химиче-

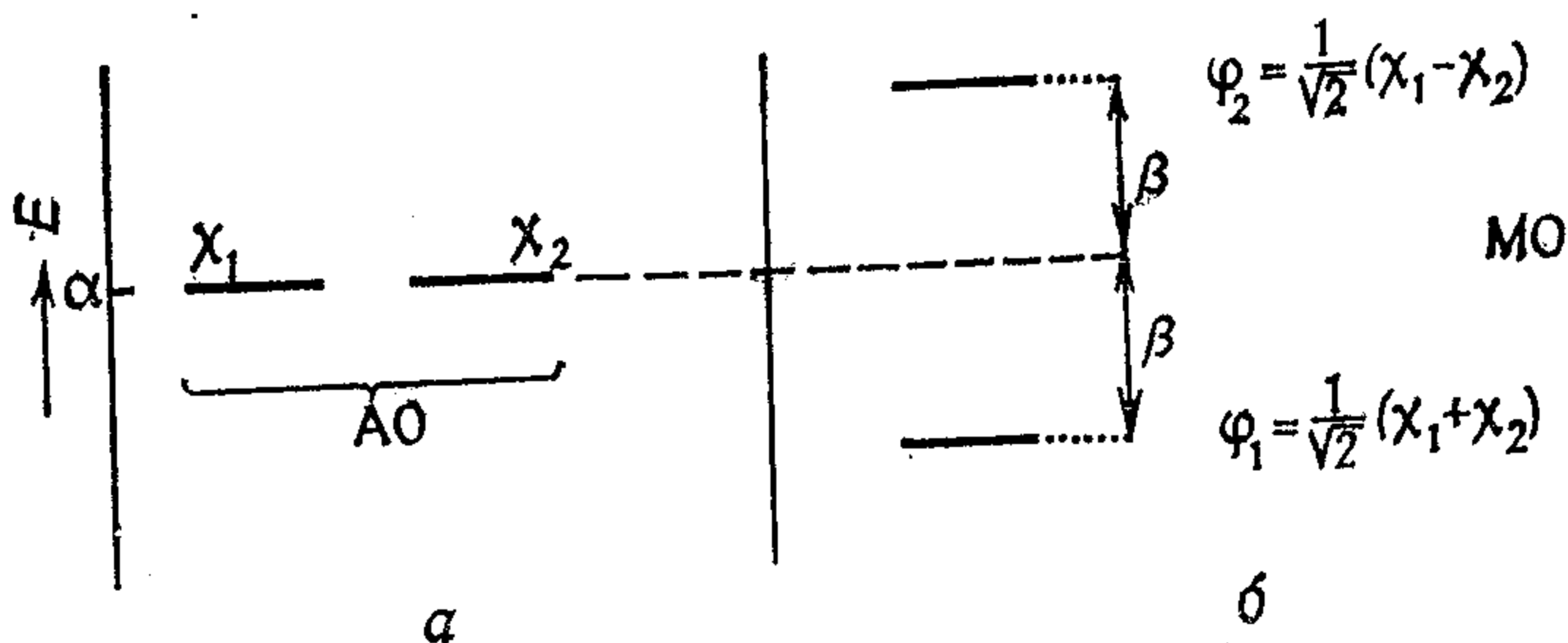


Рис. 9.1. Взаимодействие двух атомных орбиталей (с одинаковой энергией), приводящее к образованию связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.

а — состояние системы до взаимодействия; б — состояние системы в результате взаимодействия.

ской связи, описываемой с ее помощью (чем больше абсолютное значение резонансного интеграла, тем прочнее соответствующая связь); кроме того, величина β , как и α , отрицательна:

$$\alpha < 0, \quad \beta < 0. \quad (9.13)$$

Очевидно, одно из вычисленных значений энергии электрона в молекулярном ионе водорода оказывается ниже, а другое выше энергии электрона, находящегося на орбитали изолированного атома [см. (9.10) и рис. 9.1]. Как было отмечено, энергия соответствующей атомной орбитали равна как раз α .

Пока что мы еще не определили молекулярные орбитали, т. е. не вычислили коэффициенты разложения МО по АО. Чтобы это сделать, подставим вычисленные значения энергии в систему уравнений (9.3) (полагая $S = 0$) и найдем (сначала для $E = \alpha + \beta$)

$$-c_1\beta + c_2\beta = 0,$$

$$c_1 = c_2,$$

а затем (для $E = \alpha - \beta$)

$$c_1\beta_2 + c_2\beta = 0,$$

$$c_1 = -c_2.$$

Это позволяет записать ненормированные МО в виде

$$\varphi_1 = \chi_1 + \chi_2, \quad (9.14)$$

$$\varphi_2 = \chi_1 - \chi_2. \quad (9.15)$$

При пренебрежении перекрыванием между атомными орбиталями условие нормировки для молекулярных орбиталей в форме ЛКАО приобретает вид

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \int \left(\sum_{\mu=1}^2 c_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^2 d\tau = \sum_{\mu=1}^2 c_{\mu i}^2 = 1 \quad (9.16)$$

для $i = 1, 2$. Для рассматриваемого случая необходимо, чтобы выполнялось условие

$$c_1^2 + c_2^2 = 1,$$

тогда нормировочный множитель равен

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Следовательно, нормированные МО имеют такой вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2), \quad (9.17)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2). \quad (9.18)$$

При физически более правильном исходном предположении ($S_{12} \neq 0$) МО и их энергии определяются выражениями

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{[2(1+S_{12})]}} (\chi_1 + \chi_2), \quad E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{12}}; \quad (9.19)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{[2(1-S_{12})]}} (\chi_1 - \chi_2), \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{12}}. \quad (9.20)$$

Отметим, что, исходя из соображений симметрии (см. разд. 6.6), коэффициенты c_1 и c_2 можно найти, не прибегая к расчетам.

При исследовании полной энергии системы необходимо рассмотреть зависимость от межъядерного расстояния электронной энергии каждого из найденных состояний (связывающего и разрыхляющего), а также энергии отталкивания между протонами.

Учет обеих зависимостей позволяет установить зависимость полной энергии от межъядерного расстояния. Эта зависимость для связывающего состояния обнаруживает минимум (определяющий равновесное расстояние между ядрами и величину энергии

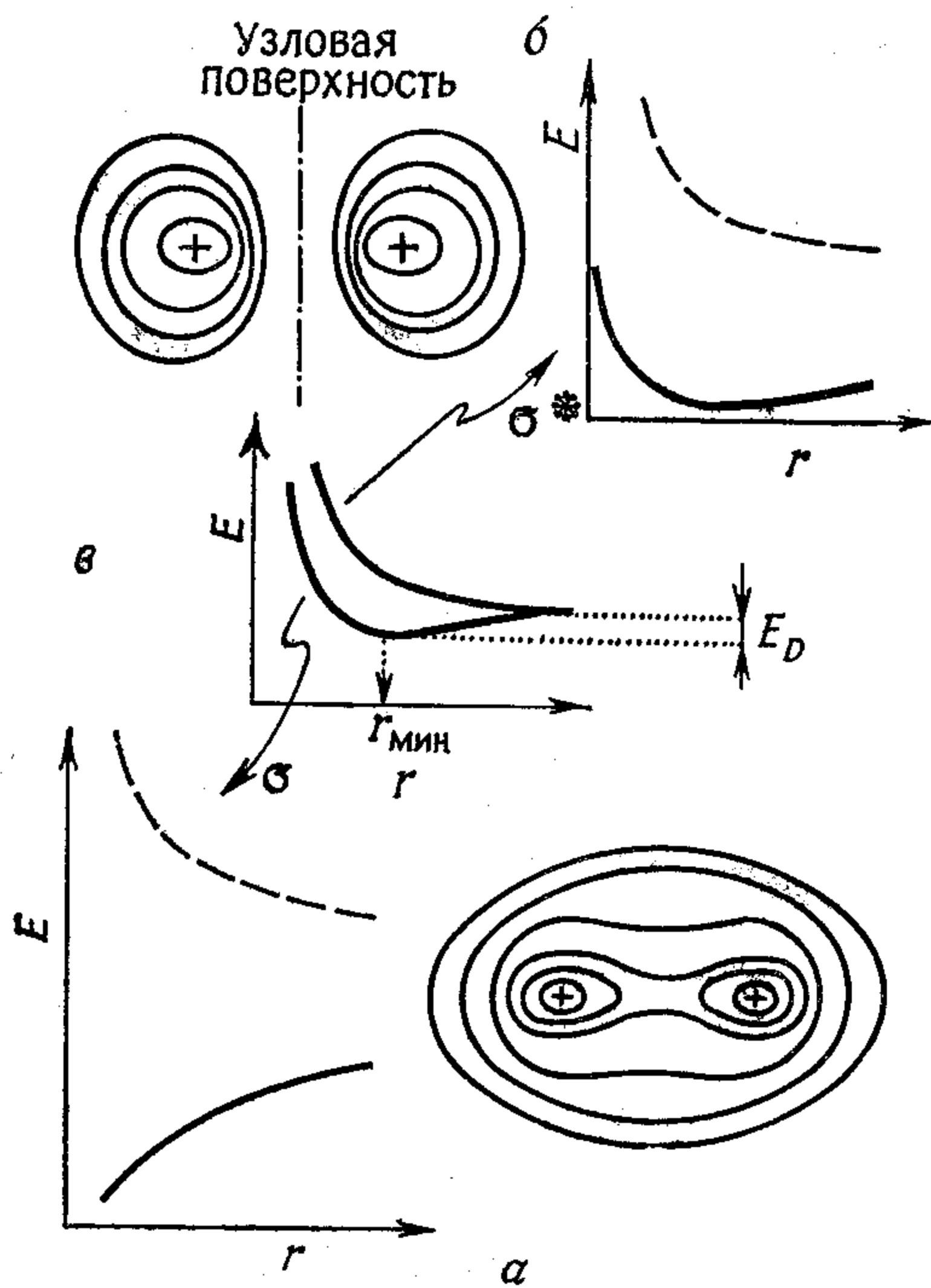


Рис. 9.2. Молекулярный ион водорода: зависимость электронной энергии (—) и энергии отталкивания протонов (— — —) от межъядерного расстояния r для связывающего σ -состояния (а), разрыхляющего σ -состояния (б), а также суперпозиции обеих зависимостей (в) ($r_{\text{мин}}$ — равновесное расстояние, E_D — энергия диссоциации).

диссоциации), в то время как для разрыхляющего состояния она имеет монотонный характер (см. рис. 9.2).

9.2. Молекула H_2

Молекулярный ион H_2^+ представляет собой модельную систему, используемую для иллюстрации эффектов, которые приводят к образованию связи в молекулах. Разумеется, переход к реальным и представляющим химический интерес случаям — многоэлектронным системам — требует учета в гамильтониане вкладов от взаимного отталкивания электронов, которых не

могло быть в ионе H_2^+ . С рассмотрением межэлектронного взаимодействия связаны новые специфические проблемы, которые нагляднее всего можно продемонстрировать на примере молекулы H_2 , родственной рассмотренной выше системе.

Молекула водорода [2] состоит из двух протонов, которые мы будем обозначать μ и ν , а также двух электронов. Если не принимать во внимание релятивистские эффекты, то в рамках приближения Борна — Оппенгеймера электронный гамильтониан молекулы H_2 можно записать в виде [см. (5.18)]

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^2 h(i) + g(1, 2), \quad (9.21)$$

где одноэлектронный оператор $h(i)$ (зависящей только от координат рассматриваемого электрона) равен сумме операторов кинетической энергии электрона и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электрона с ядром:

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\nu|} \right). \quad (9.22)$$

Оператор $g(1, 2)$ зависит от расстояния между двумя электронами [см. (5.19б)] и отвечает их кулоновскому взаимодействию:

$$g(1, 2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (9.23)$$

Прежде всего обсудим рассматриваемую проблему с точки зрения одноэлектронного приближения. Мы знаем (см. разд. 5.5), что в этом случае поведение каждого электрона i описывается одноэлектронной волновой функцией $\varphi(i)$, орбиталью, которую и здесь удобнее всего представить в виде (9.1) (см. разд. 5.6). Поскольку молекула H_2 симметрична относительно плоскости, перпендикулярной межъядерной оси и проходящей через ее середину, можно сразу же установить значение коэффициентов c_1 и c_2 в равенстве (9.1) для данного случая (см. разд. 6.6). Таким образом, мы получим две молекулярные орбитали φ_1 и φ_2 [см. (9.19), (9.20)], одна из которых симметричная (φ_1), а другая антисимметричная (φ_2). Электронную волновую функцию для молекулы H_2 в основном состоянии, когда она представляет собой систему с замкнутой оболочкой [см. (5.43)], можно записать в виде слейтеровского детерминанта

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = |\varphi_1\alpha, \varphi_1\beta| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Это можно интерпретировать следующим образом: молекулярная орбиталь φ_1 занята двумя электронами, один из которых находится в спиновом состоянии α , а другой — в спиновом состоянии β .

Поскольку известна волновая функция основного состояния, попытаемся вычислить электронную энергию молекулы в этом состоянии:

$$E_0 = \langle \Delta_0 | \mathcal{H} | \Delta_0 \rangle. \quad (9.25)$$

Подстановка равенств (9.21) и (9.24) в выражение (9.25) дает

$$E_0 = \frac{1}{2} \left\langle \varphi_1(1) \varphi_1(2) \left| \sum_{i=1}^2 h(i) + g(1, 2) \right| \varphi_1(1) \varphi_1(2) \right\rangle_r \times \\ \times \langle \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) | \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \rangle_s. \quad (9.26)$$

Здесь учитывалось то обстоятельство, что гамильтониан \mathcal{H} не зависит от спиновых переменных; это позволило провести разделение пространственных и спиновых переменных при интегрировании. Переменные интегрирования указаны индексами за дираковскими скобками. (Мы используем здесь обозначения, введенные в гл. 5, которые позволяют записывать многократные интегралы в компактной форме.) Поскольку спиновые функции $\alpha(i)$ и $\beta(i)$ ортонормированы [см. (4.82), (4.83)], имеем

$$\langle \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) | \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \rangle_s = 2,$$

что позволяет переписать выражение (9.26) в виде

$$E_0 = \langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(2) | h(2) | \varphi_1(2) \rangle + \\ + \langle \varphi_1(1) \varphi_1(2) | g(1, 2) | \varphi_1(1) \varphi_1(2) \rangle, \quad (9.27)$$

где опущены обозначения, указывающие на интегрирование по пространственным координатам электронов, поскольку в данном случае не может возникнуть никаких недоразумений. Следует обратить внимание на то, что два первых интеграла отличаются друг от друга только обозначениями переменных; выражение (9.27) представляет собой результат, который получается сразу же при помощи правил Слейтера [см. табл. 5.2 и (5.33), (5.34)]. Используя далее выражение для молекулярной орбитали [см. (9.19)]

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{[2(1 + S_{\mu\nu})]}} (\chi_\mu + \chi_\nu), \quad (9.28)$$

можно выразить энергию молекулы через интегралы, в которые входят лишь атомные орбитали. Для численного вычисления интегралов необходимо ввести предположение об аналитическом виде атомных орбиталей χ_μ и χ_ν . Выбирая их в виде слейтеровых

1s-функций (см. разд. 8.1), получим выражение

$$\chi_{\mu}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{\mu 1}}, \quad (9.29)$$

где $r_{\mu 1}$ — радиальная координата первого электрона по отношению к ядру μ , рассматриваемому как начало отсчета. Указанные выше одноэлектронные интегралы приводят к интегралам следующего вида (без учета соответствующих коэффициентов):

$$\langle \chi_{\mu}(1) | \Delta_1 | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (9.30a)$$

$$\langle \chi_{\mu}(1) | \frac{1}{r_{1\mu}} | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (9.30б)$$

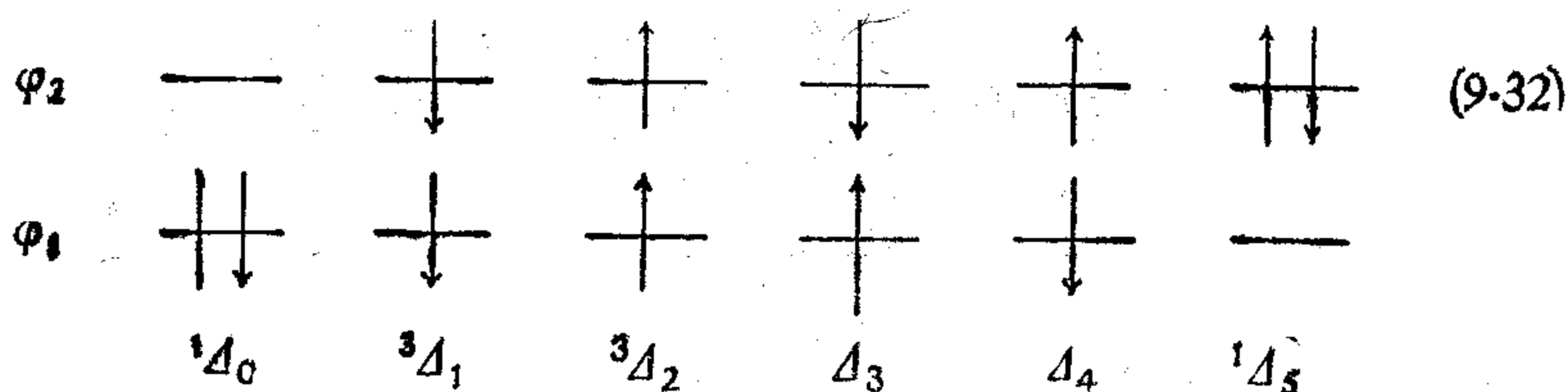
$$\langle \chi_{\mu}(1) | \frac{1}{r_{1\nu}} | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (9.30в)$$

где $\mu = \nu$ или $\mu \neq \nu$. Аналогично можно записать и последний интеграл (так называемый двухэлектронный кулоновский интеграл) в правой части (9.27) через различные интегралы вида

$$\langle \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(2) | g(1, 2) | \chi_{\nu}(1) \chi_{\delta}(2) \rangle. \quad (9.31)$$

Следует отметить, что в данном случае, когда речь идет о вычислении энергии гомоядерной двухатомной молекулы в базисе атомных орбиталей, имеющих сферическую симметрию относительно центров, на которых они локализованы [см. (9.28)], можно выразить все приведенные выше интегралы в аналитическом виде (см. разд. 9.3). В общем случае этого сделать не удастся и при вычислении интегралов некоторых типов придется прибегать к численному интегрированию.

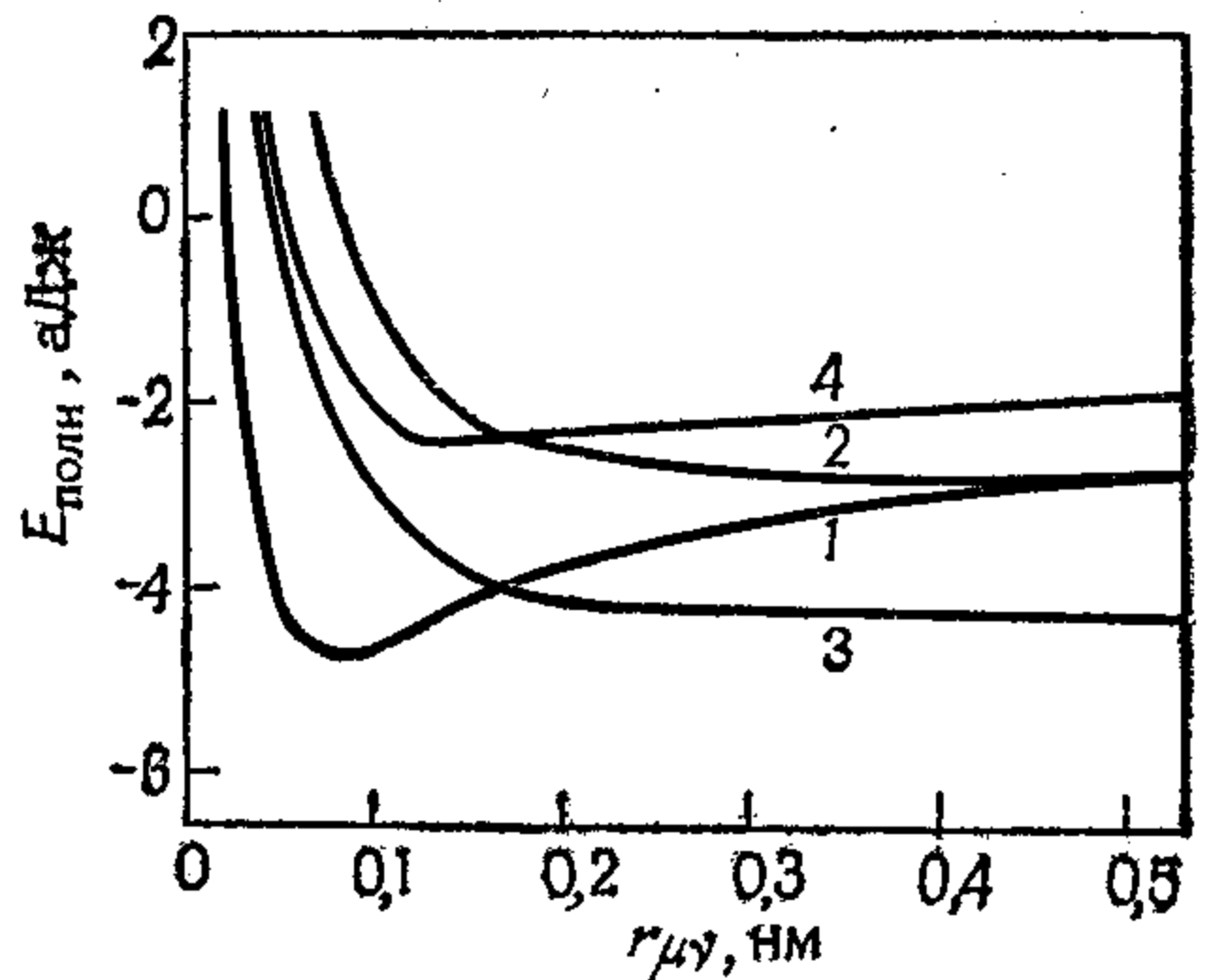
До сих пор мы занимались рассмотрением полной электронной энергии основного состояния молекулы H_2 , которое отвечает (с точки зрения одноэлектронного приближения) случаю, когда молекулярная орбиталь φ_1 занята двумя электронами. Чтобы расширить наше рассмотрение на возбужденные электронные состояния, следует указать, как могут быть распределены по имеющимся орбиталям φ_1 и φ_2 два электрона этой молекулы. Схематически представим эту ситуацию следующим образом:



Ориентация стрелки указывает спиновое состояние электрона; стрелка, направленная вверх, означает спин α , а направленная

вниз — спин β . Каждую из шести электронных конфигураций можно представить при помощи слейтеровского детерминанта, указанного под схемой (9.32) [см. (5.29), (9.24)]. Когда соответствующий слейтеровский детерминант описывает чистое спиновое состояние (т. е. является собственной функцией оператора \mathcal{P}^2), его мультиплетность указывается надстрочным индексом слева у символа слейтеровского детерминанта данной конфигурации. Отметим, что из приведенных на схеме (9.32) функций чистым спиновым состояниям не отвечают только слейтеровские детерминанты Δ_3 и Δ_4 , однако это не относится к их линейным комбинациям, выбранным надлежащим образом [см. (6.112)],

Рис. 9.3. Зависимость полной энергии $E_{\text{полн}}$ молекулы H_2 от межъядерного расстояния ($r_{\mu\nu}$) для различных электронных конфигураций (1 — ${}^1\Delta_0$, 2 — ${}^1\Delta_5$, 3 — ${}^3\Delta$, 4 — ${}^1\Delta'_3$). Энергия выражена в аттоджоулях (1 аДж = 10^{-18} Дж).



одна из которых приводит к синглетному (${}^1\Delta'_3$), а другая — к триплетному (${}^3\Delta'_4$) состояниям.

В рамках одноэлектронного приближения можно рассматривать слейтеровские детерминанты (либо построенные из них надлежащим образом линейные комбинации, например ${}^1\Delta'_3$ и ${}^3\Delta'_4$) указанных электронных конфигураций в качестве волновых функций, описывающих возбужденные электронные состояния молекулы H_2 . Соответствующие им энергетические уровни вычисляются аналогично тому, как это было сделано при определении энергии E_0 основного состояния [см. (9.25)], включая их выражение через интегралы вида (9.30) и (9.31). Полную энергию молекулы $E_{\text{полн}}$ можно найти путем сложения полной электронной энергии и энергии взаимодействия ядер, которая определяется кулоновским отталкиванием двух точечных зарядов $+e$ и в рамках приближения Борна — Оппенгеймера вообще не зависит от электронного состояния молекулы. На рис. 9.3 показано изменение полной энергии молекулы H_2 в различных электронных состояниях в зависимости от расстояния между атомами. Минимумы имеются на кривой основного состояния (минимум на этой кривой отвечает равновесному расстоянию между атомами при образовании молекулы) и на кривой

синглетного однократно возбужденного состояния. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при разъединении атомов кривая, описывающая основное состояние, приводит не к энергии двух изолированных атомов, а к большей величине. Этот важный факт рассмотрен в разд. 10.5, где также указано, какие интегралы ответственны за возникновение связывающих состояний молекул.

Остается упомянуть о возможности уточнения численных результатов при помощи метода конфигурационного взаимодействия (см. разд. 5.4). На основе соображений, рассмотренных в разд. 5.4 и 5.5, волновую функцию основного состояния молекулы водорода Ψ можно искать в виде

$$\Psi = c_0 {}^1\Delta_0 + c_1 {}^1\Delta_5, \quad (9.33)$$

используя для определения коэффициентов разложения вариационный принцип. Другие конфигурации из схемы (9.32) не взаимодействуют с конфигурацией основного состояния (${}^1\Delta_0$), в чем можно убедиться при рассмотрении пространственной либо спиновой симметрии (см. разд. 6.7). Матричные элементы соответствующего секулярного уравнения для определения разрешенных значений энергии также можно выразить через интегралы вида (9.30) и (9.31) [см. табл. 5.2 и (5.33), (5.34)].

9.3. Расчет молекулярных интегралов

Все рассмотренные до сих пор задачи заканчивались представлением результатов через интегралы, в которые входят те или иные операторы и атомные орбитали. Так обстояло дело и в предыдущем разделе, где мы обсуждали молекулу H_2 . Вычисление этих интегралов является делом прикладной математики. Значения ряда таких интегралов приведены в таблицах [3] (почти исключительно для интегралов на атомных слейтеровских орбиталях). Кроме того, имеются программы для вычисления всевозможных интегралов на ЭВМ, предоставляемые Международным обменным фондом программ*. Тем не менее целесообразно остановиться на расчете простейших интегралов, чтобы читатель получил хотя бы приблизительное представление о том, как приступить к вычислению молекулярных интегралов и провести его. Интегралы, встречающиеся при расчете молекулы H_2 , особенно удобны для этой цели.

Как и в предыдущем разделе, мы будем исходить из предположения, что молекулярные орбитали представляют собой ли-

* Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, USA. — Прим. перев.

нейные комбинации слейтеровских функций (1s), т. е. функций

$$(1s) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}, \quad (9.34)$$

где пока не обозначен центр, к которому относится атомная 1s-орбиталь, поскольку мы прежде всего будем заниматься одноцентровыми интегралами. В отличие от равенства (9.29) в (9.34) не указана также зависимость орбитальной экспоненты от конкретного центра. Сначала убедимся, что орбиталь (9.34) является нормированной функцией. В сферических координатах можно записать

$$\langle (1s) | (1s) \rangle = \frac{\alpha^3}{\pi} \int e^{-2\alpha r} r^2 \sin \Theta d\Phi d\Theta dr, \quad (9.35)$$

где интегрирование выполняется в следующих пределах:

$$\begin{aligned} \Phi &\in \langle 0, 2\pi \rangle, \\ \Theta &\in \langle 0, \pi \rangle, \\ r &\in \langle 0, \infty \rangle. \end{aligned} \quad (9.36)$$

После интегрирования по угловым переменным получим

$$\langle (1s) | (1s) \rangle = 4\alpha^3 \int e^{-2\alpha r} r^2 dr. \quad (9.37)$$

Интегрированием по частям нетрудно убедиться в справедливости следующего равенства:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}, \quad (9.38)$$

где a — положительная, а n — неотрицательная целочисленная постоянная. С учетом последнего соотношения имеем

$$\langle (1s) | (1s) \rangle = 4\alpha^3 \frac{2}{(2\alpha)^3} = 1. \quad (9.39)$$

Нетрудно также получить выражение для одноцентрового интеграла притяжения к ядру

$$\left\langle (1s) \left| \frac{1}{r} \right| (1s) \right\rangle = 4\alpha^3 \int e^{-2\alpha r} r dr = \alpha. \quad (9.40)$$

Для нахождения одноцентрового интеграла кинетической энергии выпишем повторно оператор Лапласа в сферических координатах

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right). \quad (9.41)$$

Поскольку функция $(1s)$ не зависит от угловых переменных, легко найти выражение

$$\Delta(1s) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} [e^{-\alpha r}] = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \alpha \left(\alpha e^{-\alpha r} - \frac{2e^{-\alpha r}}{r} \right), \quad (9.42)$$

после подстановки которого в (9.30а) получим

$$\langle (1s) | \Delta | (1s) \rangle = 4\alpha^3 \left[\alpha^2 \int e^{-2\alpha r} r^2 dr - 2\alpha \int e^{-2\alpha r} r dr \right] = -\alpha^2, \quad (9.43)$$

где мы использовали равенство (9.38).

Перейдем теперь к вычислению одноэлектронного двухэлектронного интеграла кулоновского взаимодействия между электронами, которые принадлежат одному атому:

$$\begin{aligned} \langle (1s)_1 (1s)_2 | g(1, 2) | (1s)_1 (1s)_2 \rangle &= \\ &= \frac{\alpha^6}{\pi^2} \int \int \frac{e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2}}{|r_1 - r_2|} \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 r_1^2 r_2^2 d\Phi_1 d\Phi_2 d\Theta_1 d\Theta_2 dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (9.44)$$

где индексы указывают зависимость координат от положения первого или второго электрона. Поскольку речь идет о взаимодействии двух сферически-симметричных распределений заряда, нетрудно выполнить интегрирование по угловым переменным. Проводя интегрирование последовательно, например сначала по координатам электрона 1, можно использовать и то обстоятельство, что классический электростатический потенциал вне сферического заряженного слоя равен потенциалу, который возникал бы от полного заряда такого слоя, если бы он был помещен в начале отсчета, а также то, что потенциал внутри сферического заряженного слоя и на его поверхности одинаков. Это позволяет записать

$$\begin{aligned} \langle (1s)_1 (1s)_2 | g(1, 2) | (1s)_1 (1s)_2 \rangle &= \\ &= 16\alpha^6 \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2} \left[\int_{r_2}^\infty e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 + \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} r_1^2 dr_1 \right] r_2^2 dr_2. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Интегрирование по частям выражения внутри скобок дает

$$\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} r_1^2 dr_1 = -\frac{e^{-2\alpha r_2}}{2} \left[\frac{r_2}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2r_2\alpha^3} \right] + \frac{1}{4r_2\alpha^3}, \quad (9.46)$$

$$\int_{r_2}^\infty e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 = \frac{e^{-2\alpha r_2}}{2\alpha} \left[r_2 + \frac{1}{2\alpha} \right]; \quad (9.47)$$

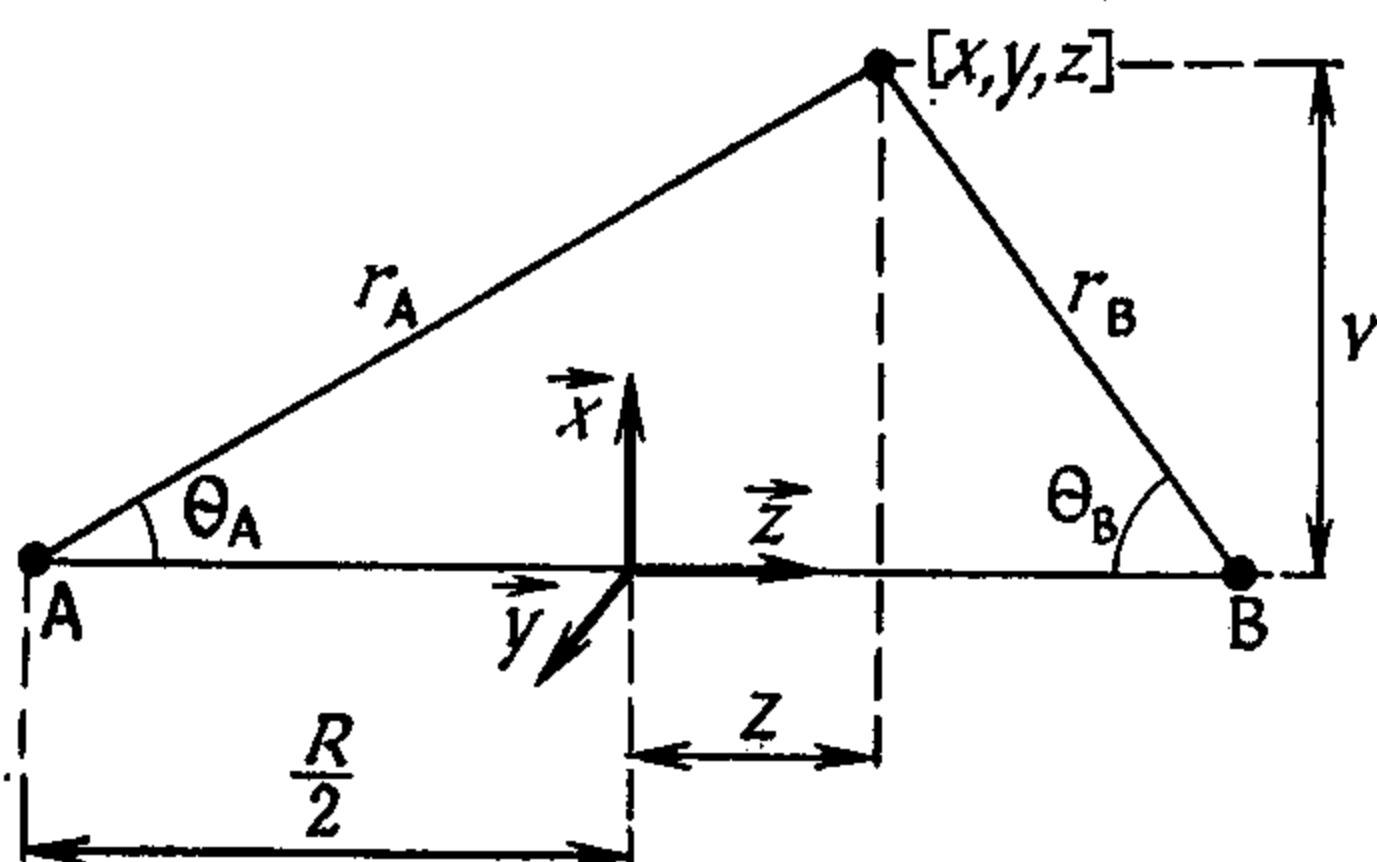
после подстановки в равенство (9.45) найдем:

$$16\alpha^6 \left[-\frac{1}{4\alpha^2} \int_0^\infty r_2^2 e^{-4\alpha r_2} dr_2 - \frac{1}{4\alpha^3} \int_0^\infty r_2 e^{-4\alpha r_2} dr_2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4\alpha^3} \int_0^\infty r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 \right] = \frac{5}{8} \alpha, \quad (9.48)$$

где снова использовано равенство (9.38).

Таким образом, мы убедились, что вычисление одноцентровых интегралов при использовании сферических координат выполняется очень легко. Расчет двухцентровых интегралов

Рис. 9.4. Взаимосвязь между эллиптическими, декартовыми и сферическими координатами для двухцентрковой системы.



намного сложнее. Один из способов их расчета заключается в переходе к эллиптическим координатам, причем центры, на которых локализованы атомные орбитали, играют роль начала отсчета в системе эллиптических координат.

Пусть A и B — два таких центра, а смысл переменных r_A , r_B и R показан на рис. 9.4. Эллиптические координаты ξ , η и Φ точки, заданной декартовыми координатами x , y , z , определяются следующим образом:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R},$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R},$$

а Φ — угол, образуемый плоскостью треугольника A, B, (x, y, z) с осью x .

Из определения эллиптических координат следует, что они изменяются в таких пределах:

$$\xi \in \langle 1, \infty \rangle, \quad (9.49a)$$

$$\eta \in \langle -1, 1 \rangle, \quad (9.49б)$$

$$\Phi \in \langle 0, 2\pi \rangle. \quad (9.49в)$$

Связь эллиптических координат с декартовыми, начало которых находится в середине отрезка АВ, можно установить на основании простейшего геометрического рассмотрения. Из рис. 9.4 видно, что

$$r_A^2 = v^2 + \left(\frac{R}{2} + z\right)^2, \quad (9.50a)$$

$$r_B^2 = v^2 + \left(\frac{R}{2} - z\right)^2, \quad (9.50б)$$

где v — высота (вращающегося) треугольника А, В, (x, y, z) ; в результате вычитания этих равенств друг из друга получаем

$$z = \frac{1}{2R} (r_A + r_B) (r_A - r_B) = \frac{R}{2} \xi\eta. \quad (9.51a)$$

Поскольку остальные декартовы координаты связаны с v простейшим образом

$$x = v \cos \Phi,$$

$$y = v \sin \Phi,$$

при помощи равенств (9.50а) и (9.50б) можно получить

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]} \cos \Phi, \quad (9.51б)$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]} \sin \Phi. \quad (9.51в)$$

Так же нетрудно найти все соотношения между двухцентровыми полярными и эллиптическими координатами, которые в общем виде записываются как

$$r_A = \frac{\xi + \eta}{2} R, \quad (9.52a)$$

$$r_B = \frac{\xi - \eta}{2} R, \quad (9.52б)$$

$$\cos \Theta_A = \frac{1 + \xi\eta}{\xi + \eta}, \quad (9.52в)$$

$$\cos \Theta_B = \frac{1 - \xi\eta}{\xi - \eta}. \quad (9.52г)$$

Это позволяет выразить элемент объема для интегрирования в трехмерном пространстве следующим образом:

$$d\tau \equiv dx dy dz \equiv \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\Phi. \quad (9.53)$$

Покажем, как используются приведенные соотношения при расчете интеграла перекрывания между слейтеровскими (1s)-орбиталями, одна из которых локализована на центре А, а другая на центре В; для общности предположим, что атомные орбитали

отличаются слейтеровскими экспонентами: одну из них обозначим α , а вторую β . Итак, рассмотрим интеграл

$$\langle (1s)_A | (1s)_B \rangle = \frac{\sqrt{\alpha^3 \beta^3}}{\pi} \int e^{-\alpha r_A} e^{-\beta r_B} d\tau. \quad (9.54)$$

Подстановка соотношений (9.52а), (9.52б) и (9.53) в равенство (9.54) и интегрирование по переменной Φ дает

$$\begin{aligned} 2 \sqrt{\alpha^3 \beta^3} \left(\frac{R}{2}\right)^3 \int [\xi^2 e^{-\xi(R/2)(\alpha+\beta)} e^{-\eta(R/2)(\alpha-\beta)} - \\ - e^{-\xi(R/2)(\alpha+\beta)} \eta^2 e^{-\eta(R/2)(\alpha-\beta)}] d\xi d\eta = \\ = 2 \sqrt{\alpha^3 \beta^3} \left(\frac{R}{2}\right)^3 [A_2^{(a)} B_0^{(b)} - A_0^{(a)} B_2^{(b)}], \quad (9.55) \end{aligned}$$

где введены новые постоянные

$$a = \frac{R}{2} (\alpha + \beta), \quad (9.56a)$$

$$b = \frac{R}{2} (\alpha - \beta) \quad (9.56b)$$

и вспомогательные интегралы

$$A_n^{(a)} = \int_1^\infty \xi^n e^{-a\xi} d\xi, \quad (9.57a)$$

$$B_n^{(b)} = \int_{-1}^1 \eta^n e^{-b\eta} d\eta. \quad (9.57b)$$

Введение вспомогательных интегралов различных типов является обычным приемом при расчетах молекулярных интегралов, так как позволяет свести расчет к рациональному использованию табличных данных (см., например, таблицы Миллера, Герхаузера и Матсена [3]). Вычисление приведенных выше интегралов $A_n^{(a)}$ и $B_n^{(b)}$ не составляет труда; оно проводится по заданным значениям параметров a или b при помощи рекуррентных соотношений, которые получаются при интегрировании по частям, либо численным интегрированием путем разложения экспонент в степенные ряды. Следует отметить, что и двухцентровые кулоновские интегралы со сферически-симметричным распределением заряда можно выразить через интегралы типа $A_n^{(a)}$ и $B_n^{(b)}$.

В заключение данного раздела необходимо указать, что расчет двухцентровых молекулярных интегралов с распределениями заряда, которые не обладают сферической симметрией, и важнейших многоцентровых (трех- и четырехцентровых) интегралов намного сложнее, чем вычисление интегралов, рассмот-

ренных в этом разделе. Введение в эти проблемы и соответствующую библиографию можно найти в некоторых обзорных статьях (см., например, [4]).

9.4. Двухатомные молекулы и корреляционные диаграммы

Переходя к более сложным двухатомным молекулам, мы прежде всего рассмотрим гомоядерные молекулы элементов второго периода периодической системы. Для каждого из атомов, которые мы обозначим А и В, необходимо принимать во внимание атомные орбитали $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Будем комбинировать АО с одинаковой энергией, учитывая их свойства симметрии. При этом мы не будем учитывать взаимодействие между АО с различной энергией. В результате составления комбинаций из двух АО всегда получаются две МО, одна из которых по отношению к исходным АО является связывающей, а другая разрыхляющей. Необходимо уяснить себе относительность этих понятий: например, разрыхляющая МО, образованная двумя $1s$ -АО, энергетически более выгодна, чем связывающая МО, образованная из $2s$ -АО. Выражения для МО, указанные на рис. 9.5, имеют вид (9.19) и (9.20). В качестве иллюстрации приведем выражения для МО, образованных комбинациями $1s$ -АО:

$$\sigma(1s) = \frac{1}{\sqrt{[2(1 + \langle(1s)_A | (1s)_B\rangle)]}} [(1s)_A + (1s)_B], \quad (9.58a)$$

$$\sigma^*(1s) = \frac{1}{\sqrt{[2(1 - \langle(1s)_A | (1s)_B\rangle)]}} [(1s)_A - (1s)_B]. \quad (9.58b)$$

В действительности различие энергий σ - и π -МО, образованных при перекрывании p -АО, невелико, поэтому в зависимости от конкретных условий их последовательность в тех или иных молекулах может оказаться различной. Ситуация, изображенная на рис. 9.5, отвечает, например, молекуле O_2 , однако совершенно не соответствует такой молекуле, как B_2 *). Последовательность МО в молекуле кислорода должна быть на самом деле такой, как это указано на рис. 9.5, поскольку она позволяет понять, почему основное состояние кислорода оказывается триплетным (два электрона с параллельными спинами находятся на вырожденных орбиталях). Размещая 16 электронов молекулы O_2 на МО по мере возрастания их энергии (согласно принципу заполнения), мы обнаружим, что 14 из них полностью заполнят семь нижних МО, а два оставшихся электрона, согласно правилу

*) Молекула B_2 тоже имеет триплетное основное состояние, хотя, согласно рис. 9.5, она должна была бы иметь синглетное основное состояние.

Гунда (см. разд. 10.6.2), должны разместиться с параллельными спинами по одному на вырожденных МО $\pi^*(2p_z)$ и $\pi^*(2p_x)$ соответственно.

Полезную информацию о строении двухатомных молекул удастся получить путем изучения их *корреляционных диаграмм* [5—8]. Корреляционная диаграмма характеризует постепенный переход одноэлектронных состояний для системы двух атомов, бесконечно удаленных друг от друга, к системе, в которой оба

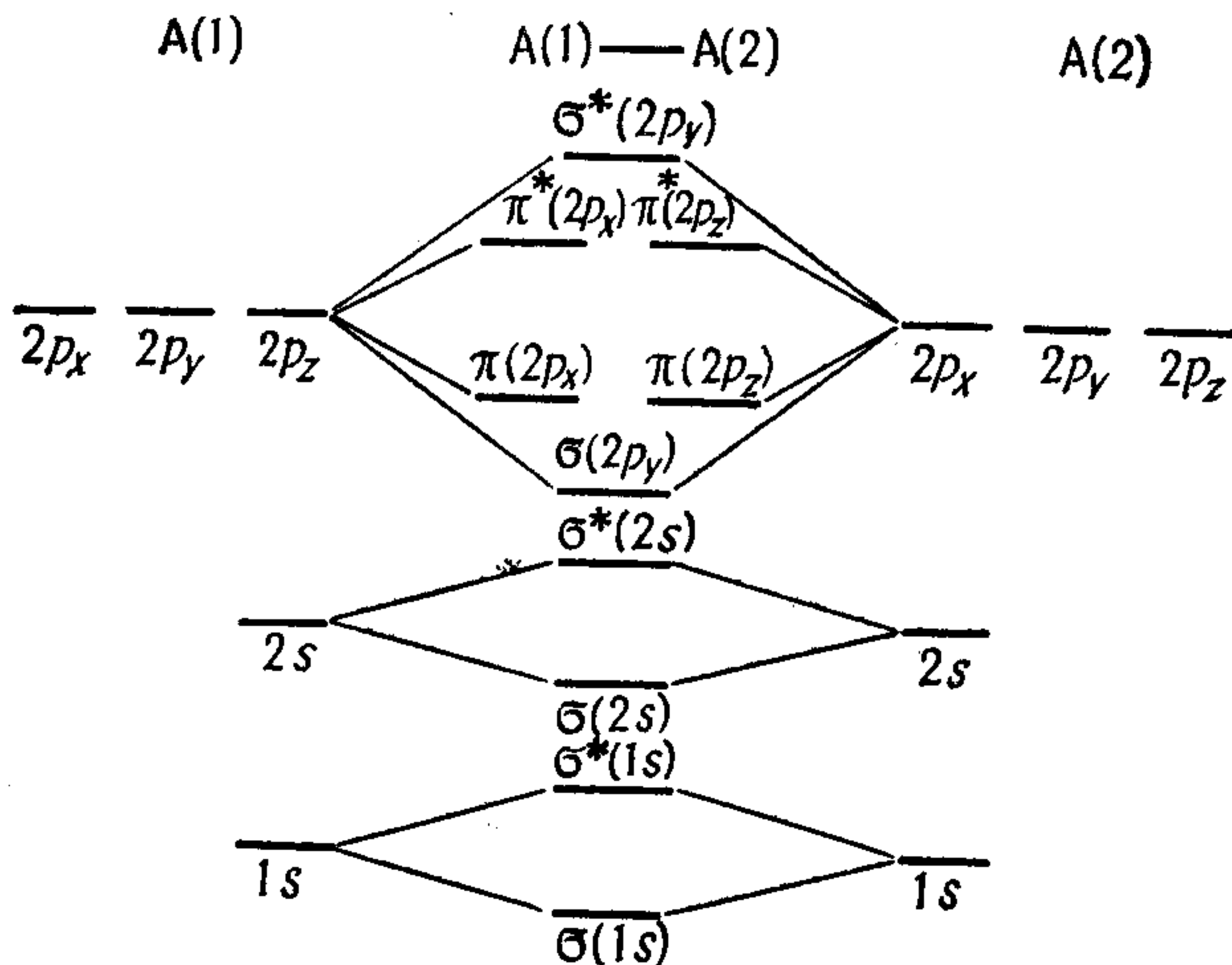


Рис. 9.5. Образование σ - и π -МО в результате взаимодействия между атомными s - и p -орбиталями, локализованными на атомах A(1) и A(2).

атома «сливаются» в один (так называемая модель «объединенного атома»). Очевидно, состояния двухатомной молекулы соответствуют промежуточному случаю между этими пределами.

Прежде чем заняться корреляционными диаграммами, проведем предварительное обсуждение симметрии системы, образующейся из двух атомов на оси y . Будем различать три случая:

1. Атомы бесконечно удалены друг от друга, каждый из них обладает сферической симметрией, и n, l, m являются «хорошими» квантовыми числами.

2. При сближении атомов сферическая симметрия исходных систем утрачивается. Общая система инвариантна относительно любых вращений вокруг оси y , т. е. обладает аксиальной симметрией. В классической механике показано, что в такой системе сохраняется проекция полного углового момента на ось y (так что эта проекция является постоянной, или интегралом, движения). В квантовой механике такой тип симметрии проявляется в том, что проекция полного углового момента на ось y оказывается квантованной (см. разд. 4.4). Поскольку нас интересует

классификация одноэлектронных уровней энергии, имеет смысл ввести квантовое число λ , определяющее величину проекции углового момента электрона (кратную \hbar) в данном состоянии. Если l — квантовое число электрона в атоме, то в рассматриваемой системе число λ может иметь значения

$$\lambda = l, l - 1, \dots, 2, 1, 0; \quad (9.59)$$

причем достаточно принимать во внимание лишь значение $\lambda = l$, поскольку состояние, в котором проекция углового момента имеет противоположную ориентацию ($\lambda = -l$), обладает такой же энергией и, следовательно, в рассматриваемой системе существует двукратно вырожденный энергетический уровень. Уровни с различными значениями квантового числа λ принято обозначать строчными греческими буквами: для состояний с $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ используются обозначения $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$.

В случае гомоядерной молекулы симметрия системы повышается за счет появления операции инверсии относительно точки, которая делит пополам отрезок прямой, соединяющей ядра атомов. Наличие такого типа симметрии позволяет провести дальнейшую классификацию состояний гомоядерных молекул в соответствии с тем, изменяется или не изменяется знак волновой функции при операции инверсии (см. разд. 6.2); симметричные состояния мы будем обозначать g , а антисимметричные — u , называя их соответственно четными и нечетными.

3. При слиянии двух атомов в объединенный атом (разумеется, речь идет лишь о гипотетическом процессе) снова возникает система со сферической симметрией, состояния которой классифицируются точно так же, как для обычного атома.

При построении корреляционных диаграмм мы должны быть уверены, что состояния, отвечающие случаям 1—3, взаимосвязаны и являются непрерывными функциями расстояния между атомами. Положение энергетических уровней (молекулярных орбиталей) в двухатомных молекулах определяют, соединяя непрерывными линиями уровни обеих предельных систем (изолированных атомов и объединенного атома). При этом необходимо придерживаться следующих правил:

А. Постоянство симметрии, проявляющееся в том, что квантовое число λ , а также четность (g) или нечетность (u) орбитали остаются неизменными.

Б. Правило непересечения [7], согласно которому недопустимо пересечение энергетических кривых, отвечающих орбиталам одинаковой симметрии. Между такими состояниями возникает значительное взаимодействие; в отличие от этого в случае, когда присходит пересечение энергетических кривых состояний с различной симметрией, не существует никаких ограничений.

Заполнение одночастичных состояний электронами должно происходить в соответствии с принципом Паули, а при неполной заселенности вырожденных уровней — при соблюдении правила Гунда о максимальной мультиплетности.

Классификация некоторых атомных и молекулярных орбиталей по элементам симметрии в соответствии с пунктом 2 приведена на рис. 9.6. Мы видим, что к некоторым широко исполь-

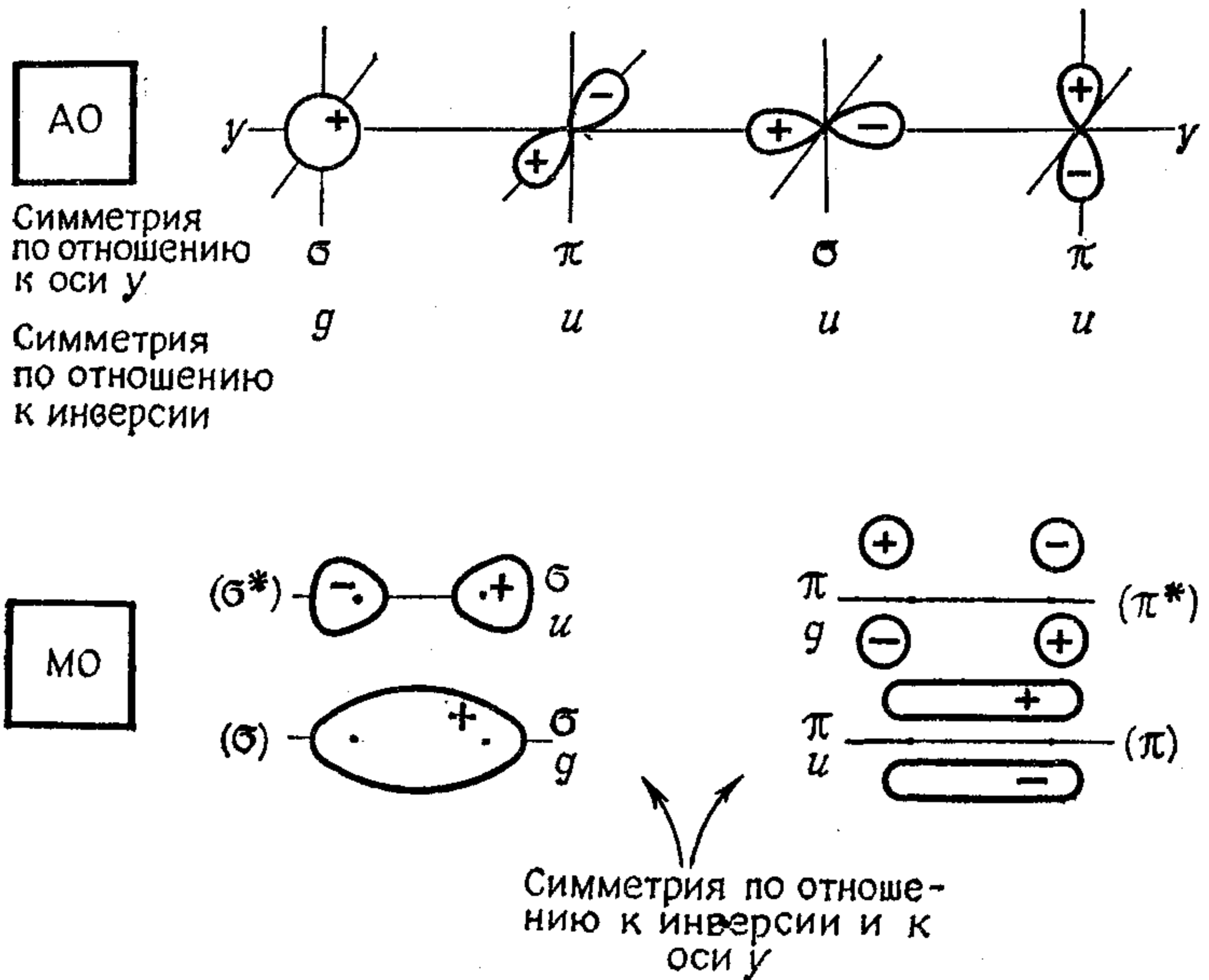


Рис. 9.6. Классификация атомных и молекулярных орбиталей по типам симметрии.

зуемым результатам можно прийти на основе графического представления орбиталей. Например, связывающую и разрыхляющую комбинации $1s$ -орбиталей ($l = 0$) можно изобразить так:

$$(1s)_A + (1s)_B \rightarrow \oplus \oplus, \quad (9.60a)$$

$$(1s)_A - (1s)_B \rightarrow \oplus \ominus. \quad (9.60b)$$

Когда обоим изолированным атомам соответствует квантовое число $l = 0$, квантовое число λ также оказывается равным нулю, так что в обоих случаях могут возникнуть лишь σ -состояния. При слиянии двух атомов в объединенный атом симметричная комбинация (9.60a) остается сферически-симметричной, поэтому переход изолированные атомы — молекула — объединенный атом можно представить в виде следующей записи:

$$\sigma_g: 1s \rightarrow \sigma(1s)_g \rightarrow (1s)_g. \quad (9.61a)$$

Антисимметричная комбинация (9.60б) при предельном переходе к объединенному атому обладает такими же свойствами

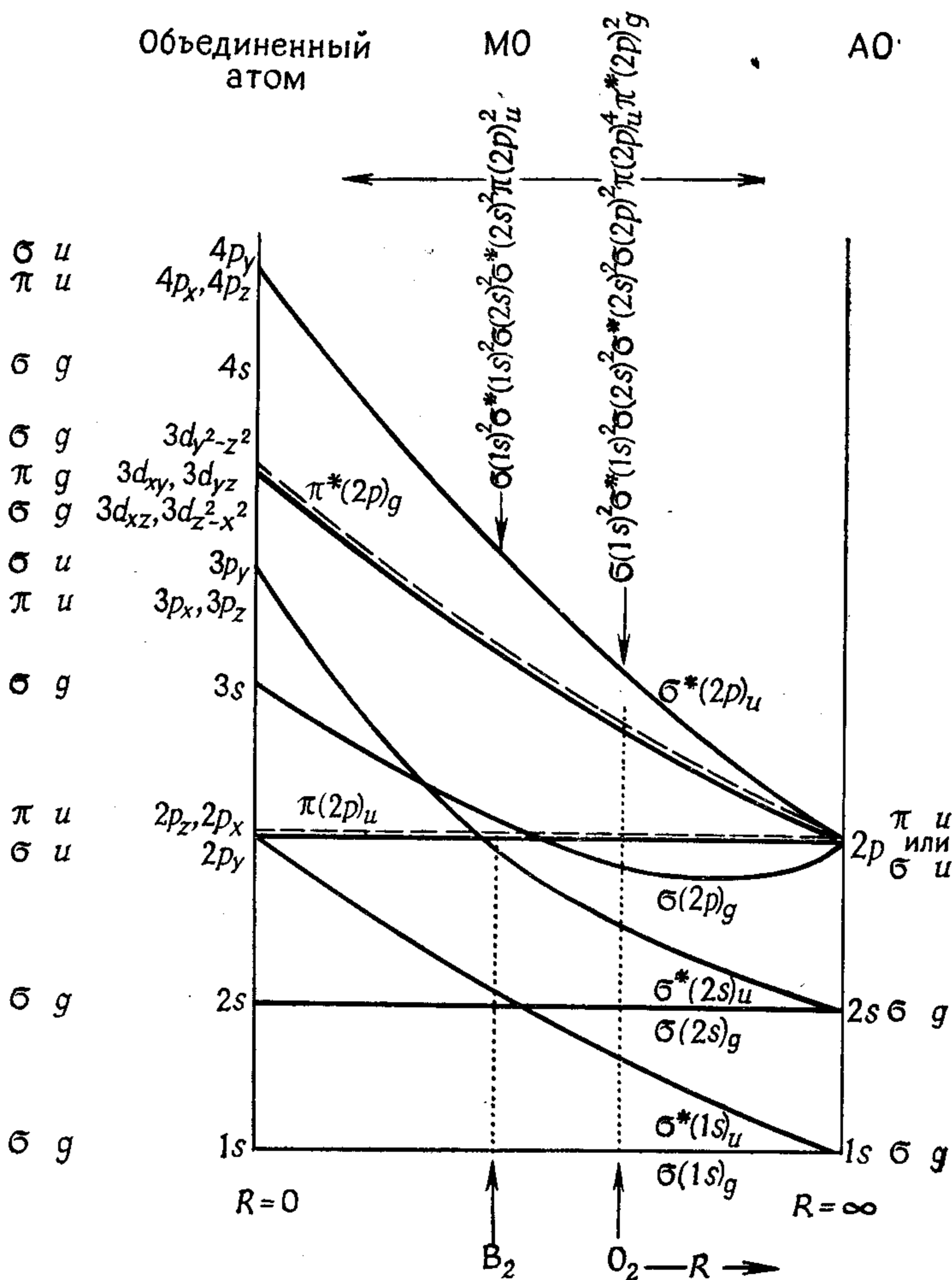


Рис. 9.7. Качественная корреляционная диаграмма для гомоядерных двухатомных молекул [8].

Правая ордината относится к изолированным атомам, а левая — к объединенному атому; область между этими предельными случаями ($R=0$ и $R=\infty$) соответствует электронному строению молекул. Примеры: B_2 и O_2 .

симметрии, как и p -орбиталь, ориентированная в направлении оси y . Для этого случая можно записать

$$\sigma_u: 1s \rightarrow \sigma^*(1s)_u \rightarrow (2p)_u \text{ [т. е. } (2p)_y \text{]}. \quad (9.616)$$

Аналогичное поведение обнаруживают все s -орбитали. Менее очевидны свойства симметрии орбиталей с более высокими значениями квантового числа l . Однако легко убедиться в том, например, что разрыхляющая комбинация p -орбиталей, ориентированных параллельно друг другу (скажем, в направлении оси x), при переходе к объединенному атому приобретает свойства симметрии, присущие d -орбиталям (конкретно — d_{xy} -орбитали).

На рис. 9.7 приведена качественная корреляционная диаграмма для двухатомной гомоядерной молекулы. В отличие от выражений (9.61а) и (9.61б) в правой части рисунка, отвечающей изолированным атомам, указаны свойства симметрии атомных орбиталей отдельных систем. Вертикальными пунктирными линиями показаны позиция, описывающая химическую связь в молекуле O_2 , и аналогичная позиция для молекулы B_2 . Большая привлекательность такого подхода обусловлена тем, что он позволяет на основании сведений о свойствах симметрии атомных орбиталей, участвующих в образовании химической связи, и об энергиях этих орбиталей получить данные об электронном строении молекулы. В последнее время корреляционные диаграммы стали широко использоваться при обсуждении строения комплексных соединений, при анализе механизмов некоторых стереоспецифических реакций циклообразования, а также при интерпретации процессов столкновений между атомами, поэтому данный метод заслуживает пристального внимания. Отметим, что корреляционные диаграммы строят также для гетероядерных молекул (см., например, [9]).

Список литературы

1. Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
2. Dewar M. J. S., Kelemen J., J. Chem. Educ., 48, 494 (1971).
3. Kotani M., Amemiya A., Ishiguro E., Kimura T., Tables of Molecular Integrals., Maruzen Co., Ltd., Tokyo, 1955; Miller J., Gerhauser J. M., Matsen F. A., Quantum Chemistry Integrals and Tables, University of Texas Press, Austin, 1959; Preuss H., Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer, Berlin, 1956.
4. Harris F. E., Michels H. H., Advan. Chem. Phys., 13, 205 (1967).
5. Hund F., Z. Phys., 40, 742 (1927).
6. Mulliken R. S., Phys. Rev., 32, 186 (1928).
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1963, стр. 329.
8. Heilbronner E., Bock H., Das HMO-Model und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
9. Barat M., Lichten W., Phys. Rev., A6, 211 (1972).

10. Вычислительные методы в теории химической связи

10.1. Предварительные замечания

В гл. 5 было показано, что одноэлектронное приближение лежит в основе наиболее распространенного подхода к изучению электронного строения атомов и молекул, причем оно представляет собой, с одной стороны, самостоятельную модель, а с другой — исходный метод для последующего уточнения вычислений.

При исследовании возможности решения уравнений Хартри — Фока мы будем исходить из соотношений (5.59а) — (5.59г), которые справедливы для случая, когда основное состояние описывается слейтеровским детерминантом вида (5.43), отвечающим системе с замкнутой оболочкой; именно этот случай мы рассмотрим наиболее подробно. С точки зрения вариационного принципа одноэлектронные функции, зависящие от пространственных координат выбранного электрона, могут быть орбиталями двух типов (в зависимости от того, идет ли речь об атоме или о молекуле): а) атомными орбиталями χ , локализованными на выбранном атоме, ядро которого совпадает с началом локальной системы координат, где определены координаты электронов, либо б) молекулярными орбиталями ϕ , простирающимися на большее число центров многоядерной системы — молекулы. Последние удобнее всего строить в виде разложения по атомным функциям или атомным орбиталям, локализованным на атомах, образующих молекулу [см. (5.63)], иными словами, эти функции, или атомные орбитали, образуют базис для разложения молекулярных орбиталей. Если число таких функций (или АО) так невелико, что они описывают лишь электроны атомов в основном состоянии, базис называют *минимальным* (см. разд. 6.6). Примером *расширенного базиса* служит базис слейтеровских двухэкспонентных («дабл-дзета») функций, в котором каждой атомной орбитали соответствуют две слейтеровские функции (см. ниже) с различными экспонентами (экспоненты, обозначенные в данной книге ξ , иногда обозначают также ζ).

В разд. 5.6 было указано, что в рамках теории Хартри — Фока оптимальные (т. е. удовлетворяющие вариационному принципу) линейные комбинации атомных орбиталей

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (10.1)$$

определяются путем уравнений Рутана

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \left\{ \int \chi_{\mu}^* \mathcal{F} \chi_{\nu} d\tau_1 - \varepsilon_i \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau_1 \right\} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, m; \quad (10.2)$$

где \mathcal{F} оператор Хартри — Фока. Поскольку нас интересуют нетривиальные значения коэффициентов $c_{\mu i}$, эта задача приводит далее к решению секулярного уравнения [см. (4.142)]

$$\det \| \langle \chi_{\mu} | \mathcal{F} | \chi_{\nu} \rangle - \varepsilon \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \| = 0, \quad (10.3)$$

где снова используются обозначения, введенные в разд. 5.6. Учитывая равенства (5.59б), (5.59в) и представление молекулярных орбиталей в виде разложения (10.1), матричные элементы оператора \mathcal{F} в уравнении (10.3) можно записать в виде

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \mathcal{F} | \chi_{\nu} \rangle = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\nu} \rangle + \sum_{\rho=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\rho\sigma} \left\{ (\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\rho | \nu\sigma) \right\}. \quad (10.4)$$

Здесь введены новая матрица порядков связей, элементы которой определяются выражениями

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} \quad (10.5)$$

(суммирование производится по всем занятым молекулярным орбиталям), а также сокращенная запись для двухэлектронных интегралов

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = \int \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) g(1, 2) \chi_{\rho}^*(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \chi_{\mu} \chi_{\rho} | g | \chi_{\nu} \chi_{\sigma} \rangle \quad (10.6)$$

[см. (5.31б)].

Уравнения (10.2) — (10.4) представляют собой формулировку метода Хартри — Фока для n -электронной системы с замкнутой оболочкой в приближении МО ЛКАО. В принципе можно выбрать настолько полный базис атомных орбиталей, что вычисленная полная энергия достигнет абсолютного минимума в рамках хартри-фоковской модели; такое значение энергии называют *хартри-фоковским пределом*. В начале каждого расчета, разумеется, необходимо выбрать базис атомных орбиталей. Обычно в базис включают атомные орбитали одного из трех указанных ниже типов, которые имеют одинаковые угловые части (сферические гармоники), но отличаются друг от друга радиальными частями:

1. Водородоподобные, радиальные части которых представляют собой полиномы Лагерра (см. волновые функции атома водорода).

2. Слейтеровские функции, радиальные части которых имеют вид

$$r^{n-1}e^{-\xi r},$$

где n — главное квантовое число, отвечающее данной орбитали, а ξ — постоянная для рассматриваемого атома и его электронной оболочки, характеризуемой квантовым числом n (см. разд. 8.1).

3. Гауссовы функции, экспонента которых зависит от радиальной координаты следующим образом:

$$e^{-\eta r^2}.$$

В молекулярных расчетах часто используют фиксированные комбинации гауссовых функций, которые образуют так называемые сгруппированные базисы. Нередко при помощи таких комбинаций удается достаточно точно аппроксимировать атомные орбитали. Клементи и Дэвис оптимизировали сгруппированные базисы при помощи расчетов, проведенных для атомов.

Каждый из указанных типов атомных орбиталей имеет свои недостатки и преимущества. Первые два типа орбиталей позволяют хорошо описать электронную плотность вблизи атомных ядер, однако они приводят к очень сложным многоцентровым интегралам вида (10.6). Гауссовы функции, входящие в матричные элементы, намного упрощают интегрирование, однако плохо описывают поведение электронов вблизи атомных ядер, а также на больших расстояниях от них. Этот недостаток часто удается компенсировать увеличением числа атомных орбиталей в расчетном базисе.

Вычисления, о которых здесь шла речь, называют *ab initio* или неэмпирическими расчетами. Это объясняется тем, что между квантовомеханической формулировкой метода и результатом расчета остается только один шаг, заключающийся в выборе аналитической формы и числа оптимизируемых функций. Широкому использованию такого метода препятствуют следующие принципиальные трудности:

а. Число двухэлектронных интегралов вида $(\mu\nu|\rho\sigma)$ пропорционально четвертой степени m , где m — число атомных орбиталей, так что практически осуществимы лишь расчеты с относительно небольшими базисами атомных орбиталей.

б. Вычисление некоторых интегралов вида $(\mu\nu|\rho\sigma)$ до недавнего времени было связано с очень большими математическими трудностями.

в. Наиболее существенное осложнение заключается в том, что ошибка при вычислении энергии связи молекулы (разность энергий молекулы и образующих ее атомов) даже при точном решении уравнений Хартри — Фока составляет $\sim 1\%$. Для хи-

мических целей — определение равновесных и кинетических постоянных — требуется точность на один и даже два порядка выше! Следует отметить, что в рамках одноэлектронной модели предполагается, будто каждая частица движется в усредненном поле всех остальных, т. е. не учитывается корреляция между движением частиц. С физической точки зрения ясно, что кулоновское отталкивание между двумя электронами не позволяет им одновременно находиться в одной точке пространства; о такой ситуации принято говорить, что каждый электрон окружен «кулоновской дыркой». Однако в схеме Хартри — Фока возникает лишь так называемая «дырка Ферми»; это означает, что в одной точке пространства исключается появление двух электронов с параллельными спинами [в соответствии с принципом Паули, см. соотношение (5.42) и относящиеся к нему замечания], причем допускается заселение каждой (пространственной) молекулярной орбитали двумя электронами в разных спиновых состояниях. Этот недостаток модели называется корреляционной ошибкой; для ее количественной оценки вводится величина, называемая *энергией корреляции* $E_{\text{корр}}$, которая определяется как разность между точным значением полной энергии $E_{\text{точн}}$ для данной системы и хартри-фоковским пределом ее энергии $E_{\text{ХФ}}$

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}; \quad (10.7)$$

причем точное значение энергии не включает релятивистского вклада. Так, например, для молекулы фтористого водорода расчет полной энергии по методу ССП дает значение $-2722,65$ эВ [1], а экспериментальное значение составляет $-2734,16$ эВ. На первый взгляд наблюдается вполне удовлетворительное соответствие. Однако не будем торопиться с выводами. Энергия диссоциации D_E молекулы определяется как разность между энергией молекулы D_M и энергией $D_{\text{ат}}$ изолированных атомов, на которые диссоциирует молекула:

$$D_E = D_M - D_{\text{ат}}. \quad (10.8)$$

Ее значение на основании расчета методом ССП равно

$$D_E = -2722,65 + 2718,54 = -4,11 \text{ эВ};$$

экспериментальное значение D_E составляет $-6,08$ эВ. Таким образом, для величин, представляющих физический и химический интерес, которые определяются как разности двух больших чисел, ошибка составляет несколько десятков процентов искомой величины, и, следовательно, неэмпирические расчеты на

уровне одночастичного приближения совершенно неудовлетворительны. В таких случаях корреляционная ошибка имеет такой же порядок величины, как сама вычисляемая величина. Поэтому в настоящее время расчет корреляционной энергии находится в центре внимания квантовой химии. В последние годы удалось достичь заметного прогресса в разработке методов вычисления корреляционной энергии. Есть основания надеяться, что будут разработаны методы достаточно точных расчетов корреляционной энергии сравнительно больших молекул, причем при этом вычислительное время будет не намного большим по сравнению с расчетами методом ССП.

Выход из указанного затруднительного положения возможен также путем обращения к полуэмпирическим методам. Это осуществляется двумя основными способами. С одной стороны, вводятся приближения, при использовании которых существенно уменьшается число учитываемых интегралов электронного отталкивания (и полностью исключаются наиболее сложные из них). С другой стороны, вместо вычисления некоторых интегралов подставляются их численные значения, подобранные так, чтобы полуэмпирическая теория воспроизводила экспериментальные характеристики вещества (или небольшой совокупности веществ), выбранного для калибровки параметров.

Уменьшение числа интегралов отталкивания осуществляется в широко распространенном *приближении нулевого дифференциального перекрывания* (НДП), которое в 1953 г. независимо друг от друга применили в двух важных полуэмпирических методах Попла (в Англии) и Паризер и Парр (в США). Приближение Попла вводится непосредственно в метод ССП в схеме Рутана и представляет собой упрощение метода самосогласованного поля, в то время как в методе Паризера — Парра акцент делается на описание отдельных состояний молекул (основного и возбужденных) при помощи линейной комбинации определенного числа слейтеровских детерминантов. В последнем случае не используется итерационная схема. Существенно то, что используемые приближения и способы вычисления интегралов в этих двух методах аналогичны. Оба метода были реализованы в виде π -электронных приближений.

Схема Рутана служит основой для разнообразных полуэмпирических методов, как тех, в которых рассматриваются все валентные электроны, так и π -электронных.

Предлагаемый ниже перечень методов начинается с наиболее широко используемых (в которых учитываются валентные электроны) и заканчивается весьма специфическими методами.

Прежде чем приступить к перечислению различных выражений для $F_{\mu\nu}$ (матричных элементов оператора Хартри — Фока),

целесообразно провести классификацию методов, которые мы будем рассматривать, по нескольким группам:

I. Методы, в которых явно учитываются либо все электроны, либо по крайней мере все валентные электроны (в том числе и методы, ограничивающиеся рассмотрением только σ -электронов).

II. Методы, в которых явно учитываются только π -электроны.

Далее, разделим все методы на два типа в соответствии с характером электронной конфигурации в основном электронном состоянии молекулы:

- 1) методы, пригодные для рассмотрения систем с замкнутой электронной оболочкой;
- 2) методы, пригодные для рассмотрения систем с незамкнутой электронной оболочкой.

Подобная классификация методов приведена в табл. 10.1, где они расположены в порядке снижения уровня строгости.

Таблица 10.1

Полуэмпирические методы квантовой химии

I. Методы, учитывающие все электроны или только валентные электроны	II. π -Электронное приближение	
	1) для систем с замкнутой электронной оболочкой	2) для систем с незамкнутой электронной оболочкой
<i>Полуэмпирические методы</i>		
КВ (Джаффе [2]; Дьюар [3]) ССП (Клопман [4]; Попл, Сэнтри, Сегал [5]; Катагири, Сандорфи [6]; Джанген, Лэбхарт [7])	КВ (Крэйг [12]; Паризер, Парр [13]) ССП (Рутан [14]) ССП (Попл [15])	КВ (Иситани, Нагакура [19]) ССП (Рутан [20]) ССП (Лонге-Хиггинс, Попл [21])
<i>Эмпирические методы</i>		
Метод Гоффмана [8] Метод Сандорфи [9] Метод Брауна [10] Метод Дель Ре [11]	Улучшенный метод МОХ (например, Коулсон, Голебиевский [16]) Метод МОХ [17] Метод возмущений (в рамках МОХ) [18]	Метод Мак-Лечлана [22] Метод МОХ [17]

В табл. 10.2 и 10.3 содержатся подробные данные о виде гамильтониана, волновой функции, матричных элементов и областях использования каждого варианта метода МО ЛКАО.

Гамильтониан, волновая функция и матричные элементы гамильтониана в различных вариантах метода МО ЛКАО (в которых учитываются все валентные электроны) для систем с замкнутой электронной оболочкой в основном состоянии^a

Метод	\mathcal{H}	Ψ	Матричные элементы гамильтониана	Область применения и ограничения
1. ППДП/1 (Полл, Сэнтри, Сегал [5]) ^b	$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\mu} = U_\mu + \left(P_M - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{MM} +$ $+ \sum_{B \neq M} (P_B \gamma_{MB} - v_{MB}),$ $F_{\mu\nu} = \beta_{MN}^\circ S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{MN}$ $(\mu \neq \nu)$	<p>Определение свойств основного состояния систем всевозможных типов (неорганических и органических соединений с не слишком большими молекулами): валентных углов, характеристик деформационных колебаний, дипольных моментов, барьеров внутреннего вращения и химических сдвигов ЯМР. Неудовлетворительно воспроизводит длины связей и энергии диссоциации</p>
2. ППДП/2 (Полл, Сегал [5])	$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) +$ $+ \left[(P_M - Z_M) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1) \right] \gamma_{MM} +$ $+ \sum_{B \neq M} (P_B - Z_B) \gamma_{MB},$ $F_{\mu\nu} = \beta_{MN}^\circ S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{MN}$ $(\mu \neq \nu)$	См. 1. Применяется более удобная параметризация

3. ЧПДП (Полл, Беве-ридж, До-бош [26, 27])

$$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j) \Delta_0$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_{\nu \in (A)} P_{\nu\nu} [(\mu\mu | \nu\nu) -$$

$$- \frac{1}{2} (\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{B \neq A} P_{B\nu AB},$$

$$F_{\mu\nu}^{AA} = P_{\mu\nu} \left[\frac{3}{2} (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\mu | \nu\nu) \right],$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\nu}^c - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

($\mu \neq \nu$)

См. 1. В отличие от метода ППДП/2 позволяет учесть разность энергий состояний с различной мультиплетностью, возникающих из одной конфигурации. Позволяет также точнее вычислять распределение спиновой плотности. (ЧПДП — *частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием*; выражения для матричных элементов $\mathcal{H}_{\mu\mu}^c$ достаточно сложны и имеют не одинаковый вид для атомов различных элементов.)

4. МЧПДП/2 (Дьюар, Бэйрд, Хэзельбаш [28, 29])

$$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j) \Delta_0$$

См. 3. Однако двухцентровые интегралы отталкивания, «остовные» матричные элементы ($H_{\mu\nu}^c$) и энергия отталкивания ядер вычисляются при помощи выражений, отличных от используемых в методе ЧПДП (см. цитируемую литературу)

Полуэмпирические параметры получены оптимизацией экспериментальных данных. Метод особенно пригоден для определения теплот образования, геометрии молекул, силовых постоянных и потенциалов ионизации

^a Используемые здесь обозначения имеют обычный смысл. Индекс μ (ν) означает АО на атоме M (N), $P_{\mu\nu}$ — порядок связи, P_A — полная электронная плотность на атоме A , γ_{MN} и σ_{MN} — энергии соответствующих взаимодействий, β_{MN}^0 — эмпирические параметры, Δ_0 — слеятеровский детерминант для основного состояния.

^b Этот вариант метода ППДП рассматривается здесь для полноты и в основном в эвристических целях; для численных расчетов он не используется.

Метод	\mathcal{H}	Ψ	Матричные элементы гамильтониана	Область применения и ограничения
5. Расширенный метод МОХ (РМХ) (Гоффман [8])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = I_{\mu} \text{ (потенциал ионизации для валентного состояния),}$ $H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \text{ (}\mu \neq \nu\text{)}$ (обычно $K = 1,75$)	Определение свойств основного состояния алифатических, алифатически-ароматических и ароматических систем, конформаций при геометрической изомеризации, барьеров внутреннего вращения, характеристик деформационных колебаний. Неудовлетворительно воспроизводит длины связей и характеристики валентных колебаний
6. Простейший метод МО (Дель Ре [11])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + \delta_{\mu\beta},$ $H_{\mu\nu} = \varepsilon_{\mu\nu}\beta \text{ (}\mu \neq \nu\text{)}$ (α и β — параметры метода)	Предельно упрощенный метод (не требующий применения ЭВМ), используемый для грубой оценки распределения электронов, дипольных моментов и констант равновесия в реакциях алифатических соединений

Гамильтониан, волновая функция и матричные элементы гамильтониана в различных вариантах метода МО ЛКАО (л-электронное приближение для систем с замкнутой электронной оболочкой в основном состоянии)^a

Метод	\mathcal{H}	Ψ	Матричные элементы гамильтониана	Область применения и ограничения
1. МОХ (Хюккель [17])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + k_{\mu}\beta,$ $H_{\mu\nu} = k_{\mu\nu}\beta$ $(\mu \neq \nu)$	Качественное описание свойств основного и возбужденных состояний. Получение различных сравнительных характеристик, используемых для корреляции экспериментальных данных
2. Итерационный вариант МОХ (ω-техника) (Уэланд, Манн [16])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + (1 - q_{\mu}) \omega\beta$ (для углеводородов $\omega = 1,4$) $H_{\mu\nu} = k_{\mu\nu}\beta$ $(\mu \neq \nu)$	См. 1. Особенно пригоден для вычисления дипольных моментов μ и потенциалов ионизации
3. Итерационный вариант МОХ (Коулсон, Голубевский [16])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + \xi_{\mu}\beta,$ $H_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} \exp[-2,683 \times (\mu \neq \nu)] \times (1,517 - 0,180P_{\mu\nu})$	См. 1. Применяется для установления корреляций между длиной и порядком связи

^a Используемые здесь обозначения имеют обычный смысл; α и β — кулоновский и резонансный интегралы в теории МОХ; $P_{\mu\nu}$ — (коулсонов) порядок связи; $\gamma_{\mu\nu}$ — интеграл межэлектронного отталкивания; $\Delta_0 (\Delta_{i \rightarrow j})$ — слейтеровский детерминант основного (возбужденного $i \rightarrow j$) состояния.

Метод	\mathcal{H}	Ψ	Матричные элементы гамильтониана	Область применения и ограничения
4. Итерационный вариант МОХ (Янсен, Сандстром [16])	$\sum_i \mathcal{H}_i^{\text{эфф}}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + [\xi_{\mu\mu} + \omega(n - q_{\mu})] \beta,$ $H_{\mu\mu} = k_{\mu\nu} (1 + 0,5P_{\mu\nu}) \beta$ $(\mu \neq \nu)$	См. 1, 2 и 3
5. ССП (Попл [15])	$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - \frac{1}{2} P_{\nu\mu} \gamma_{\mu\nu} +$ $+ \left[\sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}) \gamma_{\mu\sigma} + \gamma_{\mu\mu} \right] \delta_{\mu\nu}$	<p>Определение свойств основного состояния: л-электронной энергии, потенциала ионизации, средства к электрону, q (μ, ЭПР), P (геометрии). Не пригоден для систем со значительным альтернированием длин связей (полиены, фульvenes)</p>
6. КВ ССП (ВЭ ССП ^б , Браун, Хеффернан [23])	$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu}, \text{ см. 5;}$ <p>причем</p> $\gamma_{\mu\mu} = f(Z_{\mu}),$ $I_{\mu} = f'(Z_{\mu}),$ $(Z_{\mu} = N_{\mu} + C_1 - 0,35q_{\mu})$	<p>Определение свойств основного состояния см. 5. Особенно пригоден для систем со значительной неоднородностью распределения заряда (ср. 2)</p>

7. Итерационный вариант ССП (с варьированием β^c) [24]

$$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j) \Delta_0$$

$F_{\mu\nu}$, см. 5; причём

$$\beta_{\mu\nu}^c = f(l_{\mu\nu})$$

Определение свойств основного состояния, см. 5. Пригоден для систем со значительным альтернированием длин связей

8. Итерационный вариант ССП (с варьированием α^c и β^c) [25]

$$\sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} g(i, j) \Delta_0$$

$F_{\mu\nu}$, см. 5; причём

$$\gamma_{\mu\mu} = f(Z_\mu),$$

$$l_\mu = f'(Z_\mu),$$

$$\beta_{\mu\nu} = f(l_{\mu\nu})$$

Определение свойств основного состояния, см. 5. Этот вариант мог бы широко использоваться, но он мало проверен

9. ОКВ (Паризер, Парр [13])

$$C_0 \Delta_0 + \sum_i C_{i \rightarrow j} \Delta_{i \rightarrow j} + F_{jk} \delta_{jk} - F_{ik} \delta_{jk} + 2(kj | g | li) - (kj | g | il),$$

$$F_{jl} = \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu j} F_{\mu \nu} c_{\nu l},$$

$$(kj | g | li) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\nu l} \gamma_{\mu \nu}$$

Определение свойств электронно-возбужденных состояний: л-электронной энергии состояний S и T (электронные спектры), $q(\mu)$ и P (геометрии). Для гетероциклических систем при применении ОКВ необходимы предварительные расчеты МО по методу ССП

10.2. Методы МО ЛКАО, учитывающие валентные электроны

10.2.1. Методы, учитывающие отталкивание между электронами в явном виде

Полуэмпирические методы, основанные на теории ССП, пригодные для изучения обширных систем, в которых явно учитываются все электроны участвующих в химической связи оболочек, были разработаны сравнительно недавно в период между 1965 и 1967 гг. Необычайная привлекательность этих методов объясняется возможностью исследования неорганических и органических соединений разнообразнейших типов. Основным недостатком методов этой группы остается необходимость проведения довольно сложных численных расчетов. Даже для сравнительно малой молекулы (например, из 20 атомов, включающей, скажем, 80 электронов) время расчета на ЭВМ средней мощности оказывается слишком большим.

Попл, Сэнтри и Сегал [5] провели подробный анализ полуэмпирических методов, в которых учитываются валентные электроны. Из предложенных схем для расчета прежде всего было использовано приближение ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), которое применялось для теоретической оценки распределения зарядов в некоторых крупных органических молекулах. В дальнейшем нашли применение и другие варианты этого полуэмпирического подхода, например ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) [27], МЧПДП (модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) [28, 29] и ОПДП*) (ограниченное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) [3], а также родственные методы [30], которые в основном были приспособлены для расчета отдельных физических свойств молекул.

Из большого числа этих приближений, в значительной мере родственных друг другу, мы подробно обсудим лишь метод ППДП. Ознакомление с последовательностью приближений (в схеме ППДП) позволит нам ориентироваться в остальных методах на основании сведений о выражениях для соответствующих матричных элементов.

Уравнения схемы ППДП можно получить из выражений, характеризующих общий метод МО ЛКАО Хартри — Фока, и уравнений (10.1) — (10.6) в результате введения такой последовательности приближений:

*) В английской транскрипции соответственно CNDO (ППДП), INDO (ЧПДП), MINDO (МЧПДП) и PNDO (ОПДП). — Прим. перев.

а. В полной электронной системе молекулы явно учитываются лишь электроны валентной оболочки каждого атома. Это означает, например, что вклад атома водорода в полную электронную систему молекулы определяется одним электроном в состоянии $1s$, вклады атомов второго периода периодической системы элементов — их электронами в состояниях $2s$ и $2p$ и т. д. Такое предположение позволяет исключить из рассмотрения электроны внутренних оболочек, для которых предполагается, что они лишь электростатически экранируют атомные ядра. Атомный остов, под которым понимается, например, атом A , лишенный n_A валентных электронов, как правило, представляют как положительный точечный заряд величиной $n_A e$, где e — заряд протона.

б. При построении молекулярных орбиталей вида (10.1) учитываются только атомные орбитали с главным квантовым числом, соответствующим высшим заселенным орбиталям изолированных атомов. Таким образом, водород предоставляет для образования молекулярных орбиталей атомную орбиталь $1s$, атомы второго периода периодической системы элементов — орбитали $2s$ и $2p$ и т. д. При этом предполагается, что атомные орбитали образуют систему ортонормированных функций.

в. Для уменьшения числа двухэлектронных интегралов типа $(\mu\nu|\rho\sigma)$ вводится предположение о нулевом дифференциальном перекрывании, в соответствии с которым

$$\chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) d\tau_1 = 0, \quad (10.9)$$

если $\mu \neq \nu$. Соотношение (10.9) представляет собой более жесткое условие, чем требование ортогональности функций χ_μ и χ_ν , и позволяет преобразовать двойные суммы в правой части (10.4) к такому виду:

$$\sum_{\rho=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma) \rightarrow \left\{ \sum_{\rho=1}^m P_{\rho\rho} (\mu\mu|\rho\rho) \right\} \sigma_{\mu\nu}, \quad (10.10a)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\rho\sigma} (\mu\rho|\nu\sigma) \rightarrow - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu). \quad (10.10b)$$

Хотя пренебрежение дифференциальным перекрыванием приводит к очень грубому упрощению общих уравнений метода МО ЛКАО ССП, следует судить о его применимости по качеству численных расчетов (см. ниже). Здесь мы только ограничимся замечанием, что частично это положение можно исправить, используя схему ПДДП (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием) [5], в которой требование (10.9) налагается лишь на орбитали, локализованные на различных атомах.

г. Решение физической задачи не должно зависеть от выбора системы координат, поскольку ее выбор может быть произвольным. Попл, Сэнтри и Сегал [5] показали, что при использовании приближения нулевого дифференциального перекрывания приходится вводить дополнительное приближение, обусловленное требованием независимости результатов от выбора системы координат (как это имеет место для точного хартри-фоковского решения). Покажем, о чем идет речь, на следующем примере.

Предположим, что рассматривается кулоновское взаимодействие между двумя электронами, один из которых занимает орбиталь $(2p)_A$ на атоме А, а другой — орбиталь $(2s)_B$ на атоме В. Будем считать, что ориентация орбитали $(2p_x)_A$ определяется в нештрихованной системе координат, изображенной на рис. 6.1, причем начало этой системы совпадает с ядром атома А. Разумеется, столь же оправданным был бы выбор «штрихованной» системы декартовых координат, которая имеет общее начало с исходной системой, но отличается от нее поворотом на угол α вокруг оси z . Поскольку p -орбитали имеют такие же трансформационные свойства, как и оси декартовой системы, между орбиталью p' , выраженной в «штрихованной» системе, и орбиталью p , выраженной в «нештрихованной» системе, должно существовать трансформационное соотношение

$$\begin{vmatrix} (2p_x)' \\ (2p_y)' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix} \begin{vmatrix} (2p_x) \\ (2p_y) \end{vmatrix}. \quad (10.11)$$

Если выбрать угол поворота $\alpha = \pi/4$, для которого

$$\cos \frac{\pi}{4} = \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (10.12)$$

получим для произведения

$$\begin{aligned} (2p_x)' (2p_y)' &= \frac{1}{2} [(2p_y) + (2p_x)][(2p_y) - (2p_x)] = \\ &= \frac{1}{2} [(2p_y)(2p_y) - (2p_x)(2p_x)]. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Отметим, что орбиталь $(2s)_B$ вследствие сферической симметрии остается инвариантной к вращению на произвольный угол.

Теперь воспользуемся в «штрихованной» системе приближением нулевого дифференциального перекрывания:

$$((2p_x)'_A (2p_y)'_A | (2s)_B (2s)_B) = 0; \quad (10.14)$$

тогда с учетом соотношения (10.13) должно выполняться следующее равенство:

$$((2p_x)_A (2p_x)_A | (2s)_B (2s)_B) = ((2p_y)_A (2p_y)_A | (2s)_B (2s)_B). \quad (10.15)$$

Этот результат означает, что кулоновские интегралы не должны зависеть от ориентации p -орбиталей. Поэтому Попл с сотрудниками ввел предположение, что кулоновские двухэлектронные интегралы $(\mu\mu|\nu\nu)$ зависят только от природы атомов, на которых локализованы орбитали χ_μ и χ_ν , и не зависят от конкретного вида орбиталей. Для этих интегралов вводится обозначение

$$V_{MN} = (\mu\mu|\nu\nu) [= ((2s)_M (2s)_M | (2s)_N (2s)_N)], \quad (10.16)$$

где орбиталь χ_μ локализована на атоме M , а орбиталь χ_ν — на атоме N . Такое приближение соответствует учету «усредненного» взаимодействия электронов в валентных состояниях различных атомов молекулы и удовлетворяет требованию инвариантности решения к преобразованиям, которые затрагивают комбинации $2s$ - и $2p$ -орбиталей на одном центре. Другой тип инвариантности, так называемая «гибридизационная инвариантность» далеко не так существенна, как пространственная инвариантность решения, и поэтому ряд полуэмпирических схем не включает требования о ее выполнении (см., например, описанный ниже расширенный метод Хюккеля).

д. Проведем рассмотрение приближений, касающихся одноэлектронных интегралов, отдельно для диагональных и недиагональных матричных элементов. При $\mu = \nu$ с учетом равенства (5.19а) для одноэлектронной части матричного элемента $F_{\mu\mu}$ [см. (10.4)] можно записать:

$$\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\mu \rangle = \langle \chi_\mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Z'_M e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_M|} | \chi_\mu \rangle - \sum_{I (\neq M)} \langle \chi_\mu | \frac{Z'_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_I|} | \chi_\mu \rangle, \quad (10.17)$$

где M — атом, на котором локализована орбиталь χ_μ , а Z'_I — заряд остова атома I , выраженный в единицах заряда протона. Если в соответствии с приближением Гёпперт-Майер и Склера [31] предположить, что атомная орбиталь χ_μ является собственной функцией одноэлектронного атомного гамильтониана

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Z'_M e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_M|} \right) \chi_\mu = U_\mu \chi_\mu, \quad (10.18)$$

то величину U_μ можно рассматривать как энергию электрона в валентном состоянии, описываемом волновой функцией χ_μ . Значения U_μ можно определить из расчета или экспериментальных данных об энергетических уровнях атома. Попл с сотрудниками выбрал второй путь и принял U_μ равной отрицательной величине потенциала ионизации электрона в валентном состоянии χ_μ . Такой тип параметризации был использован в варианте

метода, известном под названием ППДП/1. Однако оказалось, что можно получить лучшие численные результаты, если величину U_μ определить как среднее из потенциала ионизации I_μ и сродства к электрону A_μ , причем обе величины должны относиться к валентному состоянию χ_μ . Очевидно, при этом удастся правильное воспроизвести энергетические соотношения для ситуации, когда потеря электрона и присоединение электрона на орбиталь χ_μ одинаково правдоподобны. Описанный способ параметризации использован [5] в методе ППДП/2.

Выражения $\langle \chi_\mu | \frac{z'_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_I|} | \chi_\mu \rangle$, $I \neq M$ имеют смысл электростатического взаимодействия атомного остова I с электроном, вероятность нахождения которого определяется функцией χ_μ , локализованной на атоме M . Если задана аналитическая форма функции χ_μ (например, в виде слейтеровской орбитали), вычисление таких интегралов не составляет большого труда, поскольку они относятся к интегралам двухцентрового типа (координаты функции χ_μ определены по отношению к ядру атома M , а расположение точечного заряда остова I совпадает с ядром I). Подобно тому как это делается в отношении кулоновских двухэлектронных интегралов, в методе ППДП/1 различие между интегралами рассматриваемого типа в зависимости от характера орбиталей на атоме M не учитывается и для всех случаев вводится усредненное взаимодействие

$$\langle (2s)_M | \frac{z'_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_I|} | (2s)_M \rangle = v_{MI}, \quad (10.19)$$

зависящее лишь от природы атомов M и I . В методе ППДП/2 такой способ выражения рассматриваемого взаимодействия заменен введением модифицированного потенциала Гёпперт-Майер и Скаляра. По этой модели потенциал атомного остова описывается суперпозицией потенциалов нейтрального атома и электронных «дыр», т. е. принимается предположение

$$-\langle \chi_\mu | \frac{z'_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_I|} | \chi_\mu \rangle = \langle \chi_\mu | \mathcal{Y}'_I | \chi_\mu \rangle - Z'_I v_{IM}. \quad (10.20)$$

Первый член в правой части выражения (10.20) представляет собой так называемый интеграл проникновения, отвечающий взаимодействию между электроном, локализованным на орбитали χ_μ атома M , и нейтральным атомом I в валентном состоянии. По-видимому, величина этого интеграла должна быть невелика, и поэтому им обычно пренебрегают, т. е. считают, что

$$\langle \chi_\mu | \mathcal{Y}'_I | \chi_\mu \rangle = 0. \quad (10.21)$$

Недиагональные элементы оператора \hat{h} с учетом приближения (10.9) могли бы быть приравнены нулю. Однако полуэмпирический метод с использованием такого приближения не приводит к физически разумным результатам. Поэтому в методе ППДП делается предположение, что

$$\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle = \beta_{MN}^\circ \langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle, \quad (10.22)$$

где $\langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle$ — интеграл перекрывания, а β_{MN}° — параметр, зависящий от атомов M и N , на которых локализованы атомные орбитали χ_μ и χ_ν соответственно. Вычислять его имеет смысл только при $M \neq N$, поскольку атомные орбитали валентной оболочки, локализованной на одном атоме, всегда ортогональны и соответствующие им матричные элементы (10.22) равны нулю. Конкретный вид атомных орбиталей, входящих в правую часть (10.22), связан с дальнейшими предположениями о вычислении матричных элементов, и поэтому не имеет прямого отношения к базису атомных орбиталей (см. приближение б), при помощи которых выражаются молекулярные орбитали. Введение «штрихованных» орбиталей в выражение (10.22) позволяет учитывать при вычислении матричных элементов оператора \hat{h} геометрию молекулы и обеспечивает пространственную и гибридационную инвариантность решения.

Введение приближений $a - d$, выражаемых формулами (10.10а), (10.10б), (10.16), (10.18), (10.19) и (10.22), позволяет записать секулярное уравнение с детерминантом оператора Хартри — Фока (10.4) для метода ППДП/1 в виде

$$\det \| F_{\mu\nu} - \epsilon \delta_{\mu\nu} \| = 0, \quad (10.23)$$

где

$$F_{\mu\mu} = U_\mu + \left(P_M - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{MM} + \sum_{N (\neq M)} (P_N \gamma_{MN} - v_{MN}), \quad (10.24)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{MN}^\circ S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{MN} \quad (\mu \neq \nu). \quad (10.25)$$

Здесь величина P_M — полный электронный заряд на атоме M

$$P_M = \sum_{\mu \equiv (M)} P_{\mu\mu}, \quad (10.26)$$

где суммирование проводится по атомным орбиталям, локализованным на атоме M , $S_{\mu\nu}$ представляет собой сокращенное обозначение интеграла перекрывания

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle. \quad (10.27)$$

Численный расчет по указанной схеме требует еще определения необходимых интегралов и матричных элементов. Интегралы $S_{\mu\nu}$, v_{MN} и γ_{MN} вычисляются с использованием базиса слейтеровских

орбиталей (со слейтеровскими значениями показателей экспонент для атомов всех элементов, кроме водорода, для которого было выбрано значение $\xi = 1,2$). Экспериментально установленные значения потенциалов ионизации U_μ для атомов второго и третьего периодов периодической системы элементов приведены в табл. 10.4. Параметр β_{MN}° выражается как среднее арифметическое соответствующих атомных параметров

$$\beta_{MN}^\circ = \frac{1}{2} (\beta_M^\circ + \beta_N^\circ), \quad (10.28)$$

которые были определены сравнением с результатами неэмпирических расчетов ряда малых молекул; при этом достигалось

Таблица 10.4

Значения параметров ($-U_\mu$) метода ПДП/1 (эВ) [5]

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
1s	13,06	—	—	—	—	—	—	—
2s	—	5,39	9,32	14,05	19,44	25,58	32,38	40,20
2p	—	3,54	5,96	8,30	10,67	13,19	15,85	18,66

оптимальное совпадение распределений электронных зарядов с распределениями, полученными в полуэмпирических расчетах. Выбор параметров β_{MN}° в виде (10.28) делает вычисление полуэмпирических параметров, вводимых в расчетную схему, несложной процедурой. Значения β_M° для различных атомов приведены в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Значения параметров β_M° метода ПДП/1 (эВ) [5]

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_M^\circ$	9	9	13	17	21	25	31	39

Численное решение уравнений ССП, матричные элементы которых определены выражениями (10.24) и (10.25), осуществляется стандартным способом, как это было описано в разд. 5.5. Исходные выражения для матричных элементов оператора Хартри — Фока в нулевом приближении предложены

Поплом и Сегалом в таком виде:

$$F_{\mu\mu}^{\circ} = U_{\mu}, \quad (10.29)$$

$$F_{\mu\nu}^{\circ} = \beta_{MN} S_{\mu\nu}. \quad (10.30)$$

Целью расчетов в рамках метода ССП, как правило, является получение теоретических данных об основном состоянии электронной системы. В разд. 5.5 было показано, что полная электронная энергия системы выражается несложным образом через собственные значения оператора ССП и энергию межэлектронного взаимодействия [см. (5.62)]. Для некоторых целей полную энергию молекулы $E_{\text{полн}}$ (отличающуюся от полной электронной энергии на постоянную величину, соответствующую отталкиванию атомных остовов) удобнее представлять через одноатомные и двухатомные вклады:

$$E_{\text{полн}} = \sum_M E_M + \sum_{\{M < N\}} \sum E_{MN}, \quad (10.31)$$

где

$$E_M = \sum_{\mu \in (M)} P_{\mu\mu} U_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in (M)} \sum_{\mu' \in (M)} \left(P_{\mu\mu} P_{\mu'\mu'} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu'}^2 \right) \gamma_{\mu\mu'}, \quad (10.32)$$

$$E_{MN} = \sum_{\mu \in (M)} \sum_{\nu \in (N)} \left[2P_{\mu\nu} \beta_{MN}^{\circ} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{\mu\nu} \right] + \\ + \left[\frac{z'_M z'_N e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{MN}} - P_M v_{MN} - P_N v_{NM} + P_M P_N \gamma_{MN} \right]. \quad (10.33)$$

В выражении (10.33) предполагается, что взаимодействие между атомными остовами можно выразить в виде кулоновского отталкивания между точечными зарядами, расстояние между которыми равно R_{MN} .

Одним из доводов в пользу введения полуэмпирических методов, как мы указывали в разд. 10.1, было стремление уменьшить число интегралов в расчетах. В табл. 10.6, заимствованной из работы Клопмана и Олери [32], на примере молекулы пропана показано, какое упрощение достигается при использовании метода ППДП по сравнению с неэмпирическим методом ССП.

Результаты, полученные в первых же расчетах методом ППДП/2 для более чем 20 молекул [имеющих от 4 (в BeH_2) до 26 (в NF_3 валентных электронов)], были обнадеживающими. В этих расчетах определялись дипольные моменты, валентные углы и силовые постоянные деформационных колебаний. В последние годы приближение ППДП и родственные методы (ЧПДП, МЧПДП) стали использоваться более широко при расчетах различных физических свойств разнообразнейших соединений. Следует добавить, что Дель Бене и Джаффе [2] ввели

Таблица 10.6

Число молекулярных интегралов, необходимых для расчета молекулы пропана [32]

Тип интегралов	Неэмпирический (<i>ab initio</i>) метод ССП в минимальном базисе атомных орбиталей	Метод ППДП
Одноцентровые	368	11
Двухцентровые	6 652	55
Трех- и четырехцентровые	31 206	0
Всего	38 226	66

новые параметры в вычислительную схему ППДП, благодаря чему им удалось интерпретировать электронные спектры некоторых углеводородов и их гетероаналогов. В этих расчетах применялся также ограниченный учет конфигурационного взаимодействия, который будет подробно рассмотрен в разделе, посвященном расчетам π -электронных систем.

Оригинальный полуэмпирический метод для валентных электронов развит Клопманом [33], который использовал его для исследования более 100 двухатомных и ряда трехатомных молекул. Этому вопросу посвящены также работы [34—39].

10.2.2. Методы, использующие эффективный гамильтониан

Необычайно большой отклик у химиков имело введение Гоффманом [8] метода, в котором используется эффективный гамильтониан (подобно тому, как это делается в методе Хюккеля), но с учетом всех валентных электронов. С формальной точки зрения он представляет собой метод Хюккеля с расширенным базисом атомных орбиталей, называемый в литературе «расширенным методом Хюккеля» (РМХ). Расширенный базис охватывает для углерода орбитали $2s$ и $2p$, для водорода — орбиталь $1s$; кроме того, в методе Гоффмана учитываются перекрывание орбиталей и взаимодействия не только между соседними атомами. К приведенным в табл. 10.2 данным следует добавить, что численные расчеты по этому методу были проведены со следующими значениями потенциалов ионизации:

$$H_{\mu\mu}(\text{C}, 2p) = -11,4 \text{ эВ},$$

$$H_{\mu\mu}(\text{C}, 2s) = -21,4 \text{ эВ},$$

$$H_{\mu\mu}(\text{C}, 1s) = -13,6 \text{ эВ}.$$

Для углеводородов C_nH_m используется такой базис атомных орбиталей:

- m водородоподобных слейтеровских орбиталей с экспонентой 1,0;
 n слейтеровских орбиталей $2s$ для углерода } с экспонентой 1,625.
 $3n$ слейтеровских орбиталей $2p$ для углерода }

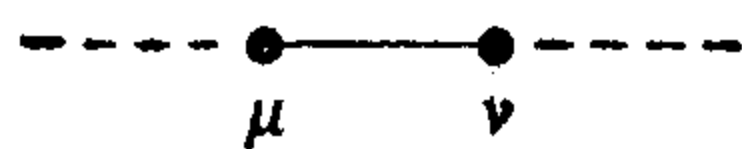
Эти данные необходимы для вычисления интегралов перекрывания между слейтеровскими орбиталями.

Метод Гоффмана используется для самых разнообразных типов органических и неорганических молекул. Он дал хорошие результаты при изучении конформаций циклических соединений, внутреннего вращения, геометрической изомерии и распределения σ - и π -электронов. Однако при вычислении длин связей (и силовых постоянных валентных колебаний) были получены неудовлетворительные результаты, а также завышенные значения стерических факторов.

Следует отметить, что еще раньше было разработано несколько методов [10, 11, 40—44] приблизительно такого же уровня, которые использовались главным образом при изучении насыщенных углеводородов. Мы останавливаемся здесь подробнее на методе Гоффмана, поскольку он наиболее универсален и широко применялся. Его использование привело также к появлению ряда эмпирических правил (правила Вудворда — Гоффмана), которые служат для предсказания стереохимии разных реакций органических и неорганических соединений и вызвали большой интерес у химиков.

Своей простотой интересен метод, предложенный Дель Ре [11]. Для всех локализованных связей исследуемой молекулы (A) решается секулярное уравнение:

$$\begin{vmatrix} H_{\mu\mu} - E, & H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \\ H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}, & H_{\nu\nu} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.34)$$



(A)

При обычном пренебрежении перекрыванием остается вычислить элементы $H_{\mu\mu}$, $H_{\nu\nu}$ и $H_{\mu\nu}$ (см. табл. 10.2), которые зависят от природы атомов μ и ν , образующих связь. Предполагается, что величины $\epsilon_{\mu\nu}$ (см. табл. 10.2) зависят только от атомов μ и ν , а не от их окружения и что параметры δ_μ зависят лишь от природы атомов, непосредственно связанных с атомом μ .

Поэтому можно записать

$$\delta_{\mu} = \delta_{\mu}^{\circ} + \sum_{\lambda \text{ (соседние с } \mu \text{ орбитали)}} \gamma_{\mu\lambda} \delta_{\lambda}. \quad (10.35)$$

Необходимо составить столько уравнений типа (10.35), сколько неэквивалентных атомов включает молекула, что приводит к системе из n уравнений для n неизвестных значений δ_{μ} . Значения δ_{μ}° , $\gamma_{\mu(\nu)}$ и $\epsilon_{\mu\nu}$ приведены в табл. 10.7. Затем можно решить секулярные уравнения и обычным способом найти электронную плотность и порядки связей.

Таблица 10.7

Параметры метода Дель Ре

Связь	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F	N—H	O—H	C—Cl
ϵ_{AB}	1,00	1,00	1,00	0,95	0,85	0,45	0,45	0,65
$\gamma_A (B)$	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2
$\gamma_B (A)$	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4
δ_A°	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,24	0,40	0,07
δ_B°	0,00	0,07	0,24	0,40	0,57	0,00	0,00	0,35

10.3. π -Электронная теория

10.3.1. Проблема разделения π - и σ -электронов

π -Электронное приближение основано на предположении, что при квантовомеханических расчетах ненасыщенных и ароматических соединений явно учитывается лишь система π -электронов. Остальные электроны молекулы, к которым принадлежат и валентные σ -электроны, рассматриваются как жесткий скелет, в электростатическом поле которого движутся π -электроны, и предполагаются не зависящими от изменений в π -электронной системе. В полуэмпирических методах влияние этих электронов учитывается либо подбором параметров, либо формой потенциала, который, например, в приближении Гёпперт-Майер и Склера имеет чисто электростатическую природу. Следует подчеркнуть, что в рамках π -электронной теории удалось с удивительной точностью интерпретировать и предсказать ряд физических свойств ароматических и сопряженных соединений, например теплоты образования, энтальпии реакций и электронные спектры.

Строго говоря, с учетом неразличимости электронов следовало бы говорить не о π - или σ -электронах, а о π - и σ -состояниях, описываемых волновыми функциями соответствующей симметрии. Однако такие понятия, как « π -электроны», стали настолько привычными, что их можно рассматривать как современные квантовохимические термины.

Определение симметрии σ - и π -состояний основано на том, что в плоских многоатомных молекулах можно подразделить атомные орбитали, образующие базис для представления молекулярных орбиталей, на две резко отличающиеся группы. К одной из них следует отнести π -орбитали, которые антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы, а ко второй — σ -орбитали, симметричные по отношению к этому отражению. Например, в молекуле этилена, атомы которой лежат в плоскости xy , в минимальном базисе атомных орбиталей (см. разд. 6.6) можно выделить орбитали $(2p_z)_1$ и $(2p_z)_2$, локализованные на атомах углерода (1,2) молекулы, и эти орбитали обладают симметрией π -типа. Остальные орбитали из указанного базиса обладают симметрией σ -типа. Атомные π -орбитали образуют базис для построения молекулярных π -орбиталей, которые используются для описания π -связей. В молекуле этилена имеются два π -электрона (одна двойная связь), бензол имеет шесть π -электронов и т. д.

π -Электроны отличаются от σ -электронов не только свойствами симметрии. Прежде всего, каждая группа электронов движется в различных частях молекулы. π -Электроны имеют равную нулю вероятность нахождения в плоскости молекулы, в то время как σ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в этой плоскости. π -Электроны обычно связаны с молекулой слабее, чем σ -электроны, так что они более поляризованы, легче ионизируются и обладают большей реакционной способностью, а поэтому в большей мере ответственны за химические и физические свойства π -электронных соединений (электронные спектры, потенциалы ионизации и т. д.). Кроме этого, состояния σ -электронов можно локализовать в пространстве, и поэтому их можно отнести к связям между парами соседних атомов либо к «неподеленным» электронным парам на отдельных атомах, в то время как π -электроны образуют делокализованную систему в области сопряженного скелета молекулы.

Свойства π -электронного приближения и область применимости σ — π -разделения систематически исследованы Мак-Вини [45], а также Лыкосом и Парром [46]. Эти авторы пришли к выводу, что при определенных условиях π -электронный гамильтониан (т. е. гамильтониан, который зависит только от

координат π -электронов) можно представить следующим образом:

$$\mathcal{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \mathcal{H}^c(i) + \sum_{i < j}^{n_\pi} g(i, j). \quad (10.36)$$

Подстановка этого гамильтониана в выражение для среднего значения энергии

$$E_\pi = \frac{\langle \Phi_\pi | \mathcal{H}_\pi | \Phi_\pi \rangle}{\langle \Phi_\pi | \Phi_\pi \rangle}, \quad (10.37)$$

где $\Phi_\pi(1, 2, \dots, n_\pi)$ — волновая функция, описывающая π -электроны, позволяет определить π -электронный вклад в полную энергию системы, включая взаимодействие с остальными электронами и ядрами молекулярной системы. В выражении (10.36) \mathcal{H}^c представляет собой одноэлектронный оператор, включающий кинетическую энергию π -электрона и его взаимодействие с ядрами атомов и всеми σ -электронами. Условия, обеспечивающие применимость σ — π -разделения, ограничивают вид волновой функции и могут быть охарактеризованы следующим образом:

а. Нормированную волновую функцию Φ для полной электронной системы можно записать в виде «антисимметризованного» произведения

$$\Phi = \mathcal{A}_{\pi\sigma} \Phi_\pi(1, 2, \dots, n_\pi) \Phi_\sigma(n_{\pi+1}, \dots, n_\pi + n_\sigma), \quad (10.38)$$

где Φ_π — антисимметричная функция по отношению к перестановке π -электронов, Φ_σ — антисимметричная функция по отношению к перестановке σ -электронов, а оператор $\mathcal{A}_{\pi\sigma}$ обеспечивает соответствие полной волновой функции Φ принципу Паули [см. (4.91), (4.93)].

б. Каждая из функций Φ_π и Φ_σ нормирована:

$$\langle \Phi_\pi | \Phi_\pi \rangle = \langle \Phi_\sigma | \Phi_\sigma \rangle = 1. \quad (10.39)$$

в. Каждая из функций Φ_π и Φ_σ разлагается в ряд [см. (5.28)] по ортонормированным слейтеровским детерминантам

$$\Phi_\pi = \sum_i c_i^\pi \Delta_i^\pi, \quad (10.40)$$

$$\Phi_\sigma = \sum_i c_i^\sigma \Delta_i^\sigma, \quad (10.41)$$

где детерминанты Δ_i^π построены в базисе π -орбиталей, а детерминанты Δ_i^σ — в базисе σ -орбиталей, чем обеспечивается отсутствие у этих базисов общих атомных орбиталей.

г. Волновая функция Φ_σ одинакова для основного и возбужденных состояний молекулы. Иными словами, все изменения молекулы (возбуждение, ионизация) происходят лишь в π -электронной системе и не влияют на остальные электроны.

Если приведенные выше условия выполнены, полную электронную энергию молекулы можно записать в виде

$$E = E_{\sigma}^{\circ} + E_{\pi}, \quad (10.42)$$

где E_{σ}° — постоянная составляющая полной энергии (общая для основного и возбужденных электронных состояний молекулы), которая соответствует вкладу электронов в σ -состояниях (к ним относятся и все электроны внутренних атомных оболочек); π -электронная энергия E_{π} определяется выражением (10.37). Таким образом, вариационный принцип можно применять непосредственно к выражению (10.37), не учитывая σ -электроны, поскольку их вклад в полную энергию постоянен

10.3.2. Метод ССП Попла для π -электронных систем

Предварительно можно сказать, что в вычислительной схеме предложенного Поплом [15] варианта метода ССП для π -электронных систем используются приближения, подобные тем, с которыми мы познакомились при выводе уравнений метода ППДП. Это сходство объясняется главным образом тем, что метод ССП для π -электронных систем был разработан раньше (в начале 50-х годов) и успешно использовался, поэтому впоследствии аналогичный подход был применен при разработке подобной вычислительной схемы для описания систем, включающих все валентные электроны.

Из общих выражений метода МО ЛКАО ССП и уравнений (10.1) — (10.6) можно прийти к варианту Попла метода ССП в результате введения следующих приближений:

а. В исследуемой ароматической или сопряженной молекуле π -электроны теоретически рассматриваются независимо от остальных электронов. Искомые молекулярные орбитали (10.1) представляют в виде линейных комбинаций атомных π -орбиталей, таких, например, как у атомов элементов с порядковыми номерами 3—10 $2p$ -орбитали, ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы.

б. Выполняется предположение о нулевом дифференциальном перекрывании (10.9), которое позволяет, с одной стороны, существенно снизить число учитываемых двухэлектронных интегралов [см. (10.10а), (10.10б)], а с другой стороны, пренебречь всеми интегралами перекрывания.

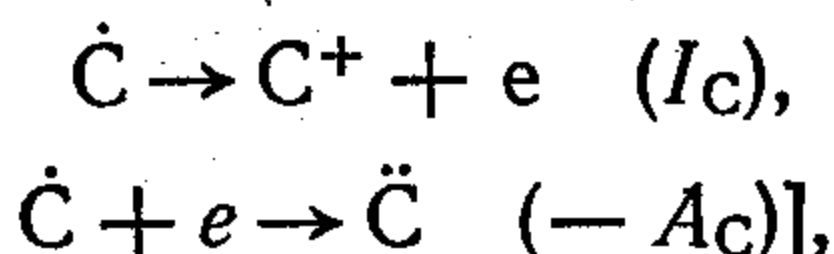
в. Одноцентровые кулоновские интегралы выражаются через найденные по данным метода атомной спектроскопии потенциал ионизации I_{μ} и сродство к электрону A_{μ} для электрона, находящегося на π -орбитали χ_{μ} атома M :

$$(\mu\mu | \mu\mu) = \gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu}, \quad (10.43)$$

где кулоновские интегралы обозначены почти так же, как в (10.16), с тем отличием, что здесь опущен индекс, указывающий атом; так сделано потому, что в молекулярную орбиталь (10.1) может входить лишь одна атомная орбиталь χ_μ , локализованная на атоме M . Формула (10.43) была введена Паризером [47] и основана на энергетическом балансе модельной реакции переноса электрона в валентном состоянии p . Для атомов углерода эту реакцию можно записать так:



[совместно рассматриваются два процесса



откуда получаем

$$I_C - A_C = \Delta E = \gamma_{\mu\mu}. \quad (10.45)$$

В левую часть выражения (10.45) входят величины, которые относятся к атому углерода. Их численные значения приведены в табл. 10.8. Аналогичные соотношения используются и для определения одноцентровых кулоновских интегралов других атомов (см. табл. 10.8).

Таблица 10.8

Параметры I_μ , A_μ , $\beta_{\mu C}^c$ метода ССП Попла (эВ)^a

Атом (μ)	Тип соединений	I_μ	A_μ	$\beta_{\mu C}^c$
C	Плоские сопряженные	11,22	0,69	-2,318
N	Пиридин	14,1	1,8	-2,318
	Анилин, пиррол	27,3	9,3	-1,854
O	Кетоны, хиноны	13,6	2,3	-2,318
	Фенолы, фуран	32,9	10,0	-2,318
O ⁻	Феноляты	21,0	9,5	-2,318
S	Тиофен	20,0	9,16	-1,623

^a Эти же значения параметров используются в более расширенном методе — методе ППП (Паризера, Парра — Попла). Оба метода включают *ограниченный учет конфигурационного взаимодействия* (ОКВ), основанный на использовании молекулярных орбиталей, которые получены методом ССП; таким образом, речь идет о методах ОКВ ССП (см. ниже).

г. Матричные элементы оператора \mathcal{H}^c выражаются подобно тому, как это имеет место в рамках схемы ППДП.

Для диагональных элементов выражение $\langle \chi_\mu | \mathcal{H}^c | \chi_\mu \rangle$ можно представить в виде (10.17). При помощи соотношений (10.18) — (10.21) можно записать

$$\langle \chi_\mu | \mathcal{H}^c | \chi_\mu \rangle \equiv U_\mu - \sum_{\nu (\neq \mu)} Z_\nu \gamma_{\mu\nu}, \quad (10.46)$$

где Z_ν — число электронов атома ν (прежде обозначавшегося N) в π -электронной системе. Чаще всего приходится сталкиваться со случаем, когда $Z = 1$. Следует отметить, что предположения Гёпперт-Майер и Склера [31], выражаемые соотношениями (10.18) — (10.20), были первоначально введены при расчетах π -электронных систем и что, хотя предположение (10.21) о пренебрежении интегралами проникновения часто используется в разных вариантах параметризации Попла, иногда от него отказываются.

Недиагональные матричные элементы рассматриваются как эмпирические молекулярные параметры, которые обычно определяют так, чтобы расчет оптимально воспроизводил экспериментальные данные для одной молекулы либо для некоторого набора молекул*). Очень часто вводится так называемое приближение сильной связи, согласно которому

$$\langle \chi_\mu | \mathcal{H}^c | \chi_\nu \rangle = \begin{cases} \beta_{\mu\nu}^c & (\text{если } \mu \text{ и } \nu \text{ соответствуют} \\ & \text{соседним атомам)}, \\ 0 & (\text{в остальных случаях}). \end{cases} \quad (10.47)$$

Преобразование матричных элементов оператора Хартри — Фока (10.4) в соответствии с приближениями $a - g$ (10.10а), (10.10б), (10.43), (10.46) и (10.47) приводит к следующим формулам:

$$F_{\mu\mu} = U_\mu + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\sigma (\neq \mu)} (P_{\sigma\sigma} - Z_\sigma) \gamma_{\mu\sigma}, \quad (10.48)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu). \quad (10.49)$$

При этом секулярное уравнение имеет вид (10.23). Элементы матрицы порядков связей $P_{\mu\nu}$ были определены равенством (10.5) и в данном случае относятся к молекулярным орбиталам π -типа. В табл. 10.8 приведены значения I_μ , A_μ , а также «основных» резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}^c$ для некоторых важнейших атомов и связей. В отношении численного решения уравнений ССП, подробно рассмотренного в разд. 5.5, необходимо отметить, что секулярное уравнение нулевой итерации, как правило, составляется при помощи коэффициентов разложения, найденных в рамках простого метода молекулярных орбиталей (метод МОХ, см. ниже).

Описанный метод оказывается наиболее удобным полуэмпирическим способом описания свойств ароматических и сопряженных

*) Речь идет о калибровке параметров по экспериментальным данным. Следует подчеркнуть, что определенные таким образом значения (например, по теплотам образования и спектральным переходам для этилена и бензола) затем используются для ряда структурно родственных (в данном случае сопряженных) соединений.

органических молекул в основном электронном состоянии (теплот образования, дипольных моментов, длин связей, реакционной способности). Полную электронную энергию, вычисленную в рамках теории ССП, удобнее всего выразить при помощи соотношения (5.62). Если полная энергия молекулы $E_{\text{полн}}$ определена, следует прибавить к ней член, представляющий отталкивание атомных остовов [см. (10.33)].

В нейтральных молекулах с равномерным распределением электронного заряда отталкивание электронов, принадлежащих атомам μ и ν , приблизительно равно отталкиванию остовов μ и ν , так что кулоновский член (следующий по порядку) в равенстве (5.62) приблизительно компенсируется отталкиванием остовов, тогда равенство (5.62) можно переписать в виде

$$E_{\text{полн}} \approx 2 \sum_i \varepsilon_i + \sum_i \sum_j \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle. \quad (10.50)$$

Если собственные значения ε_i и обменные интегралы в (10.50) выразить через коэффициенты разложения соответствующих молекулярных орбиталей, получим соотношение

$$E_{\text{полн}} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \left(U_{\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} \right) + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \left(\beta_{\mu\nu}^c - \frac{1}{4} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \right). \quad (10.51)$$

Заменяя выражения в скобках кулоновскими (α_{μ}) и резонансными ($\beta_{\mu\nu}$) интегралами, используемыми в методе МОХ, получим выражение для полной энергии молекулы в рамках этого метода* (см. разд. 10.3.5).

10.3.3. Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия Паризера — Парра

Для расчета электронного строения молекул в возбужденных состояниях, как правило, недостаточно аппроксимации волновой функции в однодетерминантной форме. Напрашивается естественный выход — описывать электронные состояния молекулы при помощи линейных комбинаций слейтеровских детерминантов (см. разд. 5.4).

Слейтеровские детерминанты можно построить из молекулярных орбиталей, найденных в рамках метода Хюккеля (метод МОХ, см. ниже) либо в рамках метода ССП. Для некоторых систем (например, бензоидных углеводородов) орбитали методов МОХ и ССП приводят к одинаковым результатам. Однако для систем с гетероатомами желательно использование молекулярных орбиталей метода ССП; кроме того, следует учитывать, что конфигурации однократно возбужденных состояний не взаимо-

действуют с конфигурацией основного состояния (теорема Бриллюэна, см. разд. 5.5). Интегралы, которые приходится вычислять при использовании метода КВ, подобны интегралам, встречающимся при расчетах по методу ССП.

В полуэмпирическом методе Паризера — Парра [13] в разложение волновой функции кроме детерминанта основного состояния входят лишь детерминанты однократно возбужденных конфигураций, которые получаются из конфигурации основного состояния (см. разд. 5.4 и 5.5) заменой одной из i -х молекулярных орбиталей (занятых электронами) на j -ю незаселенную молекулярную орбиталь. Каждую такую конфигурацию мы будем обозначать символом (i, j) . Тогда волновую функцию, описывающую состояние a , можно записать так:

$$\Psi_a = C_{0, a} \Delta_0 + \sum_{(i, j)} C_{(i, j) a} \Delta_{ij}, \quad (10.52)$$

где коэффициенты разложения — вариационные параметры. В некоторых случаях разложение волновой функции по всем однократно возбужденным конфигурациям провести очень сложно, и поэтому принимаются во внимание только некоторые из них. Общий метод таких вычислений описан в разд. 5.4.

Особого внимания заслуживает выражение для распределения заряда, которое получают с волновой функцией (10.52). В то время как электронная плотность (π -электронов и других электронов) на атомах (q_μ) и порядки связей ($P_{\mu\nu}$) в рамках однодетерминантного приближения (ССП или МОХ) определяются несложными соотношениями (для систем с незамкнутой оболочкой)

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{l \text{ (занят)}} c_{\mu l}^* c_{\nu l}, \quad (10.53a)$$

$$q_\mu = P_{\mu\mu}, \quad (10.53b)$$

в методе ограниченного конфигурационного взаимодействия (ОКВ), учитывающем лишь однократно возбужденные конфигурации, выражение для порядков связей имеет гораздо более сложный вид [24]:

$$\begin{aligned} a p_{\mu\nu}^{\text{ОКВ}} = & P_{\mu\nu} + \sum_{(i, j)} [C_{(i, j) a}]^2 (c_{\mu j} c_{\nu i} - c_{\mu i} c_{\nu j}) + \\ & + \sqrt{2} \sum_{(i, j)} (C_{0, a}) (C_{(i, j) a}) (c_{\mu i} c_{\nu j} + c_{\mu j} c_{\nu i}) + \\ & + \sum_{(i, j) < (k, l)} (C_{(i, j) a}) (C_{(k, l) a}) [(c_{\mu j} c_{\nu l} + c_{\mu l} c_{\nu j}) \delta_{ik} - (c_{\mu i} c_{\nu k} + c_{\mu k} c_{\nu i}) \delta_{jl}]. \end{aligned} \quad (10.54)$$

Здесь $P_{\mu\nu}$ — элемент матрицы порядков связей, относящейся к конфигурации основного состояния [см. (10.53a)]; индексами

i и k отмечены занятые МО, а индексами j и l — незанятые МО; предполагается, что все коэффициенты разложения — действительные числа. Суммирование $\sum_{(i, j) < (k, l)}$ эквивалентно суммированию $1/2 \sum_{(i, j) \neq (k, l)}$ по всем учитываемым однократно возбужденным состояниям. Выражение для обобщенных порядков связей ${}^a p_{\mu\nu}^{\text{OKB}}$ следует из выражения для матрицы плотности первого порядка $\tilde{\gamma}_a$ в представлении атомных орбиталей для волновой функции Ψ_a , причем предполагается, что

$$\tilde{\gamma}_a(r; r') = \sum_{\mu\nu} {}^a p_{\mu\nu}^{\text{OKB}} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r') \quad (10.55)$$

(см. разд. 11.2.2), где атомные орбитали — действительные функции.

10.3.4. Обзор полуэмпирических π -электронных методов

После ознакомления с важнейшими вариантами полуэмпирических методов изучения сопряженных систем обобщим основные приближения, которые при этом использовались (табл. 10.9). Причем, с одной стороны, мы обратим внимание на различные возможности аппроксимации интегралов, а с другой стороны, приведем важнейшие конкретные выражения.

Отдельные приближения разбираются последовательно; читатель облегчит свою работу, если будет каждый раз обращаться к схеме, приведенной в табл. 10.9.

Группа приближений А. Эти приближения очень широко распространены, поскольку они не оказывают существенного влияния на представляющие интерес для физики и химии теоретические характеристики плоских (или почти плоских) сопряженных систем.

Группа приближений Б. Подгруппа Б.1. В рамках приближения Гёпперт-Майер и Склера в случае а) основной интеграл α_μ^c аппроксимируется соответствующим потенциалом ионизации атома в валентном состоянии.

В случае б) в явном виде учитываются интегралы проникновения, однако такой способ применяется редко [24, 48—50]. Их учет влияет на результаты главным образом в двух отношениях:

- 1) воспроизводится неоднородное распределение заряда у альтернантных углеводородов,
- 2) электронные переходы, отвечающие α -полосам в спектрах бензоидных углеводородов (см. ниже), становятся теоретически разрешенными.

Таблица 10.9

Приближения, используемые в π-электронных полуэмпирических методах для изучения сопряженных систем

- А.** 1. Пренебрежение релятивистскими эффектами
 2. Приближение Борна — Оппенгеймера
 3. Учет электронной корреляции лишь при помощи эмпирических параметров
 4. π-Электронное приближение

$$E = \frac{\int \Delta_0 \mathcal{H} \Delta_0 d\tau}{\int \Delta_0^2 d\tau}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i^c + \sum_{i < j} \sum g(i, j)$$

Δ_0 — нормированный слейтеровский детерминант основного состояния (приближение ЛКАО, χ означает АО), определяемого:

- Б.** 1. $\mu = \nu$

- а) аппроксимация эффективными потенциалами ионизации I (пренебрежение интегралами проникновения)
 б) вычисление интегралов проникновения

2. $\mu \neq \nu$

- а) μ и ν — соседние центры
 1) использование постоянных эмпирических значений (от 2 до 3 эВ)
 2) использование значений, зависящих от длины связей
 $[\beta_{\mu\nu}^c = f(r_{\mu\nu}) \text{ либо } f(P_{\mu\nu})]$

- б) μ и ν несоседние центры
 1) $\beta_{\mu\nu}^c = 0$ (приближение сильной связи)
 2) $\beta_{\mu\nu}^c \sim S_{\mu\nu}$

а) $\int \chi_\mu(1) \mathcal{H}^c(1) \chi_\nu(1) d\tau(1)$ (одно- и двухцентровыми остовными интегралами)

б) $\int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) g(1, 2) \chi_\rho(2) \chi_\sigma(2) d\tau(1) d\tau(2) \equiv (\mu\nu | \rho\sigma)$ (многоцентровыми интегралами межэлектронного отталкивания)

- В.** 1. «Катастрофа m^4 » [НДП, нулевое дифференциальное перекрытие: $(\mu\nu | \rho\sigma) \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma}$]
 2. Одноцентровые интегралы межэлектронного отталкивания: $(\mu\mu | \mu\mu) \equiv \gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu$
 3. Двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания $(\mu\mu | \nu\nu) \equiv \gamma_{\mu\nu}$ аппроксимируются различными формулами (см текст)

Подгруппа Б.2. Случай а). μ и ν — орбитали соседних атомов:

- 1) если используются постоянные величины, для них можно взять значения из табл. 10.8;
 2) вообще говоря, следует рассматривать зависимость интегралов от длины связей [51, 52]. Для этой цели было

предложено несколько эмпирических формул*), наибольшее значение имеют формулы, приведенные ниже в пунктах 1 и 6.

$$1. \beta_{\mu\nu}^c = \beta_0^c \exp \{a (1,397 - r_{\mu\nu})\}. \quad (10.56)$$

Здесь постоянная a имеет значение 4,5988 [53] или 3,2196 [54]; $r_{\mu\nu} = b - cP_{\mu\nu}$, где $b = 1,52$ и $c = 0,19$ либо $b = 1,50$ и $c = 0,15$ (см. цитированные работы). Величина β_0^c — основной резонансный интеграл стандартной связи C—C, обычно для него используется значение $\beta_0^c = -2,318$ эВ.

$$2. \beta_{\mu\nu}^c = k/r_{\mu\nu}^6 \quad [55]. \quad (10.57)$$

$$k_{C=C} = -17,464;$$

$$k_{C=N} = -13,983;$$

$$k_{C=O} = -8,8086.$$

$$3. \beta_{\mu\nu}^c = -6442 \exp(-5,6864r_{\mu\nu}) \quad [13]. \quad (10.58)$$

$$4. \beta_{\mu\nu}^c = -2524 \exp \left\{ -5,047 \left(\frac{\xi_\mu - \xi_\nu}{\xi_c} - 2 \right)^2 - 5r_{\mu\nu} \right\} \quad [56]$$

(ξ — эффективный ядерный заряд для соответствующей орбитали). (10.59)

$$5. \beta_{\mu\nu}^c = (-1,60 + aP_{\mu\nu} + bP_{\mu\nu}^2) \quad [57]. \quad (10.60)$$

6. Нельзя не упомянуть соотношение Малликена между резонансными интегралами и интегралами перекрывания:

$$\beta_{\mu\nu}^c = \beta_0^c \frac{S_{\mu\nu}}{S_0} \quad (10.61)$$

(величины с индексом 0 относятся к стандартной связи).

$$7. \beta_{\mu\nu}^c = \frac{1}{r_{\mu\nu}} \frac{dS_{\mu\nu}}{dr_{\mu\nu}} \quad [58].$$

Случай б). μ и ν — орбитали несоседних атомов:

1) $\beta_{\mu\nu}^c = 0$ (приближение сильной связи), это приближение используется очень часто;

2) если учитываются интегралы β для всех пар атомов, то наибольшая трудность заключается в том, чтобы найти исходную функцию, которая правильно описывала бы взаимодействие

*) Эти формулы обладают свойствами численных равенств, т. е. в них следует подставлять необходимые величины во вполне определенных единицах, которые приняты в литературе, откуда взяты соответствующие формулы. (В основном эти единицы не совпадают с принятыми в настоящее время единицами системы СИ.) В связи со сказанным следует отметить, что вычисленная энергия получается в электронвольтах.

между наиболее удаленными центрами. Флурри и Белл [59] опробовали несколько приближений:

$$\beta_{\mu\nu}^c \sim S_{\mu\nu},$$

$$\beta_{\mu\nu}^c = fa \exp(-hr_{\mu\nu}).$$

Как наиболее часто используемое (и, по-видимому, оптимальное) следует указать соотношение

$$\beta_{\mu\nu}^c = \frac{(2 - S_{\mu\nu}) S_{\mu\nu}}{2 - S_{\mu\nu}^2} (H_{\mu\mu} H_{\nu\nu})^{1/2} \quad (10.62)$$

($H_{\mu\mu}$ — потенциал ионизации для соответствующего валентного состояния).

Те же авторы [56] при изучении фенола и родственных соединений использовали формулу Катагири и Сандорфи [6]

$$\beta_{\mu\nu}^c = -\frac{S_{\mu\nu}}{4} \{b_\mu + (\mu\mu | \mu\mu) + b_\nu + (\nu\nu | \nu\nu) + 2(\mu\mu | \nu\nu)\}, \quad (10.63)$$

где b_μ и b_ν — эмпирические постоянные:

Атом	Тип соединения	b_μ
C	—	7,56
N	Пиридины	11,15
N	Пирролы	20,0
O	Карбонилы	9,0
O	Фураны	38,0

Наиболее широко применяется выражение

$$\beta_{\mu\nu}^c = K \frac{2Z_\mu Z_\nu}{Z_\mu + Z_\nu} S_{\mu\nu} (2 - S_{\mu\nu}), \quad (10.64)$$

где K — численная постоянная (0,5246), Z_μ (Z_ν) — заряд остова и $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания между слейтеровскими орбиталями.

Группа В. Подгруппа В.1. Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП) заменяет «катастрофу m^4 » на «неприятность m^2 ». Это приближение является почти универсальным.

Подгруппа В.2. Паризер ввел физически обоснованное приближение $I - A$ [см. (10.45)] для одноцентровых интегралов межэлектронного отталкивания, применение которого оказалось очень эффективным.

Подгруппа В.3. Двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания описывают кулоновское отталкивание π -электронов, находящихся на χ_{μ} - и χ_{ν} -АО:

$$\gamma_{\mu\nu} \equiv (\mu\mu | \nu\nu) = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\mu}(1) [e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})] \chi_{\nu}^2(2) \chi_{\nu}(2) d\tau(1) d\tau(2). \quad (10.65)$$

Указанные интегралы должны удовлетворять двум условиям:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \gamma(r) &= \gamma_{11}, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \gamma(r) &= e^2/4\pi\epsilon_0 r. \end{aligned} \quad (10.66)$$

В литературе используется множество формул для аппроксимации этих интегралов; некоторые из них приведены ниже для иллюстрации; наилучшие результаты дает формула, приведенная в пункте 4.

1. Выражение, предложенное Парром [60], выведено для модели, в которой распределение π -электронных зарядов аппроксимируется заряженными сферами:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{7,1975}{r_{\mu\nu}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{R_{\mu} - R_{\nu}}{2r_{\mu\nu}} \right)^2 \right]^{-1/2} + \left[1 + \left(\frac{R_{\mu} + R_{\nu}}{2r_{\mu\nu}} \right)^2 \right]^{-1/2} \right\} \quad (10.67)$$

$(r_{\mu\nu} \geq 0,28 \text{ нм}),$

где R_{μ} (R_{ν}) — средний радиус заряженной сферы. Для R_{μ} выполняется следующее соотношение:

$$R_{\mu} = \frac{1}{Z_{\mu}} 4,597 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Далее имеем

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2} [\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}] - ar_{\mu\nu} - br_{\mu\nu}^2 \quad (r_{\mu\nu} < 0,28 \text{ нм}). \quad (10.68)$$

2. Приближение Попла [15]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,399}{r_{\mu\nu}}. \quad (10.69)$$

3. Приближение Лёвдина — Оно [61]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\sqrt{(r_{\mu\nu}^2 + c^2)}}, \quad (10.70)$$

где $c = \frac{14,399}{0,5 [\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}]}$

4. Приближение Матага — Нисимото для углеводов [48]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,399}{1,328 + r_{\mu\nu}}. \quad (10.71)$$

На этом завершаются подробные сведения о параметризации в π -электронных методах. Читатель вправе поинтересоваться, почему мы уделили этому вопросу столько внимания. Это обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, химики, использующие полуэмпирические методы, встречаются в литературе со многими из приведенных здесь формул. Другое весьма важное соображение заключается в том, что π -электронные методы, вопреки существовавшему в начале 70-х годов мнению, еще не исчерпали себя. Несмотря на развитие теоретически более совершенных методов и вычислительной техники, вряд ли в ближайшем будущем для плоских сопряженных систем будут получены лучшие численные результаты, чем в π -электронном приближении, не говоря уже о том, что финансовые затраты, связанные с неэмпирическими расчетами систем, насчитывающих 20—50 атомов (с 50—120 электронами), остаются непомерными. Вместе с тем параметризация в π -электронных методах достигла такого уровня, что они позволяют не только очень хорошо интерпретировать экспериментальные данные, но и достаточно надежно делать предсказания, а также способствуют решению структурных вопросов.

Следует остановиться еще на одном любопытном вопросе, который показателен для сегодняшнего состояния квантовохимических методов. Речь идет о своеобразном методическом и параметризационном «взрывах». Остановимся на вопросе о параметризации. По-видимому, читатель уже понял, что число различных комбинаций, предложенных для параметризации отдельных интегралов (см. табл. 10.9), составляет несколько десятков. Какую из них должен выбрать химик, который хочет интерпретировать свои экспериментальные данные, если он не специалист по квантовой химии? Ответ таков: следует выбрать оптимальную (т. е. лучше всего воспроизводящую экспериментальные результаты) комбинацию. Однако трудность состоит в том, что объективно указать эту комбинацию невозможно. Можно, конечно, использовать тот вариант, который успешно применялся в какой-либо известной лаборатории. Однако есть и другая возможность: систематически, с надлежащим теоретическим анализом исследовать ряд имеющихся вариантов. Такой подход, в частности, привел авторов статьи [62] к следующему важному результату. Было бы опрометчиво считать, что с каким-либо одним набором параметров для сопряженных соединений всех известных типов можно хорошо воспроизвести их всевозможные физические свойства. Однако удалось показать, что хорошие результаты получаются с одним набором параметров одновременно для характеристик основного состояния молекулы (теплот атомизации, дипольных моментов, длин связей) и для характеристик ее электронно-возбужденных состояний (энергий

возбуждения, переходных и дипольных моментов). Этот факт обнадеживает, поскольку в литературе распространено мнение, что получение хороших характеристик для основного и возбужденных состояний возможно лишь при использовании разных наборов параметров.

Указанная универсальность, учет поляризации скелета σ -связей, а также «объективность» (в смысле «независимости» от воли исследователя в отношении выбора параметров) заслуживают того, чтобы предложенный авторами статьи [62] метод был здесь описан подробно. В этом случае диагональные матричные элементы $H_{\mu\mu}^c$ аппроксимируются выражением

$$H_{\mu\mu}^c = \alpha_\mu - \sum_{v \neq \mu} Z_v \gamma_{\mu v} - \sum_{\sigma} Z_\sigma \gamma_{\mu\sigma}. \quad (10.72)$$

Входящие сюда величины определяются следующим образом:

$$\alpha_\mu = b_\mu Z_\mu^2 + c_\mu Z_\mu + d_\mu, \quad (10.73)$$

$$\gamma_{\mu\mu} = c_\mu Z_\mu + f_\mu, \quad (10.74)$$

$$\theta_\mu = \theta_\mu^\circ + \Delta\theta_\mu (Z_\mu - Z_\mu^\circ). \quad (10.75)$$

Вторая сумма в (10.72) включает суммирование только по атомам, связанным σ -связями.

Изменение заряда остова ΔZ_μ вычисляется при помощи соотношения

$$\Delta Z_\mu = -c_\mu \sum_{v \neq \mu} \frac{\chi_v - \chi_\mu}{\chi_\mu + \chi_v} r_{\mu v}^{-2}, \quad (10.76)$$

причем здесь суммирование выполняется по всем соседним атомам орбитали μ , т. е. не только по атомам сопряженного скелета; χ_μ — малликеновская электроотрицательность атома μ . В цитированной работе [62] приведены табулированные оптимальные значения постоянных b_μ , c_μ , d_μ , f_μ , θ_μ° , $\Delta\theta_\mu$ для элементов первых трех периодов периодической системы, а также для As, Se, Br, Sb, Te и I. Величины θ_μ входят в выражения для длин связей

$$r_{\mu v} = \left[\sqrt{\frac{2,9 + 0,175 (Z_\mu^\circ - Z_v^\circ)}{\theta_\mu + \theta_v}} \right] (1,523 - 0,19P_{\mu v}) \frac{n_\mu n_v}{n_\mu + n_v}, \quad (10.77)$$

где n_μ и n_v — главные квантовые числа слейтеровских орбиталей атомов μ и v [см. (8.6), (8.7)].

Окончательно резонансные интегралы (все, так как здесь не используется приближение сильной связи) аппроксимируются выражением

$$\mathcal{H}_{\mu v}^c = \beta_{\mu v} = 0,542 \frac{2\alpha_\mu \alpha_v}{\alpha_\mu + \alpha_v} S_{\mu v} (2 - S_{\mu v}), \quad (10.78)$$

где $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания между слейтеровскими орбиталями атомов μ и ν . Остается добавить, что двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания вычислялись при помощи формулы Матага — Нисимото (10.71)

10.3.5. Простейший π -электронный вариант метода МО

К описанной совокупности методов принадлежит один из старейших вариантов метода молекулярных орбиталей — метод Хюккеля (МОХ) [17, 64—66]. Для него характерно доведение различных упрощений до предела; введение какого-либо дальнейшего упрощения могло бы привести к крушению всего подхода. Как и в расширенном методе Хюккеля (РМХ), здесь в явном виде не учитывается отталкивание между электронами и предполагается, что полный гамильтониан молекулы можно выразить в виде суммы эффективных гамильтонианов, каждый из которых зависит от координат единственного электрона (см. разд. 5.5):

$$\mathcal{H}(1, 2, \dots, n_{\pi}) = \sum_{\mu=1}^{n_{\pi}} \mathcal{H}_{\mu}^{\text{эфф}}. \quad (10.79)$$

Это означает, что первому электрону соответствует эффективный оператор $\mathcal{H}_1^{\text{эфф}}$ и т. д. В данном случае операторы не требуется записывать в явном виде, поскольку все матричные элементы, в которые они входят, рассматриваются затем (см. ниже) как эмпирические параметры. Практически это означает, что в данном методе молекулярные интегралы не вычисляются, а вместо них подставляют подходящие численные величины (калиброванные по экспериментальным данным).

Между методами МОХ и РМХ имеются следующие различия: а) в методе МОХ пренебрегают интегралами перекрывания $\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \equiv S_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$); б) в то время как в методе МОХ в базис для разложения МО включают только p_z -орбитали атомов углерода, в методе РМХ учитываются все атомные орбитали валентных электронов, например $1s$ -орбитали для водорода, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали для углерода, $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ - и $3p_z$ -орбитали (а иногда еще пять $3d$ -орбиталей) для серы.

Оптимальные значения коэффициентов разложения $c_{\mu i}$ (μ — индекс АО, а i — индекс МО) молекулярных орбиталей

$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}$ определяются обычным вариационным методом.

Соответствующая система линейных уравнений имеет обычный вид

$$\sum_{\nu=1}^m c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, m) \quad (10.80)$$

и обладает решениями, при условии что

$$\det \|H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}\| = 0. \quad (10.81)$$

При вычислении энергии приходится иметь дело с матричными элементами вида

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \mathcal{H}^{\text{эфф}} \chi_\nu d\tau = \langle \chi_\mu | \mathcal{H}^{\text{эфф}} | \chi_\nu \rangle, \quad (10.82)$$

которые обозначаются α_μ (кулоновский интеграл: $\mu = \nu$) и $\beta_{\mu\nu}$ (резонансный интеграл: $\mu \neq \nu$); атомные орбитали полагаются действительными функциями.

В методе Хюккеля относительно этих интегралов делаются следующие простейшие предположения:

а. Кулоновские интегралы α_μ на всех центрах (на всех атомах углерода, входящих в сопряженный скелет) имеют одинаковое значение, равное α .

б. Резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ полагаются равными нулю, если атомы углерода в положениях μ и ν не связаны σ -связью, и равными постоянной β , если речь идет о связанных между собой атомах (приближение сильной связи).

в. Предполагается, что атомные орбитали образуют ортонормированную систему функций, поэтому

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu},$$

где $\delta_{\mu\nu}$ — дельта-символ Кронекера.

Интегралы α и β рассматриваются как эмпирические параметры метода МОХ, следовательно, в рамках этого метода можно проводить численные расчеты, не выясняя конкретного вида АО и эффективного гамильтониана. Определенную методом МОХ полную π -электронную энергию [см. (5.406), (10.115)] мы будем обозначать W .

В метод МОХ было введено несколько усовершенствований, позволивших распространить его на системы с гетероатомами (Полинг).

Первое уточнение (Уэланд) касалось введения ненулевых значений интегралов перекрывания между соседними орбиталями; для циклических систем принято, что $S_{\mu\nu} = 0,25$, где μ и ν — $2p_z$ -АО на соседних атомах углерода, соединенных σ -связью. Введение этого усовершенствования не приводит к усложнению метода и позволяет свести его к проведению стандартного расчета методом МОХ. Однако оказывается, что его введение не приводит к существенному повышению точности расчетных данных. Намного более важной является модификация, в которой не используются постоянные значения интегралов α_μ и $\beta_{\mu\nu}$, а вводится предположение, что

$$\alpha_\mu = \alpha_\mu(q_\mu)$$

или

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}),$$

иногда оба эти предположения делаются одновременно. Более подробно названия соответствующих методов и области их применимости указаны в табл. 10.3.

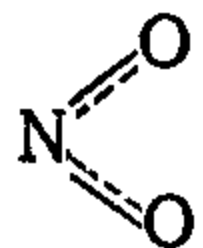
Много исследований было посвящено выбору эмпирических параметров для гетероатомов и связей гетероатом — углерод и гетероатом — гетероатом. Весьма полезны наборы параметров, предложенные Стрейтвизером; аналогичные значения использовались и в нашей лаборатории; в табл. 10.10 приведен набор значений, которые были успешно использованы в различных случаях. Эти параметры обычно имеют вид

$$a_{\mu} = a + h_{\mu}\beta, \quad (10.83)$$

$$\beta_{\mu\sigma} = k_{\mu\sigma}\beta. \quad (10.84)$$

Таблица 10.10

Параметры h_{μ} и $k_{\mu\nu}$, используемые в методе МОХ [см. (10.83), (10.84)]

Атом	Пример соединения	h_{μ}	Связь	$k_{\mu\sigma}$
B	Боразол	-1	$B \cdots N, B \cdots C$	0,7
C	Нафталин, азулен	0	$C \cdots C$	1
C	Гексатриен	0	$C=C$ $C-C$	1,1 0,9
N	Пиридин	0,5	$C \cdots \bar{N}$	1
\bar{N}	Катион пиридиния	2,0	$C \cdots \bar{N}^+$	1
N	Пиррол, анилин	1,5	$C-\bar{N}$	0,8
N	Нитрил	0,5	$C \equiv N $	1,4
N	Нитробензол	2,0	$C \cdots N$	0,8
				0,7
O	Кетоны, феноляты	1,0	$C=O, C-O^-$	1,0
O	Фуран, фенол	2,0	$C-O$	0,8
S	Тиокетоны	0,5	$C=S$	0,9
S	Тиофен, тиофенол	1	$C-S$	0,7
F	Фторбензол	3	$C-F$	0,7
Cl	Хлорбензол	2	$C-Cl$	0,4
Br	Бромбензол	1,5	$C-Br$	0,3
I	Иодбензол	1,3	$C-I$	0,25

где μ — гетероатом, μC — связь гетероатом — углерод, α — кулоновский интеграл для углеродной $2p_z$ -орбитали, а β — резонансный интеграл π -связи углерод — углерод.

Для некоторых простых систем (например, полиенов, циклополиенов, полиаценов) удалось получить в аналитической форме выражения для вычисления орбитальных энергий и других величин (табл. 10.11). В случае полиенов получено выражение

Таблица 10.11

Общие формулы для вычисления орбитальных энергий систем различных типов в рамках метода МОХ

Система	Структура на рис. 10.1	k_j
Линейные полиены I		$2 \cos \frac{j\pi}{m+1}, \quad j = 1, 2, \dots, m$
Циклические хюккелевские полиены II		$2 \cos \frac{2j\pi}{m}, \quad j = 1, 2, \dots, m$
Циклические мёбиусовские полиены III		$2 \cos \frac{j\pi}{m}, \quad j = \pm 1, \pm 3, \dots,$ $\left\{ \begin{array}{l} \pm (m-1) \text{ для} \\ \text{четных } m \\ + m \text{ для} \\ \text{нечетных } m \end{array} \right.$

общего вида для вычисления орбитальных энергий способом, который кратко изложен ниже. Рассмотрим полиен с m атомами углерода. Составление секулярного уравнения, согласно формуле (10.81), с учетом приближений метода МОХ не вызывает затруднений; для упрощения разделим найденное секулярное уравнение на β и введем новую переменную $k = (\alpha - E)/\beta$. Тогда имеем

$$\begin{vmatrix} k & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & k & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & k \end{vmatrix} = 0. \quad (10.85)$$

Входящий в это уравнение детерминант порядка m обозначим D_m ; раскрывая его по минорам первой строки, получим рекуррентное соотношение

$$D_m = kD_{m-1} - D_{m-2}. \quad (10.86)$$

Введем две величины, обладающие такими свойствами:

$$r + s = k, \quad (10.87a)$$

$$rs = 1. \quad (10.87b)$$

Решение этой системы уравнений приводит к следующему результату:

$$r = \frac{k}{2} + \sqrt{\left(\frac{k^2}{4} - 1\right)}, \quad (10.88a)$$

$$s = \frac{k}{2} - \sqrt{\left(\frac{k^2}{4} - 1\right)}. \quad (10.88b)$$

Затем выразим рекуррентное соотношение (10.86) через r и s :

$$D_m - sD_{m-1} = r(D_{m-1} - sD_{m-2}), \quad (10.89a)$$

$$D_m - rD_{m-1} = s(D_{m-1} - rD_{m-2}). \quad (10.89b)$$

Левые части этих равенств представляют собой члены геометрических прогрессий со знаменателями r и s соответственно, что позволяет записать

$$D_m - sD_{m-1} = r^{m-2}(D_2 - sD_1), \quad (10.90a)$$

$$D_m - rD_{m-1} = s^{m-2}(D_2 - rD_1). \quad (10.90b)$$

Из этих равенств нетрудно исключить D_{m-1} и, таким образом, прийти к соотношению

$$D_m = \frac{r^{m-1}(D_2 - sD_1) - s^{m-1}(D_2 - rD_1)}{r - s}. \quad (10.91)$$

Приведем его к более удобному виду, сделав замену

$$k = 2 \cos \varphi, \quad (10.92)$$

тогда для r и s получим

$$r = \cos \varphi + i \sin \varphi, \quad (10.93a)$$

$$s = \cos \varphi - i \sin \varphi. \quad (10.93b)$$

Используя формулу Муавра и учитывая выражения

$$D_1 = k,$$

$$D_2 = k^2 - 1,$$

для D_m найдем

$$D_m = \frac{\sin(m+1)\varphi}{\sin \varphi}. \quad (10.94)$$

Теперь приступим к решению уравнения $D_m = 0$:

$$\sin(m+1)\varphi = 0, \quad (10.95a)$$

откуда

$$\varphi = \frac{j\pi}{m+1}; \quad (10.956)$$

следовательно,

$$k_j = 2 \cos \frac{j\pi}{m+1}. \quad (10.96)$$

Пределы изменения функции косинуса показывают, что все искомые решения можно получить для m значений j : 1, 2, 3,, m . Очевидно, что найденное выражение для k_j сходно с

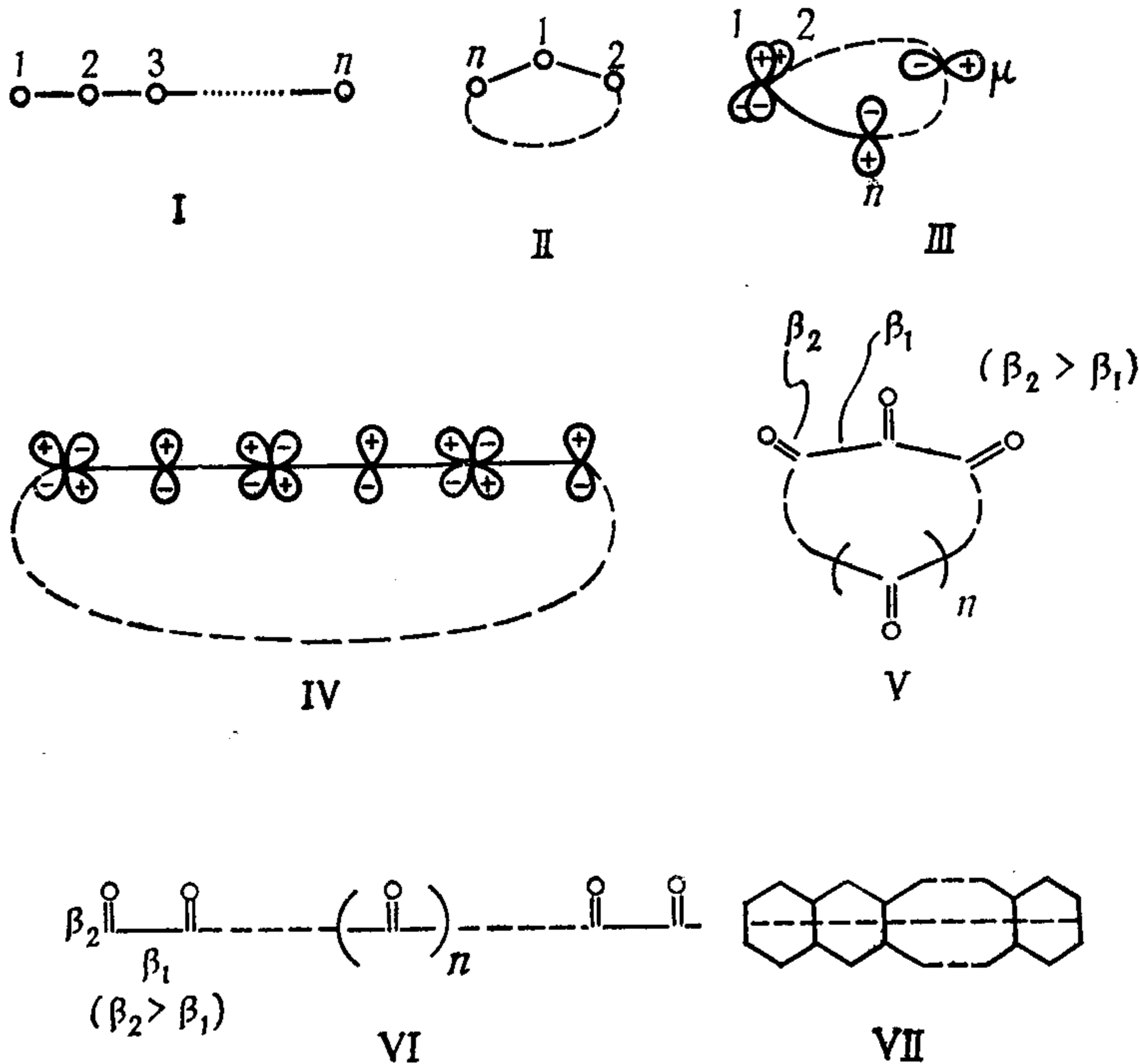


Рис. 10.1. Схематическое изображение некоторых π -электронных систем. I—линейные полиены, II—циклические хюккелевские полиены, III—циклические мёбиусовские полиены, IV—циклические p - d -полиены, V—радиалены, VI—дендралены, VII—полиацены.

выражением для k_j в табл. 10.11. Остается добавить, что в соответствующей литературе [64] приведены формулы для прямого вычисления орбитальных энергий других систем: циклополиенов, где сопряжение заменяется перекрыванием p - и d -орбиталей (рис. 10.1, IV), радиаленов (рис. 10.1, V), дендраленов (рис. 10.1, VI) и полиаценов (рис. 10.1, VII).

При рассмотрении систем I—VII, а также других периодических сопряженных молекул, кроме того, удастся получить в аналитической форме выражения для коэффициентов разложения МО и для величин, получаемых с их использованием. В качестве иллюстрации приведем формулы для определения порядков связей в четном полиене, включающем m атомов углерода,

$$P_{\mu, \mu+1} = \frac{1}{m+1} \left[\operatorname{cosec} \frac{\pi}{2m+2} + (-1)^{\mu-1} \operatorname{cosec} \frac{(2\mu+1)\pi}{2m+2} \right] \quad (10.97)$$

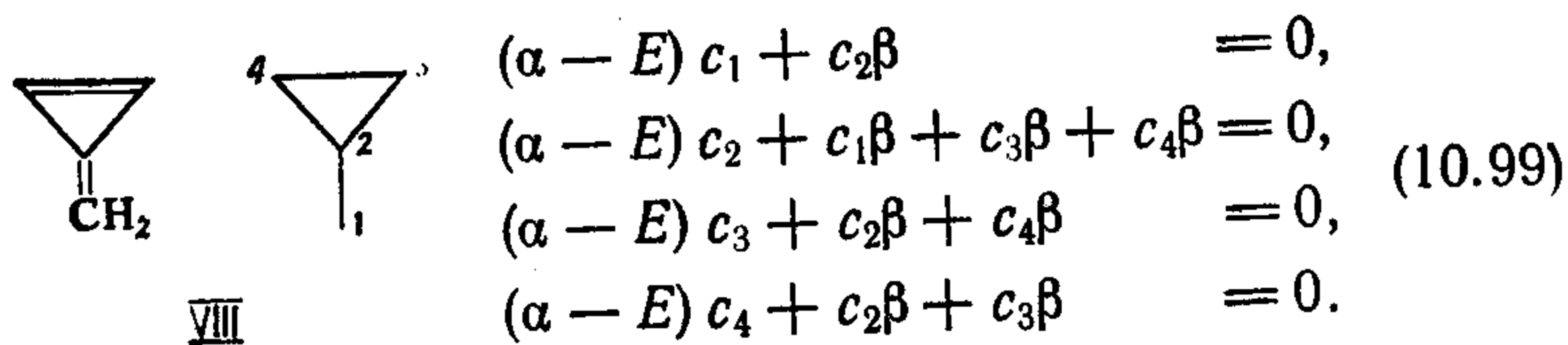
и для вычисления π -электронной энергии циклополиена с m атомами углерода

$$W = m\alpha + 2\beta \left(\operatorname{cosec} \frac{\pi}{2m+2} - 1 \right), \quad (10.98)$$

где α и β — кулоновский и резонансный интегралы соответственно.

Хотелось бы уделить немного внимания численным расчетам. Метод МОХ идеален для демонстрационных целей, поскольку он приводит к наглядным результатам. Вместе с тем он имеет некоторые общие черты с более сложными методами. Например, проблема решения секулярного уравнения существует также в методах РМХ, ССП и КВ. Однако в различных методах при определении элементов детерминанта секулярного уравнения возникают разные трудности.

В качестве примера выберем метиленциклопропен (VIII). В этом случае система уравнений имеет вид



Воспользуемся заменой

$$-(\alpha - E)/\beta = k, \quad (10.100)$$

после которой получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} -kc_1 + c_2 &= 0, \\ -kc_2 + c_1 + c_3 + c_4 &= 0, \\ -kc_3 + c_2 + c_4 &= 0, \\ -kc_4 + c_2 + c_3 &= 0, \end{aligned} \quad (10.101)$$

Чтобы она имела нетривиальное решение, должно выполняться условие

$$\begin{vmatrix} -k, & 1, & 0, & 0 \\ 1, & -k, & 1, & 1 \\ 0, & 1, & -k, & 1 \\ 0, & 1, & 1, & -k \end{vmatrix} = 0 \quad (10.102)$$

Раскрывая детерминант, найдем решение алгебраического уравнения четвертой степени относительно неизвестного k :

$$k_1 = 2,170; \quad k_2 = 0,311; \quad k_3 = -1,000; \quad k_4 = -1,481.$$

С учетом соотношения между k и орбитальной энергией E имеем

$$E = \alpha + k\beta. \quad (10.103)$$

Поскольку кулоновский (α) и резонансный (β) интегралы являются отрицательными величинами, для самого низкого из четырех уровней орбитальной энергии можно записать

$$E = \alpha + 2,170\beta. \quad (10.104)$$

Энергия самого высокого энергетического уровня составляет

$$E_4 = \alpha - 1,481\beta. \quad (10.105)$$

Решая систему уравнений (10.101) последовательно для k_1 , k_2 , k_3 и k_4 , получим коэффициенты разложения всех четырех МО. Их нормированные значения приведены в табл. 10.12.

Последовательность вычислений подробно рассматривается, например, в сборнике задач [65]. Приведем здесь лишь выражение для φ_1 -МО с энергией E_1 :

$$\varphi_1 = 0,282\chi_1 + 0,612\chi_2 + 0,523\chi_3 + 0,523\chi_4. \quad (10.106)$$

Поскольку в численные расчеты легко вкрадываются ошибки, следует более подробно, чем это обычно принято, обсудить вопрос о контроле правильности таких расчетов.

Прежде всего рассмотрим орбитальные энергии ($E_i = \alpha + k_i\beta$) и молекулярные орбитали. Можно показать, что в методе МОХ сумма собственных значений матрицы гамильтониана (т. е. величин k_i в выражении для E_i) равна следу этой матрицы [см. (4.130)] и что сумма квадратов собственных значений равна сумме квадратов всех элементов матрицы гамильтониана; таким образом:

$$\sum_{i=1}^m k_i = \sum_{\mu=1}^m a_{\mu\mu}, \quad (10.107)$$

$$\sum_{i=1}^m k_i^2 = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m a_{\mu\nu}^2. \quad (10.108)$$

Таблица 10.12

Энергии и коэффициенты разложения МО метиленициклопропена (VIII), полученные методом МОХ

<i>i</i>	k_i	μ=1 2 3 4				$\sum_{\mu} c_{\mu i} c_{\mu j}$
		Коэффициенты разложения МО ($c_{\mu i}$)				
1	2,170	0,282	0,612	0,523	0,523	} 0 } 0 } 0 } 0
2	0,311	-0,815	-0,254	0,368	0,368	
3	-1,000	0	0	-0,707	0,707	
4	-1,481	-0,506	0,749	0,302	0,302	

$$\sum k_i = 0,000$$

<i>i</i>	k_i^2	μ=1 2 3 4				$\sum_{\mu} c_{\mu i}^2$
		Квадраты коэффициентов разложения ($c_{\mu i}^2$)				
1	4,709	0,080	0,374	0,273	0,273	1,000
2	0,097	0,664	0,065	0,135	0,135	0,999
3	1,000	0	0	0,500	0,500	1,000
4	2,193	0,256	0,561	0,091	0,091	0,999
$\sum k_i^2 = 7,999$		$\sum c_{\mu i}^2: 1,000$	1,000	0,999	0,099	

Если учесть, что молекулярные орбитали, с которыми мы имеем дело, должны быть ортонормированными, и представить эти орбитали (φ_i) в форме ЛКАО, получим

$$\int \left(\sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^2 d\tau = \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \langle \chi_{\mu} | \chi_{\mu} \rangle + \sum_{\mu (\neq \nu)} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = 1. \quad (10.109)$$

Поскольку используемый базис АО образует ортонормированную систему, коэффициенты разложения должны удовлетворять условию

$$\sum_{\mu=1}^m c_{\mu i}^2 = 1. \quad (10.110)$$

В методе РМХ, где перекрыванием не пренебрегают, должно выполняться иное условие. Аналогично можно показать, что для пары ортогональных МО имеет место соотношение (см табл. 10.12)

$$\sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} c_{\mu j} = 0 \quad (i \neq j). \quad (10.111)$$

Для облегчения контроля правильности результатов, приведенных в табл. 10.12, составим таблицу квадратов значений k_i и $c_{\mu i}$. Из вида матрицы гамильтониана метода МОХ *) для рассматриваемой системы

$$\begin{vmatrix} 0, & 1, & 0, & 0 \\ 1, & 0, & 1, & 1 \\ 0, & 1, & 0, & 1 \\ 0, & 1, & 1, & 0 \end{vmatrix}$$

следует, что $\sum_{\mu=1}^4 a_{\mu\mu} = 0$ и $\sum_{\mu=1}^4 \sum_{\nu=1}^4 a_{\mu\nu}^2 = 8$. Очевидно, эти значения k_i и $c_{\mu i}$ правильные.

Для всех сопряженных углеводородов далее находим, что сумма квадратов величин k_i равна удвоенному числу связей С—С; читатель может без труда убедиться в этом сам.

Несложно также проконтролировать правильность вычислений распределения электронной плотности. Сумма электронных плотностей в отдельных позициях ($q_{\mu} \equiv P_{\mu\mu}$), естественно, должна быть равна полному числу электронов (n_{π}), которые учитываются в расчете:

$$\sum_{\mu=1}^m q_{\mu} = n_{\pi}. \quad (10.112)$$

Сложнее обстоит дело с контролем правильности расчета порядков связей. Можно показать, что между орбитальными (и полной) энергиями системы и коэффициентами разложения (порядками связей) существует важное по ряду причин соотношение, которое можно получить при помощи известного выражения для вычисления энергии, т. е. точно таким же способом, каким мы выводили секулярное уравнение. Для орбитальной энергии можно записать

$$E_i = \frac{\langle \varphi_i | \mathcal{H}^{\text{эфф}} | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle}, \quad (10.113)$$

где $\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}$. Поскольку функции φ_i представляют собой нормированные МО, а АО ортонормированы, имеем

$$E_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i}^2 \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu}^m \sum_{\nu}^m c_{\mu i} c_{\nu i} \beta_{\mu\nu}. \quad (10.114)$$

*) В методе МОХ матрица гамильтониана идентична топологической матрице молекулы, которая имеет единичные элементы в положениях, отвечающих связям С—С, и нулевые элементы во всех остальных положениях.

С учетом равенства, определяющего полную π -электронную энергию W в эмпирических методах (W — сумма энергий МО, умноженных на числа их заполнения), от выражения для E_i можно перейти к выражению для W , проводя суммирование по всем двукратно занятым МО:

$$W = 2 \sum_{i \text{ (занят.)}} E_i = 2 \sum_{i \text{ (занят.)}} \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \alpha_{\mu} + 2 \sum_{i \text{ (занят.)}} 2 \sum_{\mu < \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \beta_{\mu \nu}. \quad (10.115)$$

Суммирование по этим МО нетрудно выполнить, если учесть равенства, определяющие электронную плотность и порядки связей; таким образом, получим соотношение

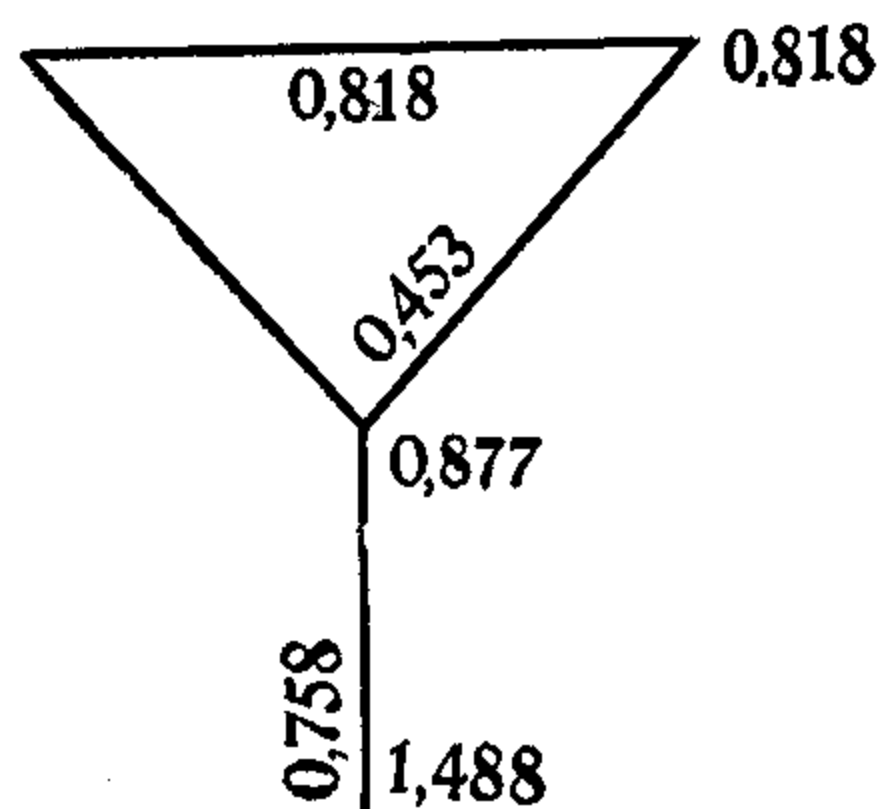
$$W = \sum_{\mu} q_{\mu} \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu \nu} \beta_{\mu \nu}. \quad (10.116)$$

Выражения (10.114) и (10.116) показывают, что при помощи коэффициентов разложения МО можно вычислить орбитальные и полную π -электронные энергии. Если определить W простым суммированием соответствующих орбитальных энергий, а правильность значений q проверять по соотношению (10.112), то, используя равенство (10.116), можно контролировать вычисленные порядки связей. Отметим также, что выражения (10.114) для E_i и (10.116) для W играют важную роль в вычислениях по методу возмущений.

Прежде всего убедимся, соответствует ли в метиленциклопропене молекулярной орбитали ϕ_1 (10.106) орбитальная энергия $E_1 = \alpha + 2,170\beta$. Согласно (10.113), имеем

$$E_1 = \int (0,282\chi_1 + 0,612\chi_2 + 0,523\chi_3 + 0,523\chi_4) \times \\ \times \mathcal{H}^{\text{эфф}} (0,282\chi_1 + 0,612\chi_2 + 0,523\chi_3 + 0,523\chi_4) d\tau = \alpha + 2,170\beta.$$

Приведенное выше значение E_1 является, таким образом, правильным. Теперь проверим данные молекулярной диаграммы:



Сначала следует учесть, что

$$\sum_{\mu=1}^3 q_{\mu} = 1,488 + 0,877 + 0,818 + 0,818 = 4,001.$$

Из приведенных на диаграмме значений орбитальных энергий для полной π -электронной энергии следует:

$$W = \sum_{i=1}^2 2E_i = 4\alpha + 4,962\beta.$$

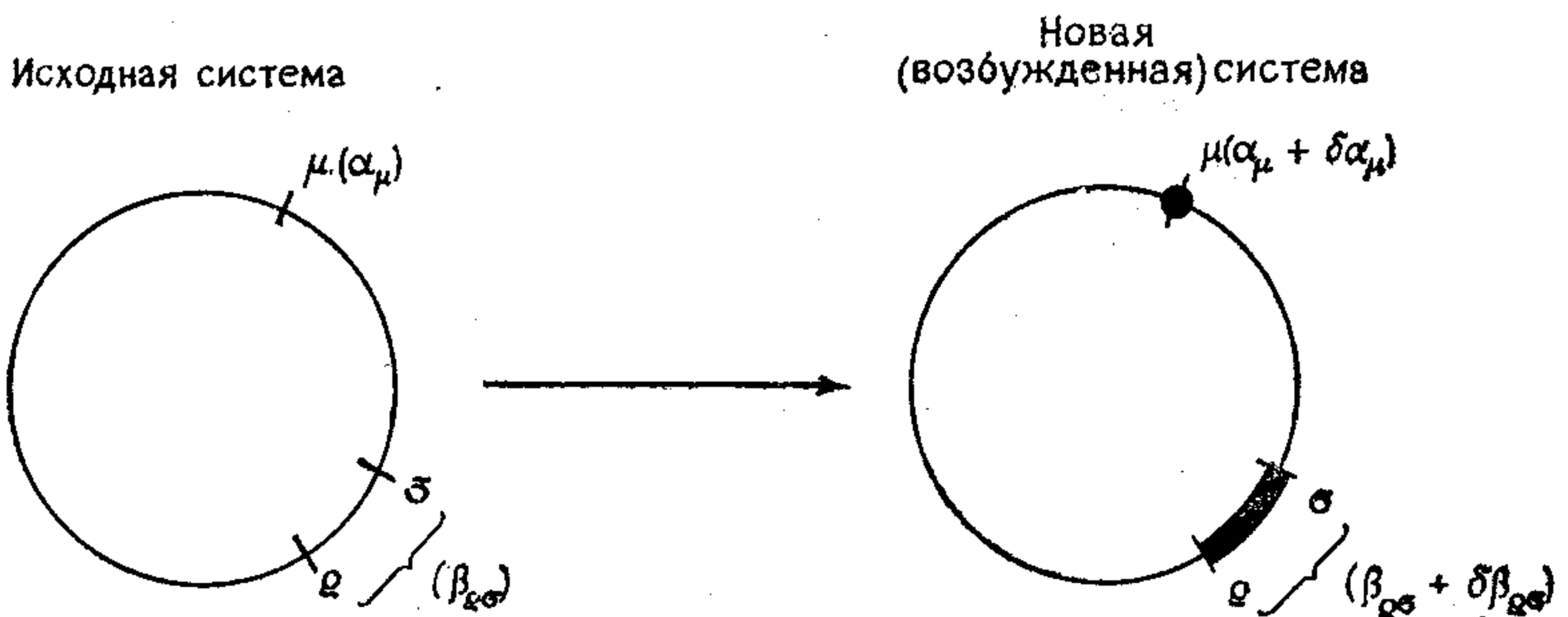
Теперь вычислим W при помощи соотношения (10.116). Поскольку в методе МОХ используются стандартные значения α и β , имеем

$$W = 1,478\alpha + 0,882\alpha + 0,820\alpha + 0,820\alpha + 2(0,758\beta + 0,453\beta + 0,453\beta + 0,818\beta) = 4\alpha + 4,962\beta$$

Тем самым мы проверили правильность значений, приведенных на данной молекулярной диаграмме.

10.3.6. Метод возмущений на основе простого метода МО

Мы переходим к рассмотрению группы методов, позволяющих получать величины, которые можно считать приближениями к результатам метода МОХ. Представим себе, что для некоторой квантовохимической системы известны полученные методом МОХ решения (все орбитальные энергии E_i и коэффициенты разложения $c_{\mu i}$ МО). Будем искать решение для системы, которая «мало» отличается от исходной; пусть, например, новая система отличается значением кулоновского интеграла в положении μ либо значением резонансного интеграла связи $\rho\sigma$. Схематически эту ситуацию можно изобразить следующим образом:



Известные величины

$$\left\{ \begin{array}{l} E_i \dots E'_i = E_i + \delta E_i \\ W \dots W' = W + \delta W \\ q \dots q' = q + \delta q \\ P \dots P' = P + \delta P \\ c_{\mu i} \dots c'_{\mu i} \end{array} \right\} \text{ Величины, которые следует вычислить}$$

Естественно, что характеристики новой системы можно было бы найти, применяя обычный подход метода МОХ — составляя и решая соответствующие секулярные уравнения. Однако при помощи метода возмущений удастся найти приближенные значения искомым характеристик (новой системы), используя для этого только (известные!) характеристики исходной системы. Функцию, позволяющую вычислить орбитальные энергии E_i , заменим другой функцией, которая аппроксимирует ее в некотором интервале. Такой функцией является ряд Тейлора:

$$E(\alpha_x) = E(\alpha) + \frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} (\alpha_x - \alpha) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E(\alpha)}{\partial \alpha^2} (\alpha_x - \alpha)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E(\alpha)}{\partial \alpha^3} (\alpha_x - \alpha)^3 + \dots \quad (10.117)$$

Аналогично можно разложить в ряд выражение для полной π -электронной энергии. Грубая оценка возмущения, которое определяется величинами $\delta\alpha_\mu$ и $\delta\beta_{\mu\nu}$, как правило, не составляет труда. В качестве иллюстрации представим себе, что возмущением является введение атома азота вместо группы =C—, т. е. формальное превращение бензола в пиридин:



Тогда можем записать соответствующее изменение кулоновского интеграла α :

$$\delta\alpha = \underbrace{\alpha + 0,5\beta}_{\text{новый кулоновский интеграл}} - \underbrace{\alpha}_{\text{исходный кулоновский интеграл}} = 0,5\beta.$$

Остается вычислить частные производные; из выражения (10.114) находим *)

$$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha_\mu} = c_{\mu i}^2, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \beta_{\mu\nu}} = 2c_{\mu i}c_{\nu i}. \quad (10.118)$$

Из выражения (10.116) следует *), что

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_\mu} = q_\mu, \quad \frac{\partial W}{\partial \beta_{\mu\nu}} = 2P_{\mu\nu}. \quad (10.119)$$

Тем самым мы определили первый дифференциальный коэффициент в разложении (10.117), отвечающий изменению кулонов-

*) Членами $\frac{\partial c_{\mu i}^2}{\partial \alpha_\mu} \alpha_\mu$ и $\frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\mu} \alpha_\mu$ пренебрегают, так как они малы по сравнению с $c_{\mu i}^2$ и q_μ .

ского и резонансного интегралов; мы сделали это и для орбитальных энергий и для полной энергии. Позже будут вычислены и остальные дифференциальные коэффициенты. Однако сейчас следует решить, сколько членов разложения (10.117) надо принимать во внимание: необходимо найти компромисс между точностью (которая требует, чтобы разложение содержало как можно больше членов) и легкостью расчетов (что, разумеется, требует учета как можно меньшего числа членов). В зависимости от числа принимаемых во внимание производных говорят о выполнении расчетов методом возмущений в приближении первого, второго или высших порядков:

$$\delta E = \text{Первая производная} + \text{Вторая производная} + \text{Высшие производные.}$$

Оказалось, что для качественных и полуколичественных целей часто достаточно ограничиться первой производной. Значения энергии для возмущенной системы приведены в табл. 10.13.

Таблица 10.13

Выражения для энергии возмущенной системы

Энергия	Возмущение	
	кулоновский интеграл	резонансный интеграл
Орбитальные энергии	$E_i + c_{\mu i}^2 \delta \alpha_{\mu}$	$E_i + 2c_{\mu i} c_{\nu i} \delta \beta_{\mu \nu}$
Полная π -электронная энергия	$W + q_{\mu} \delta \alpha_{\mu}$	$W + 2P_{\mu \nu} \delta \beta_{\mu \nu}$

Если бы изменения α и β произошли одновременно, то для полной энергии имело бы место такое выражение:

$$W' = W + q_{\mu} \delta \alpha_{\mu} + 2P_{\mu \nu} \delta \beta_{\mu \nu}. \quad (10.120)$$

Очевидно, возмущение может одновременно произойти в нескольких центрах, поэтому в общем случае имеем

$$W' = W + \sum_{\mu} q_{\mu} \delta \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu \nu} P_{\mu \nu} \delta \beta_{\mu \nu}, \quad (10.121)$$

где суммирование проводится по всем «возмущенным» атомам (μ) и связям ($\mu \nu$).

При вычислении орбитальных энергий, как правило, ограничиваются теорией возмущений первого порядка (разумеется, это не означает, что невозможен дальнейший учет высших членов разложения). В выражении для полной энергии представляет интерес учет второй производной, поскольку расчет методом возмущений позволяет вычислить электронную плотность и порядки связей. Соответствующие выражения для вторых производных можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \alpha^2} = \frac{\partial}{\partial \alpha_\mu} \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_\mu} \right) = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\mu}, \quad (10.122)$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \beta_{\mu\nu}^2} = \frac{\partial}{\partial \beta_{\mu\nu}} \left(\frac{\partial W}{\partial \beta_{\mu\nu}} \right) = 2 \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\mu\nu}}, \quad (10.123)$$

где использовано соотношение (10.119).

Физический смысл величины $\partial q_\mu / \partial \alpha_\mu$ следующий: она показывает, какое изменение электронной плотности вызвано изменением кулоновского интеграла (аналогично $\partial P_{\mu\nu} / \partial \beta_{\mu\nu}$). Эти величины называют [66] поляризуемостями и обозначают буквой Π . Определение поляризуемости можно обобщить и расширить:

$$\text{Поляризуемость} \left\{ \begin{array}{l} \text{атом — атом} \dots \Pi_{\mu, \nu} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\nu}, \\ \text{атом — связь} \dots \Pi_{\mu, \rho\sigma} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \beta_{\rho\sigma}}, \\ \text{связь — атом} \dots \Pi_{\rho\sigma, \mu} = \frac{\partial P_{\rho\sigma}}{\partial \alpha_\mu}, \\ \text{связь — связь} \dots \Pi_{\rho\sigma, \mu\nu} = \frac{\partial P_{\rho\sigma}}{\partial \beta_{\mu\nu}}. \end{array} \right. \quad (10.124)$$

Поляризуемости, которые мы до сих пор рассматривали в связи с расчетами по методу возмущений, представляют собой частные случаи, относящиеся к так называемой самополяризуемости (атом — атом, $\Pi_{\mu\mu}$; связь — связь, $\Pi_{\mu\nu, \mu\nu}$). p -Электронную энергию возмущенной системы можно записать в виде

$$W' = W + q_\mu \delta \alpha_\mu + \frac{1}{2} \Pi_{\mu\mu} (\delta \alpha_\mu)^2, \quad (10.125)$$

$$W' = W + 2P_{\mu\nu} \delta \beta_{\mu\nu} + \Pi_{\mu\nu, \mu\nu} (\delta \beta_{\mu\nu})^2. \quad (10.126)$$

Имеет смысл снова напомнить, что энергии возмущенной системы вычисляются исключительно при помощи характеристик исходной системы (q, P, Π) ; в качестве примера приведем

выражение для вычисления поляризуемостей $\Pi_{\mu\nu}$:

$$\Pi_{\mu\nu} = 4 \sum_{j=1}^{\text{занят.}} \sum_k^{\text{незанят.}} \frac{c_{\mu j} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\nu k}}{k_j - k_k}, \quad (10.127)$$

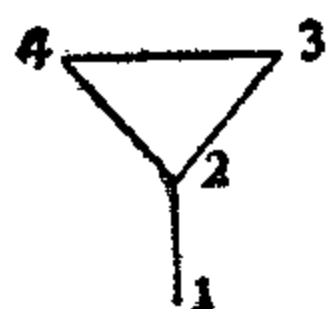
где величины k_j определяются равенством (10.100); первая сумма включает все занятые, а вторая — все незанятые МО.

Прежде чем приступить к иллюстрации на нескольких примерах, следует убедиться, что в расчетах методом возмущений поляризуемости служат основанием для составления молекулярных диаграмм. Преобразование соответствующих выражений дает

$$\delta q_{\mu} = \Pi_{\mu\nu} \delta \alpha_{\nu}, \quad \delta P_{\rho\sigma} = \Pi_{\rho\sigma, \mu\nu} \delta \beta_{\mu\nu}. \quad (10.128)$$

Численные расчеты поляризуемостей для обширных систем слишком трудоемки, но не следует забывать, что для многих десятков систем такие данные известны. Правда, сейчас использование поляризуемостей уже не так распространено, как раньше.

В качестве иллюстрации проведем вычисления по методу возмущений орбитальных энергий, полной энергии и π -электронной плотности для молекулы циклопропена, используя для этого данные о молекуле метиленициклопропена. Чтобы было видно, насколько данные, полученные методом возмущений, близки к определяемым путем решения секулярного уравнения, сравним наши результаты метода возмущений с точными данными, вычисленными методом МОХ:



Исходная система



Возбужденная система

$$\delta \alpha_1 = 1$$

Результаты метода МОХ для исходной системы (орбитальные энергии и коэффициенты разложения МО) представлены в табл. 10.12, ниже приведены значения поляризуемостей:

$\mu \backslash \nu$	1	2	3	4
1	0,402			
2	-0,247	0,311		
3	-0,078	-0,032	0,434	
4	-0,078	-0,032	-0,324	0,434

		$\rho\sigma$			
		1 2	2 3	2 4	3 4
$\mu\nu$	1 2	0,265			
	2 3	-0,201	0,329		
	2 4	-0,201	-0,005	0,329	
	3 4	0,137	-0,123	-0,123	0,110

Матрицы поляризуемости симметричны; диагональные элементы этих матриц представляют собой соответствующие самополяризуемости.

Прежде всего вычислим орбитальные энергии [см. (10.100), (10.117) и (10.118)]:

$$k'_1 = k_1 + (c_{11})^2 \delta\alpha_1 = 2,170 + (0,282)^2 = 2,249,$$

$$k'_2 = k_2 + (c_{12})^2 \delta\alpha_1 = 0,311 + (-0,815)^2 = 0,976,$$

$$k'_3 = k_3 + (c_{13})^2 \delta\alpha_1 = -1,000 + 0 = -1,000,$$

$$k'_4 = k_4 + (c_{14})^2 \delta\alpha_1 = -1,481 + (0,506)^2 = -1,225.$$

Для полной π -электронной энергии имеем

$$W' = W + q_1 \delta\alpha_1 = 4\alpha + 4,962\beta + 1,488\beta = 4\alpha + 6,450\beta$$

и далее

$$q'_1 = q_1 + \Pi_{11} \delta\alpha_1 = 1,488 + 0,402 = 1,890,$$

$$q'_2 = q_2 + \Pi_{12} \delta\alpha_1 = 0,877 - 0,247 = 0,630,$$

$$q'_3 = q_3 + \Pi_{13} \delta\alpha_1 = 0,818 - 0,078 = 0,740,$$

$$q'_4 = q_4 + \Pi_{14} \delta\alpha_1 = 0,818 - 0,078 = 0,740.$$

Теперь сравним характеристики исходной системы (А) и возмущенной системы (Б) (модель циклопропена в рамках метода возмущений) с данными метода МОХ для циклопропена (В), как это сделано в табл. 10.14. Посмотрим также, насколько приближается значение W' к величине W (найденной методом МОХ) при использовании теории возмущений второго порядка:

$$W' = W + q_1 \delta\alpha_1 + \Pi_{11} (\delta\alpha_1)^2 \quad (10.129)$$

$$(\text{=} 4\alpha + 4,962\beta + 1,488\beta + 0,402\beta = 4\alpha + 6,852\beta).$$

О широком использовании метода возмущений для оценки влияния заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения упоминается в главе, посвященной электронной спектроскопии.

Таблица 10.14

Энергетические характеристики циклопропенона
(выраженные в единицах β) и π -электронная плотность

	А	Б	В
k_1	2,170	2,249	2,303
k_2	0,311	0,976	1,000
k_3	-1,000	-1,000	-1,000
k_4	-1,481	-1,225	-1,303
$W - 4\alpha$	4,962	6,450	6,606
q_1	1,488	1,890	1,759
q_2	0,877	0,630	0,723
q_3	0,818	0,740	0,759
q_4	0,818	0,740	0,759

10.4. Метод СЭ — МО [67—70]

С практической точки зрения метод свободных электронов (метод СЭ) в настоящее время не имеет большого значения. Вряд ли он может конкурировать с чрезвычайно гибким и универсальным методом МО ЛКАО. Однако с эвристической точки зрения (в смысле изучения теории химической связи) он имеет несколько интересных особенностей. Основная идея метода СЭ очень проста: например, поведение π -электронов в полиене (свободная подвижность вблизи скелета связей С—С и «невозможность» выйти за его пределы) напоминает свойства частицы в потенциальной яме. Такая модель, конечно, слишком примитивна, но ее достоинство заключается в том, что она приводит к настолько простой форме уравнения Шрёдингера, которая позволяет найти (путем интегрирования) решение в аналитической форме. Не считая атома водорода, это один из немногих подобных случаев.

Переход к более сложным системам связан с модификацией этой простейшей модели: а) переход к двумерной яме (что позволяет рассматривать плоские сопряженные системы), б) возможность учета положений с неодинаковой величиной потенциала (что позволяет исследовать свойства систем, включающих гетероатомы). Несмотря на указанные возможности, метод СЭ — МО не может серьезно конкурировать с методом МО ЛКАО.

10.5. Метод валентных схем (метод ВС)

Метод валентных схем (связей) [71] наряду с теорией молекулярных орбиталей является одним из двух основных методов построения приближенной волновой функции, описываю-

щей состояния электронов в молекуле. Исторически метод ВС развился из теории Гайтлера — Лондона для молекулы водорода, опубликованной в 1927 г. (в этом году были опубликованы многие фундаментальные работы по квантовой механике). Работа Гайтлера и Лондона, по существу, означала первый успешный опыт квантовомеханической интерпретации ковалентной связи в молекуле. Поскольку теория валентных схем представляет собой развитие модели Гайтлера — Лондона для молекулы водорода, целесообразно пояснить на этом примере физический смысл предположений, лежащих в ее основе.

Представим себе, что исследуются два атома водорода, которые в начале мысленного опыта настолько удалены друг от друга, что взаимодействие между ними исключено. Допустим, что электронные состояния обоих атомов описываются волновыми функциями $\chi_\mu(1)$ и $\chi_\nu(2)$ (атомными орбиталями), индексы которых указывают на принадлежность к соответствующим ядрам, а числа в скобках — отдельные электроны или их координаты. Система в целом характеризуется произведением этих функций

$$\chi_\mu(1) \chi_\nu(2), \quad (10.130)$$

так как, по предположению, для невзаимодействующих атомов выполняются соотношения

$$\mathcal{H}(1) \chi_\mu(1) = E_\mu \chi_\mu(1), \quad (10.131a)$$

$$\mathcal{H}(2) \chi_\nu(2) = E_\nu \chi_\nu(2), \quad (10.131b)$$

где $\mathcal{H}(1)$ и $\mathcal{H}(2)$ — операторы Гамильтона для электрона 1 и электрона 2. Полный гамильтониан системы равен

$$\mathcal{H}^\circ = \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}(i), \quad (10.132)$$

поэтому волновую функцию в уравнении Шрёдингера

$$\mathcal{H}^\circ \Psi^\circ = E^\circ \Psi^\circ \quad (10.133)$$

можно искать в виде

$$\Psi^\circ = \chi_\mu(1) \chi_\nu(2); \quad (10.134)$$

соответствующая полная энергия E системы составляет

$$E^\circ = E_\mu^\circ + E_\nu^\circ \quad (10.135)$$

[см. (5.40б)]. Таким образом, полная электронная энергия системы при отсутствии взаимодействия между атомами равна сумме электронных энергий отдельных атомов.

Если исходные изолированные атомы водорода начнут постепенно приближаться друг к другу, в системе возникнут взаи-

модействия, которые с учетом характера участвующих частиц можно разделить на три типа:

- а) электрон — электрон;
- б) электрон — ядро другого атома;
- в) ядро — ядро.

Эти взаимодействия необходимо включить в полный гамильтониан системы, а их следствием является образование устойчивой молекулы водорода, когда сближающиеся атомы водорода достигают равновесного расстояния. Запись полного гамильтониана \mathcal{H} не составляет труда [см. (5.18)], поэтому нас больше всего интересует определение приближенной волновой функции Ψ рассматриваемой системы. Будем исходить из условия, что при полном разделении обоих атомов водорода волновая функция должна перейти в функцию вида (10.134), которая описывает состояние двух изолированных атомов. Поскольку электроны неразличимы, наряду с функцией $\chi_\mu(1)\chi_\nu(2)$ должна существовать и функция $\chi_\mu(2)\chi_\nu(1)$, и, следовательно, волновую функцию Ψ , описывающую молекулу водорода, можно записать в таком виде (без учета нормировочного множителя):

$$\Psi \sim \chi_\mu(1)\chi_\nu(2) \pm \chi_\mu(2)\chi_\nu(1). \quad (10.136)$$

Разумеется, эта функция еще не учитывает спиновых состояний электронов. В разд. 6.7 мы изучали двухэлектронную задачу и пришли к выводу, что полная волновая функция удовлетворяет принципу Паули в двух случаях:

а) если та часть волновой функции, которая зависит от пространственных координат, симметрична, а спиновая часть описывает синглетное состояние;

б) если та часть волновой функции, которая зависит от пространственных координат, антисимметрична, а спиновая часть описывает триплетное состояние.

Таким образом, полную электронную волновую функцию можно записать в виде [см. (6.113)]

$$\Psi_g = N_g [\chi_\mu(1)\chi_\nu(2) + \chi_\mu(2)\chi_\nu(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (10.137)$$

где индекс g (нем: *gerade* — четный) означает, что пространственная часть волновой функции симметрична по отношению к взаимной перестановке координат электронов. Может существовать и волновая функция вида

$$\Psi_u = N_u [\chi_\mu(1)\chi_\nu(2) - \chi_\mu(2)\chi_\nu(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \quad (10.138)$$

где индекс u (нем: *ungerade* — нечетный) указывает на то, что пространственная часть волновой функции антисимметрична; N_g и N_u — нормировочные множители. В равенстве (10.138) учитывается лишь одна из трех возможных спиновых функций триплетного состояния (см. разд. 6.7), поскольку две другие соответствуют тому же вырожденному уровню энергии.

Попытаемся сначала выяснить, какая из двух функций, (10.137) или (10.138), описывает устойчивую связь между атомами водорода. Вычисление среднего значения электронной энергии с использованием функции Ψ_g дает

$$\begin{aligned}
 E_g &= \frac{\langle \Psi_g | \mathcal{H} | \Psi_g \rangle}{\langle \Psi_g | \Psi_g \rangle} = \\
 &= \frac{N_g^2 \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) + \chi_\mu(2) \chi_\nu(1) | \mathcal{H} | \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) + \chi_\mu(2) \chi_\nu(1) \rangle}{2N_g^2 [1 + \langle \chi_\mu(2) | \chi_\nu(2) \rangle \langle \chi_\nu(1) | \chi_\mu(1) \rangle]} = \\
 &= \frac{J' + K'}{1 + S_{\mu\nu}^2}; \quad (10.139)
 \end{aligned}$$

аналогично для функции Ψ_u имеем

$$E_u = \frac{J' - K'}{1 - S_{\mu\nu}^2}. \quad (10.140)$$

Здесь мы использовали нормированность спиновых функций и ввели следующие обозначения: для кулоновского интеграла

$$J' = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \mathcal{H} | \chi_\mu \chi_\nu \rangle, \quad (10.141a)$$

для обменного интеграла

$$K' = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \mathcal{H} | \chi_\nu \chi_\mu \rangle \quad (10.141b)$$

и для интеграла перекрывания

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (10.141в)$$

Форма записи интегралов определена выше равенствами (5.31a) и (5.31б).

Качественное обсуждение выражений (10.139) и (10.140) для энергии облегчается, если в них пренебречь значениями интегралов перекрывания. Это позволяет записать полную энергию $E_{\text{полн}}$ молекулы водорода, в которую входит и энергия отталкивания ядер $E_{\text{отт}}$, в виде

$$E_{(\text{полн})g} = J' + E_{\text{отт}} + K', \quad (10.142)$$

$$E_{(\text{полн})u} = J' + E_{\text{отт}} - K'. \quad (10.143)$$

При больших межъядерных расстояниях можно пренебречь значениями K' и выражение $(J' + E_{\text{отт}})$, по существу, представляет собой энергию атомов и их взаимное кулоновское отталкивание.

При уменьшении расстояния величина ($J' + E_{\text{отт}}$) изменяется в общем не намного и имеет неглубокий минимум в области равновесного расстояния между ядрами. В этой области K' является сравнительно большим отрицательным числом и составляет приблизительно 90% энергии связи молекулы, находящейся в синглетном состоянии, которому отвечает волновая функция Ψ_g . Наличие члена K' приводит к тому, что в триплетном состоянии молекулы, которому отвечает волновая функция Ψ_u , атомы водорода отталкиваются при всех межъядерных расстояниях, что приводит к самопроизвольной диссоциации молекулы на два атома водорода.

Здесь необходимо отметить роль интеграла перекрывания, на который мы не обращали внимания при качественном обсуждении проблемы. Пренебрежение этим интегралом при количественных расчетах может привести к существенному несоответствию, и поэтому при обобщении подхода Гайтлера — Лондона на случай многоатомных систем мы обязательно столкнемся с серьезным затруднением, связанным с неортогональностью базиса атомных орбиталей.

Из приведенного выше решения проблемы молекулы водорода следуют важные выводы, которые образуют основу логической схемы метода валентных схем. Ковалентная связь между двумя атомами, изображаемая в химических формулах валентной чертой, описывается в методе ВС функцией типа (10.137), которая отвечает случаю, когда спины обоих электронов, образующих связь, антипараллельны. О таких функциях говорят, что они описывают «локальное синглетное» состояние (локальное потому, что оно отвечает конкретной связи между двумя атомами). Следовательно, вид волновой функции многоатомной молекулы должен быть таким, чтобы она удовлетворяла условию возникновения «локальных синглетных» состояний в соответствующих областях связей.

Хотя теория Гайтлера — Лондона приводит к качественно правильным выводам, ее количественное несоответствие с экспериментальными значениями физических величин весьма значительно. Поэтому было предложено несколько модификаций описанного подхода, удобных для расчетов других типов ковалентных связей и приводящих, как правило, к существенному улучшению результатов. Одна из них заключалась в том, что при построении пространственной части волновой функции, описывающей связь, вместо атомных орбиталей используются гибридные орбитали. Гибридные орбитали (см. разд. 6.6 и 7.2) имеют в этом отношении то преимущество, что их ориентацию можно выбрать в направлении связей. В других случаях уточнение результатов достигается путем учета «определенного множества» ионных структур, т. е. функций типа $\chi_{\mu}(1)\chi_{\mu}(2)$ или $\chi_{\nu}(1)\chi_{\nu}(2)$,

так что искомая функция ВС (без спиновой части) в рассмотренном нами случае должна иметь следующий вид:

$$[\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(2) + \chi_{\mu}(2)\chi_{\nu}(1)] + \lambda [\chi_{\mu}(1)\chi_{\mu}(2) + \chi_{\nu}(1)\chi_{\nu}(2)], \quad (10.144)$$

где коэффициент λ определяет меру ионного характера связи и используется обычно как вариационный параметр.

Сравним выражения для функции ВС с волновыми функциями, построенными на основе молекулярных орбиталей в виде линейных комбинаций атомных орбиталей. При этом вполне достаточно ограничиться той частью волновой функции, которая зависит от пространственных координат электронов. Для молекулы водорода молекулярная орбиталь, отвечающая низшему занятому одноэлектронному основному состоянию, имеет вид

$$\varphi \sim [\chi_{\mu} + \chi_{\nu}] \quad (10.145)$$

(предполагается, что волновая функция φ разлагается по минимальному базису атомных орбиталей). На этой молекулярной орбитали можно поместить два электрона, отличающиеся друг от друга спином, и таким образом получить для пространственной части волновой функции следующее выражение:

$$\varphi(1)\varphi(2) \sim [\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(2) + \chi_{\mu}(2)\chi_{\nu}(1) + \chi_{\mu}(1)\chi_{\mu}(2) + \chi_{\nu}(1)\chi_{\nu}(2)] \quad (10.146)$$

которое можно непосредственно сравнивать с равенствами (10.137) и (10.144). Мы видим, что по сравнению с неисправленной функцией ВС функция (10.146) включает также ионные вклады, которые физически соответствуют предельному разделению электронной плотности, когда оба электрона находятся у одного и того же ядра и реализуется ионное состояние H^+H^- . Однако такие состояния намного менее стабильны, чем состояния, отвечающие равномерному распределению электронов, поэтому пренебрежение этим различием, очевидно, не соответствует физической реальности. При больших межатомных расстояниях однопредельная теория молекулярных орбиталей оказывается несостоятельной, поскольку вместо диссоциации на два нейтральных атома она предсказывает волновую функцию вида (10.146) и возникновение ионов, причем с одинаковой вероятностью, что само по себе означает процесс со слишком большими энергетическими затратами. Поэтому однопредельная теория молекулярных орбиталей при таких ситуациях приводит к неправдоподобно большим значениям полной энергии системы.

В целом эту проблему также можно интерпретировать, рассматривая корреляцию между электронами, т. е. при помощи

понятия, введенного в разд. 10.1. Такой подход показывает, что в однодетерминантной теории молекулярных орбиталей недооценивается корреляция электронов: распределение электронов 1 и 2 по определенной молекулярной орбитали совершенно независимо, чем обусловлена, в частности, одинаковая вероятность появления структур $\chi_\mu\chi_\nu$ и $\chi_\nu\chi_\mu$. В методе ВС, наоборот, переоценивается корреляция электронов, поскольку в нем допускаются только возможность полного разделения электронов на обоих атомах. Из всего сказанного выше следует, что: а) правильное описание должно привести к результатам, промежуточным между данными методов ВС и МО; в тех случаях, когда оба метода приводят к одинаковому результату, такой результат должен быть весьма достоверным; б) для улучшения описания химической связи в рамках метода ВС необходимо учитывать ионные структуры, т. е. использовать волновую функцию вида (10.144).

Волновую функцию, построенную из молекулярных орбиталей, можно улучшить, применяя метод конфигурационного взаимодействия (см. разд. 5.4). Поместим оба электрона на разрыхляющую орбиталь

$$\varphi' \sim [\chi_\mu - \chi_\nu] \quad (10.147)$$

(при этом образуется двукратно возбужденная конфигурация; однократно возбужденная конфигурация имеет неподходящую симметрию и поэтому не взаимодействует с конфигурацией основного состояния, см. разд. 6.7), тогда соответствующий детерминант будет взаимодействовать с детерминантом основного состояния. Пространственную часть такой волновой функции можно записать в (ненормированном) виде

$$\varphi(1)\varphi(2) + k\varphi'(1)\varphi'(2). \quad (10.148)$$

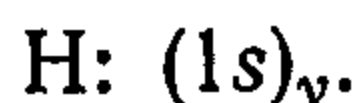
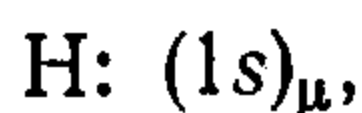
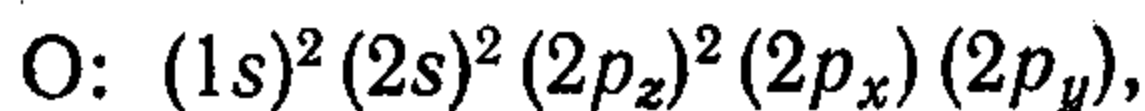
После подстановки в нее выражений (10.145) и (10.147), умножения и сравнения с выражением (10.144) обнаруживается, что обе функции (полученные в рамках методов ВС и КВ) эквивалентны, если

$$\lambda = \frac{1+k}{1-k}. \quad (10.149)$$

Таким образом, сходство результатов обоих методов имеет глубокий смысл.

Для описания подхода, применяемого при построении общей волновой функции в рамках метода ВС, наиболее целесообразно исследовать химическую связь в какой-либо модельной молекуле, подходящей для этой задачи. В качестве таковой выберем молекулу воды. Удобно выбрать систему координат таким образом, чтобы ядро атома кислорода совпадало с ее началом, а обе

связи О—Н лежали в плоскости xu , образуя одинаковые углы с осями x и y . Для этой грубой модели выполняется предположение, согласно которому связи О—Н образуют угол 90° , т. е. ядра атомов водорода должны лежать на осях x и y (экспериментальное значение этого угла равно 105° , и уточнения модели можно было бы достичь путем использования подходящих гибридных орбиталей). Мы должны рассмотреть следующие атомные орбитали: $(1s)$, $(2s)$, $(2p_x)$, $(2p_y)$ и $(2p_z)$, локализованные на ядре атома кислорода; $(1s)_\mu$ и $(1s)_\nu$, локализованные на атомах водорода; причем атом μ считается лежащим на оси x , а атом ν — на оси y . В первом приближении можно предположить, что химическая связь в молекуле воды обусловлена электронными парами, описываемыми орбиталями $(2p_x)$, $(1s)_\mu$ и $(2p_y)$, $(1s)_\nu$ соответственно, и что остальные орбитали заняты двумя электронами, которые не участвуют в химической связи. На этом основании можно записать электронные конфигурации атомов, входящих в молекулу H_2O , следующим образом:



Поскольку каждая связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами, спиновые функции, на которые умножаются пространственные орбитали $(2p_x)$ и $(1s)_\mu$, должны различаться; то же относится к орбиталям $(2p_y)$ и $(1s)_\nu$. Этому условию удовлетворяют четыре комбинации функций, обозначенные в табл. 10.15 как случаи 2—5; в качестве примера

Таблица 10.15

Валентные структуры для описания электронной системы молекулы H_2O

Случай	$(2p_x)$	$(1s)_\mu$	$(2p_y)$	$(1s)_\nu$	Функция
1	α	α	β	β	Φ_1
2	α	β	α	β	Φ_2
3	β	α	α	β	Φ_3
4	α	β	β	α	Φ_4
5	β	α	β	α	Φ_5
6	β	β	α	α	Φ_6

приведем функции, отвечающие случаю 2:



Хотя в полной волновой функции электронной системы молекулы воды определенную роль играют и «замкнутые оболочки» атомов кислорода, они не приведены в табл. 10.15, поскольку их заполнение электронами описывается однозначно и одинаково для всех шести приведенных случаев. Волновая функция молекулы должна быть антисимметричной по отношению ко всем парным перестановкам координат электронов — мы уже знаем, что этого легко достичь, если заменить мультипликативную функцию слейтеровским детерминантом (см. разд. 5.4 и 5.5). На этом основании каждому случаю в табл. 10.15 должен соответствовать определенный слейтеровский детерминант φ ; в качестве примера мы приведем его также для случая 2:

$$\varphi_2 = |(1s)_\alpha, (1s)_\beta, (2s)_\alpha, (2s)_\beta, (2p_z)_\alpha, (2p_z)_\beta, (2p_x)_\alpha, (1s)_\mu, (2p_y)_\alpha, (1s)_\nu, \beta|. \quad (10.150)$$

Оказывается, что можно построить четыре детерминанта, которые одновременно являются собственными функциями оператора z -компоненты полного спинового момента \mathcal{J}_z , и что, кроме того, спиновые функции в связывающих орбиталях являются подходящими для образования связей. Из этих четырех детерминантов построим волновую функцию ВС; если же из детерминантов построить такую линейную комбинацию, чтобы результирующая функция φ была антисимметрична к перестановке спинов, соответствующих орбиталям $(2p_x)$ и $(1s)_\mu$, а также к перестановке спинов, соответствующих орбиталям $(2p_y)$ и $(1s)_\nu$, то в области связей образуется «локальное синглетное» состояние электронов. Следовательно, в общем случае должно выполняться соотношение

$$\varphi \sim \sum_{i=2}^5 a_i \varphi_i. \quad (10.151a)$$

Поскольку функция φ должна быть антисимметрична к перестановкам спиновых функций, соответствующих орбиталям $(2p_x)$ и $(1s)_\mu$, должны также выполняться следующие соотношения:

$$\varphi \sim [-a_2\varphi_3 - a_3\varphi_2 - a_4\varphi_5 - a_5\varphi_4], \quad (10.151б)$$

$$\varphi \sim [-a_2\varphi_4 - a_3\varphi_5 - a_4\varphi_2 - a_5\varphi_3]. \quad (10.151в)$$

Равенства (10.151a) — (10.151в) справедливы в том случае, когда

$$a_2 = a_5,$$

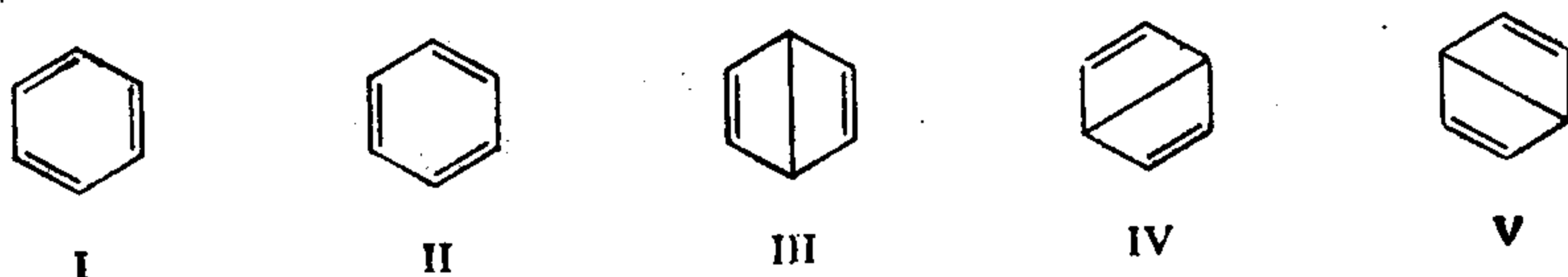
$$a_3 = a_4 = -a_2.$$

Таким образом, ненормированная функция, описывающая химическую связь в молекуле воды, должна иметь вид

$$\varphi \sim [\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5]. \quad (10.152)$$

Об этой функции иногда говорят как о собственной функции, отвечающей связям $(2p_x) - (1s)_u$ и $(2p_y) - (1s)_v$; очевидно, она описывает определенную валентную схему. Можно показать, что эта функция является собственной функцией оператора квадрата полного спинового момента \mathcal{S}^2 , соответствующей собственному значению $S = 0$.

В некоторых случаях молекуле можно приписать большее число валентных схем. Оказывается, например, что в системе из $2n$ π -электронов, описываемых $2n$ атомными функциями, существует $\frac{(2n!)}{n!(n+1)!}$ независимых схем (структур) с ковалентными связями, обладающими нулевым полным спином. Для бензола это означает наличие пяти структур, необходимых, чтобы система функций была полной. Следовательно, в данном случае недостаточно учитывать только две известные кекулевские



структуры (I и II), а необходимо учитывать еще и структуры со связями между несоседними атомами (III, IV и V) — так называемые дьюаровские структуры.

Таким образом, волновая функция метода ВС для бензола принимает вид

$$\psi = C_1 (\varphi^I + \varphi^{II}) + C_2 (\varphi^{III} + \varphi^{IV} + \varphi^V). \quad (10.153)$$

Здесь учитываются свойства симметрии молекулы.

Система функций I—V является полной, потому что любую не соответствующую им структуру можно представить в виде линейной комбинации пяти указанных структур.

С формальной точки зрения вычисление волновых функций в методе ВС и соответствующих энергий несложно. В общем случае волновую функцию записывают в виде

$$\Psi = \sum_{i=1}^m C_i \varphi^i, \quad (10.154)$$

где m — число валентных структур. Применение вариационного метода приводит к обычной системе уравнений

$$\sum_{i=1}^m C_i (H_{ji} - ES_{ji}) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m). \quad (10.155)$$

Очевидно, что при таком подходе, аналогично тому как это делается в методе МО ЛКАО, вычисляются коэффициенты разло-

жения, соответствующие разрешенным значениям энергии, которые определяются из условия:

$$\det \| H_{ij} - ES_{ij} \| = 0. \quad (10.156)$$

Квадраты этих коэффициентов (C_i^2) имеют смысл весов i -х структур в волновой функции метода ВС. Отметим, что волновая функция Ψ (10.154) является (в отличие, например, от волновых функций метода МО) многоэлектронной волновой функцией. Матричные элементы, входящие в уравнения (10.155) и (10.156), имеют обычный смысл:

$$H_{kl} = \int (\varphi^k)^* \mathcal{H} \varphi^l d\tau, \quad (10.157)$$

$$S_{kl} = \int (\varphi^k)^* \varphi^l d\tau. \quad (10.158)$$

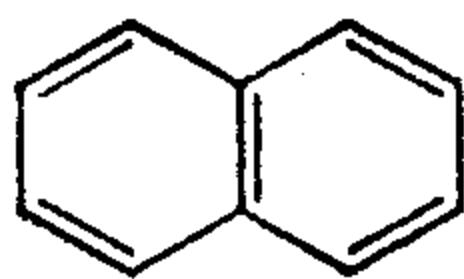
Здесь \mathcal{H} — гамильтониан n -электронной системы. Диагональные элементы H_{kk} соответствуют энергии k -х структур.

Ненулевые диагональные элементы определяются при помощи выражения

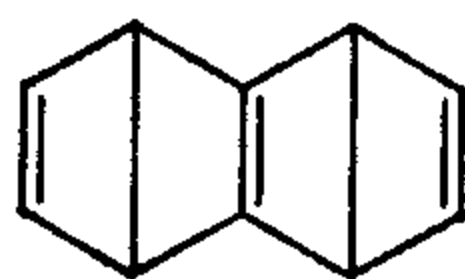
$$H_{kl} - ES_{kl} = \frac{1}{2^{n-i}} [J' - E + bK'], \quad (10.159)$$

где J' — кулоновский интеграл, K' — обменный интеграл, i — число циклических (замкнутых) образований — так называемых островов, возникающих при наложении k -й и l -й структур, для которых вычисляется соответствующий матричный элемент*, $b = c - 1/2d$ [c — число пар соседних (связанных химической связью) центров в островах, а d — число пар соседних (связанных химической связью в соответствующем соединении) центров на соседних островах].

В качестве примера приведем выражение для матричного элемента между кекулевской (k) и дьюаровской (l) структурами нафталина:



k



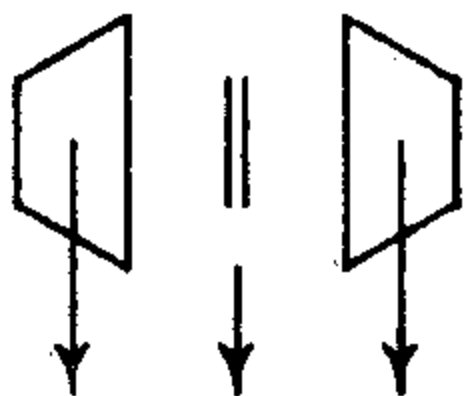
l

*) Островом считаются также две π -связи, соединяющие какие-либо два центра. Число островов определяется путем рассмотрения фигур, возникающих при наложении структур, в которых имеются лишь π -связи между несоседними атомами.

π -Связи в этих структурах:



Их суперпозиция:



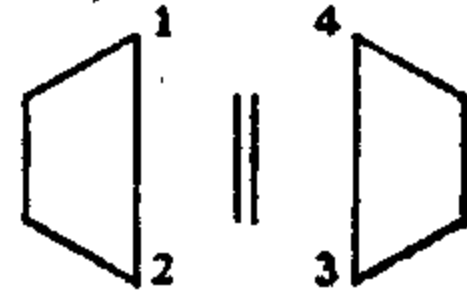
1-й 2-й 3-й, т.е. $i = 3$
остров остров остров

Определение c



$c = 6$

Определение d



$d = 4$

Подстановка найденных значений i , c и d в соотношение (10.159) дает ($2n = 10$)

$$H_{kl} - ES_{kl} = \frac{1}{2^{5-3}} \left[J' - E + \left(6 - \frac{1}{2} \cdot 4 \right) K' \right] =$$

$$= \frac{1}{4} [J' - E + 4K']. \quad (10.160)$$

Недиагональные элементы можно определять разными способами.

Наименьшее значение энергии, найденное из решения секулярного уравнения (10.156), соответствует основному состоянию, а остальные — электронно-возбужденным состояниям. Разность между энергиями основного состояния и кекулевской структуры равна энергии резонанса.

10.6. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов [72—81]

10.6.1. Предварительные замечания

Появление теорий кристаллического поля и поля лигандов было связано с необходимостью интерпретировать свойства (прежде всего оптические и магнитные) многочисленного ряда соединений, в которых ион какого-либо элемента (чаще всего

переходного) окружен определенным числом других молекул или ионов — лигандов. Соединения подобного типа называются комплексными. Расположение лигандов вокруг центрального атома является симметричным, и в большинстве случаев реализуется одно из трех расположений, показанных на рис. 10.2. В случаях *a* и *b* лиганды расположены в вершинах октаэдра и тетраэдра соответственно, а в случае *в* получается плоский квадратный комплекс.

Теория кристаллического поля [80] была создана около 40 лет назад, вскоре после появления квантовой механики. Интерес к ней обусловлен тем, что, исходя только из сведений о

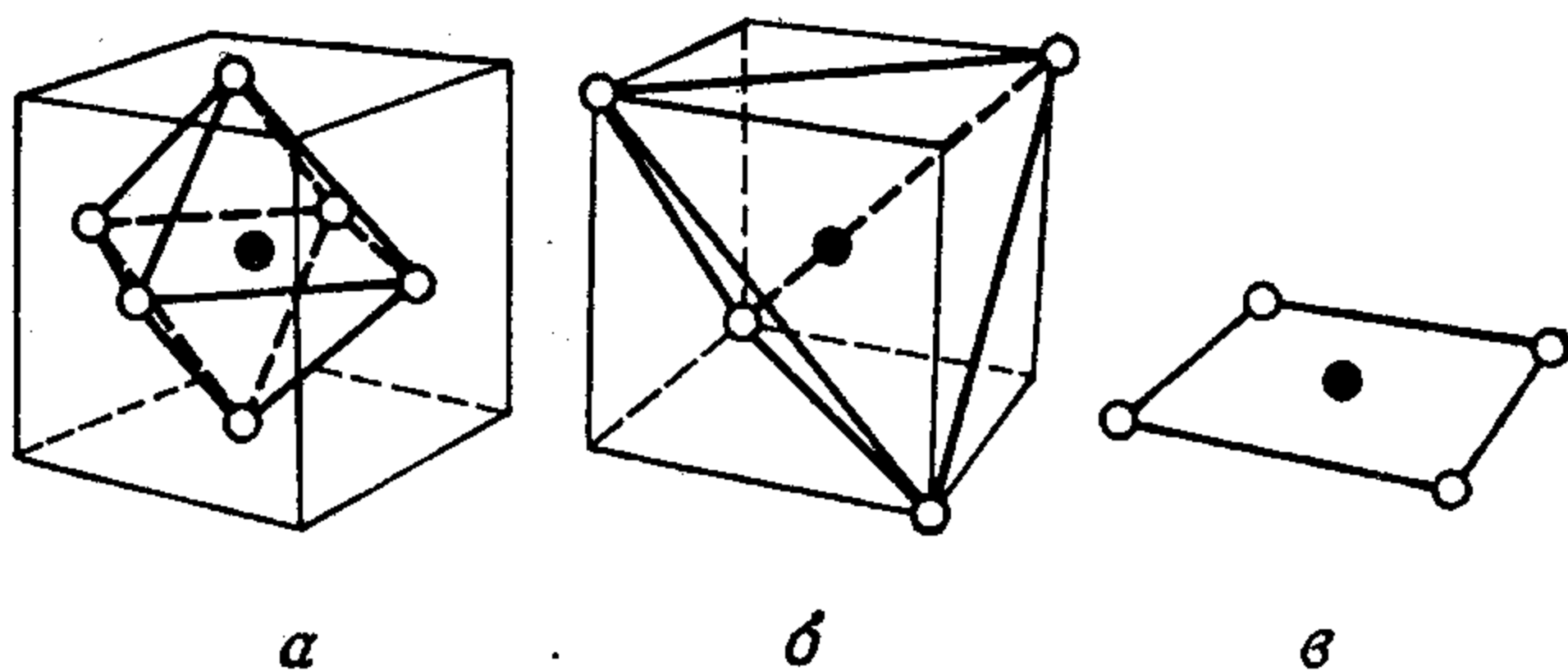


Рис. 10.2. Октаэдрический (*a*), тетраэдрический (*b*) и плоский квадратный комплексы (*в*).

Для большей наглядности октаэдр и тетраэдр изображены вписанными в куб; ● — центральный ион; ○ — лиганды

симметрии расположения лигандов вокруг центрального иона, можно судить о том, как происходит снятие (пятикратного) вырождения *d*-орбиталей (см. разд. 6.6 и 6.8). Можно также выяснить, как происходит расщепление *d*-орбиталей и какое вырождение сохраняется в отдельных наборах расщепившихся орбиталей. Подобные сведения представляют собой большую ценность. Однако такой подход ничего не говорит об энергиях отдельных орбиталей или наборов вырожденных орбиталей. Впрочем, здесь нечему особенно удивляться — это общая черта всех результатов, основанных на рассмотрении симметрии молекулярных систем (с применением теории групп).

Сегодня, когда в нашем распоряжении имеются различные типы «расширенных» методов (РМХ, ППДП, ЧПДП), нет смысла доводить использование теории кристаллического поля до численных расчетов.

Разумеется, тот факт, что на основании учета только симметрии можно прийти к представлению о расщеплении вырожденных *d*-уровней, представляет большой интерес; такой подход позволяет выяснить, почему комплексы элементов первого переходного периода (и, подобно им, комплексы элементов сле-

дующих переходных периодов) поглощают в видимой области, т. е. в диапазоне электромагнитного излучения с волновыми числами $12\ 000\text{--}25\ 000\text{ см}^{-1}$. Если бы мы исходили только из имеющихся данных о взаимосвязи между структурой и окраской сопряженных соединений, было бы довольно нелегко понять, почему такие «небольшие» (несопряженные) соединения, какими являются различные комплексы, где центральный атом представляет собой ион переходного элемента (например, V^{2+} , Fe^{2+} или Cu^{2+}), имеют определенную окраску (т. е. обнаруживают максимум поглощения в видимой области), в то время как сходные с ними соединения, включающие Ca^{2+} и Zn^{2+} , бесцветны. Качественно это наблюдение хорошо объясняется тем, что в результате снятия вырождения d -орбиталей возникает «подходящая» энергетическая «щель». Поскольку именно для комплексов переходных элементов типично неполное заселение d -орбиталей электронами, причина их окраски становится понятной; в отличие от этого в Ca^{2+} d -орбитали совсем не заняты электронами, в то время как в Zn^{2+} они заселены полностью.

Рассмотрим теперь эти закономерности несколько подробнее. Прежде всего выясним, о каких элементах идет речь (табл. 10.16) и сколько d -электронов имеется в их различных

Таблица 10.16

Спектроскопические обозначения термов основного состояния свободных атомов элементов четвертого периода

4s	K	Ca										
	$^2S_{1/2}$	1S_0										
3d			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	7S_3	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^3S_{1/2}$	1S_0
4p												
			Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
			$^2P_{1/2}$	3P_0	$^4S_{3/2}$	3P_2	$^2P_{3/2}$	1S_0				

ионных состояниях (табл. 10.17). В данном разделе мы займемся электронной конфигурацией двух- и трехзарядных положительных ионов переходных элементов. Как уже указывалось, эти элементы отличаются неполным заполнением электронами d -оболочки. Подобными свойствами, помимо переходных металлов, обладают редкоземельные элементы, характеризующиеся не полностью заполненной электронами f -оболочкой. К устойчивым элементам относятся три ряда переходных металлов.

Таблица 10.17

Число d -электронов в атомах и ионах переходных элементов

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Нейтральный атом (Me)	1	2	3	5 ^a	5	6	7	8	10 ^a	10
Ион Me ²⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ион Me ³⁺	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

^a На атомной $4s$ -орбитали находится только один электрон.

В первый из них входят элементы с порядковыми номерами 21—30 и электронными конфигурациями типа

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^n (4s)^k,$$

где n принимает значения от 1 до 10, а k — значение 2, за исключением элементов Cr и Cu, где $k = 1$. Следует отметить, что у этих элементов орбитали от $(1s)$ до $(3p)$ включительно полностью заполнены и что эта часть их конфигурации отвечает электронной конфигурации аргона. Такие орбитали подвержены незначительному влиянию окружающих лигандов и, как правило, не включаются в рассмотрение. Поскольку ионизация электронов при образовании двух- и трехзарядных положительных ионов переходных элементов происходит прежде всего с атомных $4s$ -орбиталей, в комплексном соединении ион переходного металла можно рассматривать как ион с конфигурацией d^n , возмущенный влиянием непосредственного окружения, т. е. лигандами. Именно так следует объяснять данные табл. 10.17. Остается добавить, что ко второму ряду переходных металлов принадлежат элементы с порядковыми номерами 39—48, а к третьему — элементы с порядковыми номерами 72—80.

10.6.2. Электростатическая модель (кристаллическое поле)

В рамках теории кристаллического поля лиганды мысленно заменяются точечными зарядами (либо диполями), и предполагается, что между центральным атомом и этими точечными зарядами существует только электростатическое взаимодействие. Оказывается, что такая весьма простая модель часто приводит к той же последовательности энергетических уровней, что и более совершенные модели. Однако в некоторых случаях, например в плоских квадратных комплексах, полное пренебрежение образованием ковалентных связей приводит к ошибочным результатам. Этот недостаток исключается при комбинации теории

кристаллического поля с теорией молекулярных орбиталей, известной под названием теории поля лигандов (см. ниже).

С точки зрения учета влияния лигандов на электронную конфигурацию центрального иона описанная модель комплексного иона отвечает внутримолекулярному эффекту Штарка, причем ион металла считается помещенным в электростатическое поле лигандов, которые предполагаются фиксированными и неполяризуемыми. Удобно считать, что ядро центрального иона находится в начале системы координат. Допустим, что расположение лигандов обладает определенной симметрией, отвечающей точечной группе G . Такую же симметрию имеет потенциал поля лигандов (см. разд. 6.2). Поэтому гамильтониан иона, помещенного в поле лигандов, имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \mathcal{L}_i \cdot \mathcal{S}_i + \mathcal{V}(r_i) \right\} + \sum_{i < j} g(i, j), \quad (10.161)$$

где помимо известных величин [см. (5.18), (5.19) и (4.88)] имеется член $\mathcal{V}(r_i)$ — оператор потенциальной энергии i -го электрона в поле лигандов. Таким образом, за исключением члена $\mathcal{V}(r_i)$, гамильтониан \mathcal{H} отвечает гамильтониану свободного иона. Поскольку для решения рассматриваемой проблемы мы собираемся использовать метод возмущений, очень важно знать соотношение между величинами различных эффектов, которые учитываются в гамильтониане. Практический интерес представляют такие случаи:

- а) $l \cdot s < \mathcal{V} \leq g$ (слабое поле);
- б) $\mathcal{V} > g \geq l \cdot s$ (сильное поле);
- в) $\mathcal{V} < l \cdot s \leq g$ (случай, встречающийся у редкоземельных элементов).

Здесь мы ввели обозначения для полных эффектов спин-орбитального взаимодействия $l \cdot s$ кристаллического поля \mathcal{V} и межэлектронного отталкивания g . При «точном» решении проблемы (вариационным методом или методом возмущений при рассмотрении достаточного числа членов ряда возмущений) все три случая, разумеется, переходят один в другой и окончательный результат будет одинаковым. Однако ясно, что, если в методе возмущений ограничиться вкладом первого порядка, результаты будут различными. Еще один довод в пользу того, чтобы различать три отдельных случая, основан на преимуществе особого подхода в рамках метода возмущений, проявляющегося в возможности выбора того или иного вида исходных атомных функций, которые рассматриваются в расчете по методу возму-

щений как невозмущенные. В случае «а», когда эффект электронного взаимодействия превышает электростатическое влияние лигандов, удобно исходить из волновых функций, описывающих термы иона переходного металла; на них накладывается возмущение \mathcal{V} , а если необходимо еще учесть спин-орбитальное взаимодействие, рассматривается также второе возмущение, для которого записывается соответствующий оператор. Следует отметить, что для металлов первого переходного периода влияние спин-орбитального взаимодействия на энергетический спектр иона сравнительно невелико, и поэтому им, как правило, пренебрегают. В случае «б» предполагается, что кристаллическое поле настолько сильно, что связь « $l-l$ » нарушается и в качестве исходных рассматриваются одноэлектронные орбитали, образующие базис для расчета по методу возмущений. Для факторизации секулярного уравнения (см. разд. 6.6) здесь обычно используют подходящие линейные комбинации атомных орбиталей, которые образуют базис неприводимого представления группы симметрии G . В случае «в» возмущение накладывается на энергетические уровни свободного иона, возникающие под влиянием (и с учетом) связи « $l-s$ ».

Как будет показано ниже, на основании теории кристаллического поля удастся, с одной стороны, качественно определять изменения в системе термов свободного иона и, с другой стороны, определять их количественно. Поэтому расчет включает два этапа.

Прежде всего при помощи теории представлений конечных групп устанавливается схема расщепления термов свободного иона под влиянием электростатического поля. Основополагающую роль в этом отношении сыграла работа Бете [80], в которой показано, как найти разложение неприводимых представлений полной группы вращений по неприводимым представлениям групп с более низкой симметрией; конкретное рассмотрение проведено для групп, соответствующих октаэдрической, гексагональной, тетрагональной и аксиальной симметрии. В цитированной работе указан также способ определения характеров отдельных неприводимых представлений перечисленных групп симметрии. Так, например, под влиянием поля октаэдрической симметрии термы свободного иона расщепляются в зависимости от значения квантового числа L так, как это показано в табл. 10.18 (см. разд. 6.7).

На следующем этапе расчета методом возмущений определяется степень расщепления уровней, а также сдвиг нерасщепленных термов. Общий подход при количественном решении задач методом кристаллического поля был описан в разд. 6.8. Остается лишь описать наиболее удобный способ представления оператора возмущения (ограничимся случаями, когда можно

Таблица 10.18

Расщепление термов «свободного» иона под влиянием поля лигандов октаэдрической симметрии

Терм свободного иона	S	P	D	F	G
Термы комплексного иона	A_1	T_1	E, T_2	A_2, T_1, T_2	A_1, E, T_1, T_2

пренебречь спин-орбитальным взаимодействием). Если представить лиганды плотностью заряда $\rho(\mathbf{R})$, то для потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ электрона, находящегося в точке \mathbf{r} , можно записать выражение

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{R}, \quad (10.162)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор заряженной точки в окружении центрального иона; интегрирование проводится по всему объему окружающего распределения зарядов. При аппроксимации лигандов точечными зарядами, как это делается чаще всего, интегрирование сводится к суммированию по точечным зарядам. Важным приемом при преобразовании выражения (10.162) является запись знаменателя в подынтегральной части таким образом:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \frac{1}{(R^2 + r^2 - 2Rr \cos \omega)} = \frac{1}{R} \left[1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\frac{r}{R} \cos \omega \right]^{-1/2}. \quad (10.163)$$

Здесь r и R — величины соответствующих векторов, а ω — угол, образуемый векторами r и R ; предполагается, что $r < R$. В предположении, что в этом случае выполняется неравенство

$$\left| \left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\frac{r}{R} \cos \omega \right| < 1, \quad (10.164)$$

для дальнейшего преобразования выражения (10.163) можно использовать биномиальное разложение типа

$$[1 + x]^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \dots \quad (10.165)$$

Располагая в ряд по степеням r/R члены получающегося из (10.163) разложения, получаем

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R^{k+1}} P_k(\cos \omega), \quad (10.166)$$

где $P_k(\cos \omega)$ — полиномы Лежандра, которые иногда определяют как коэффициенты соответствующего степенного ряда.

Равенство (10.166) удобнее записать в виде

$$\frac{1}{|R-r|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{r^{k+1}} P_k(\cos \omega), \quad (10.167)$$

где для сходимости ряда в знаменателе правой части стоит абсолютное значение того из векторов r и R , которое больше, а в числителе, наоборот, то, которое меньше. Ряд типа (10.167) известен под названием мультипольного разложения потенциала в данной точке.

Как следует из выражения (10.161) для гамильтониана, оператор потенциальной энергии электронов в электростатическом поле лигандов имеет вид

$$\sum_{i=1}^n \mathcal{V}^o(r_i). \quad (10.168)$$

Поскольку каждую волновую функцию можно выразить в виде разложения по слейтеровским детерминантам (см. разд. 5.4), очень важно получить выражения для матричных элементов

$$\langle \Delta_k | \sum_{i=1}^n \mathcal{V}^o(r_i) | \Delta_j \rangle; \quad (10.169)$$

Δ_k и Δ_j — детерминантные функции [см. (5.29)], построенные на базе одноэлектронных орбиталей, в нашем конкретном случае — атомных орбиталей χ_{μ} . Мы уже указывали, что [см. табл. 5.2 и (5.33), (5.34)] матричные элементы вида (10.169) выражаются через интегралы

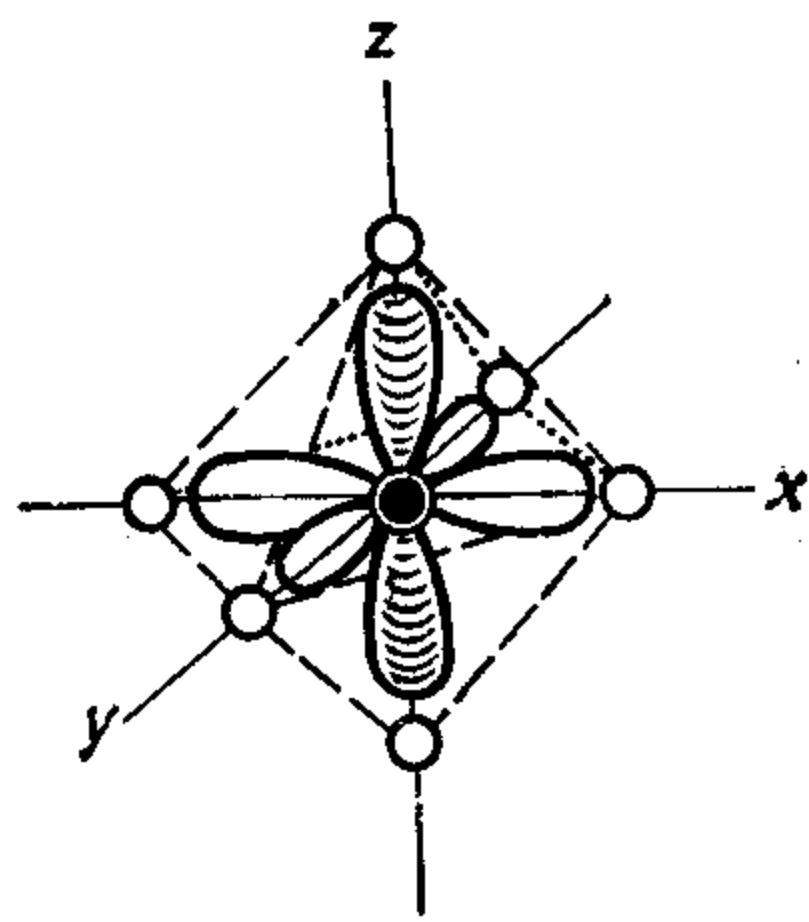
$$\langle \chi_{\mu}(1) | \mathcal{V}^o(r_1) | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (10.170)$$

где (в рассматриваемом случае) χ_{μ} и χ_{ν} — две атомные орбитали (например, d -орбитали), локализованные на ядре центрального иона переходного металла. Известно, что атомные орбитали можно представить в виде произведения радиальной части и угловой части, которой является присоединенная функция Лежандра. Оператор $\mathcal{V}^o(r_1)$ инвариантен ко всем операциям симметрии точечной группы G , которые преобразуют лиганды друг в друга. Кроме того, оказывается [81], что если использовать для выражения $\mathcal{V}^o(r_1)$ мультипольное разложение (10.167), то полиномы Лежандра $P_k(\cos \omega)$ можно представить в виде разложения произведения двух присоединенных полиномов Лежандра, где один сомножитель зависит лишь от угловых координат электрона, а другой — от угловых координат, относящихся к зарядовому распределению лигандов. Тогда подынтегральное выражение в матричном элементе (10.170), зависящее

от угловых координат, имеет вид произведения трех присоединенных полиномов Лежандра, и с учетом соотношений ортогональности между функциями такого типа бесконечный ряд разложения сводится к сумме, состоящей всего из нескольких членов. Вычисление матричных элементов облегчается также в результате применения правил отбора, полученных в разд. 6.5. Подробные сведения по этому вопросу читатель может найти в монографиях, посвященных теориям кристаллического поля и поля лигандов (см., например, [81]).

Выше было показано, что к интересным выводам о природе химической связи в комплексных соединениях можно прийти на

Рис. 10.3. Центральный ион (●) и лиганды (○) в октаэдрическом комплексе. На рисунке показаны $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбитали (последняя заштрихована).



основе качественного рассмотрения с учетом симметрии системы. Рассмотрим, например, ион с одним d -электроном, находящийся в октаэдрическом поле лигандов. Такая модель соответствует аква-комплексу трехзарядного титана. Для подобной системы (сокращенно обозначаемой d^1), в частности, оказывается, что ход решения одинаков независимо от того, используется ли приближение слабого или сильного поля. В разд. 6.6 мы пришли к выводу, что пять исходных вырожденных d -орбиталей в поле шести лигандов с октаэдрической симметрией (группа O) распадаются на два набора: к одному принадлежат d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, относящиеся к неприводимому представлению E (двукратно вырожденному), а ко второму — орбитали представления T_2 : d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} (трехкратное вырождение). Влияние кристаллического поля на d -орбитали обычно приводит к возрастанию их энергии; это явление вызывается монопольным вкладом ($k = 0$) разложения (10.167). Разумеется, также происходит расщепление орбиталей, которое зависит от симметрии расположения лигандов вокруг центрального иона. Результат расщепления d -орбиталей в октаэдрическом комплексе можно объяснить, если вспомнить геометрические свойства угловых частей d -орбиталей; на рис. 10.3 изображены две из этих орбиталей (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) для модели октаэдрического комплекса. Мы

выделяем эти две орбитали, потому что они направлены как раз к лигандам, так что в результате отталкивания между находящимися на них электронами и точечными зарядами (аппроксимируемыми лигандами) взаимодействие максимально. Это проявляется в повышении энергии орбиталей симметрии E . Однако, поскольку центр тяжести терма должен оставаться на прежнем месте, одновременно происходит снижение энергии орбиталей симметрии T_2 . Следует отметить, что монопольный вклад, обусловленный распределением зарядов лигандов, уже

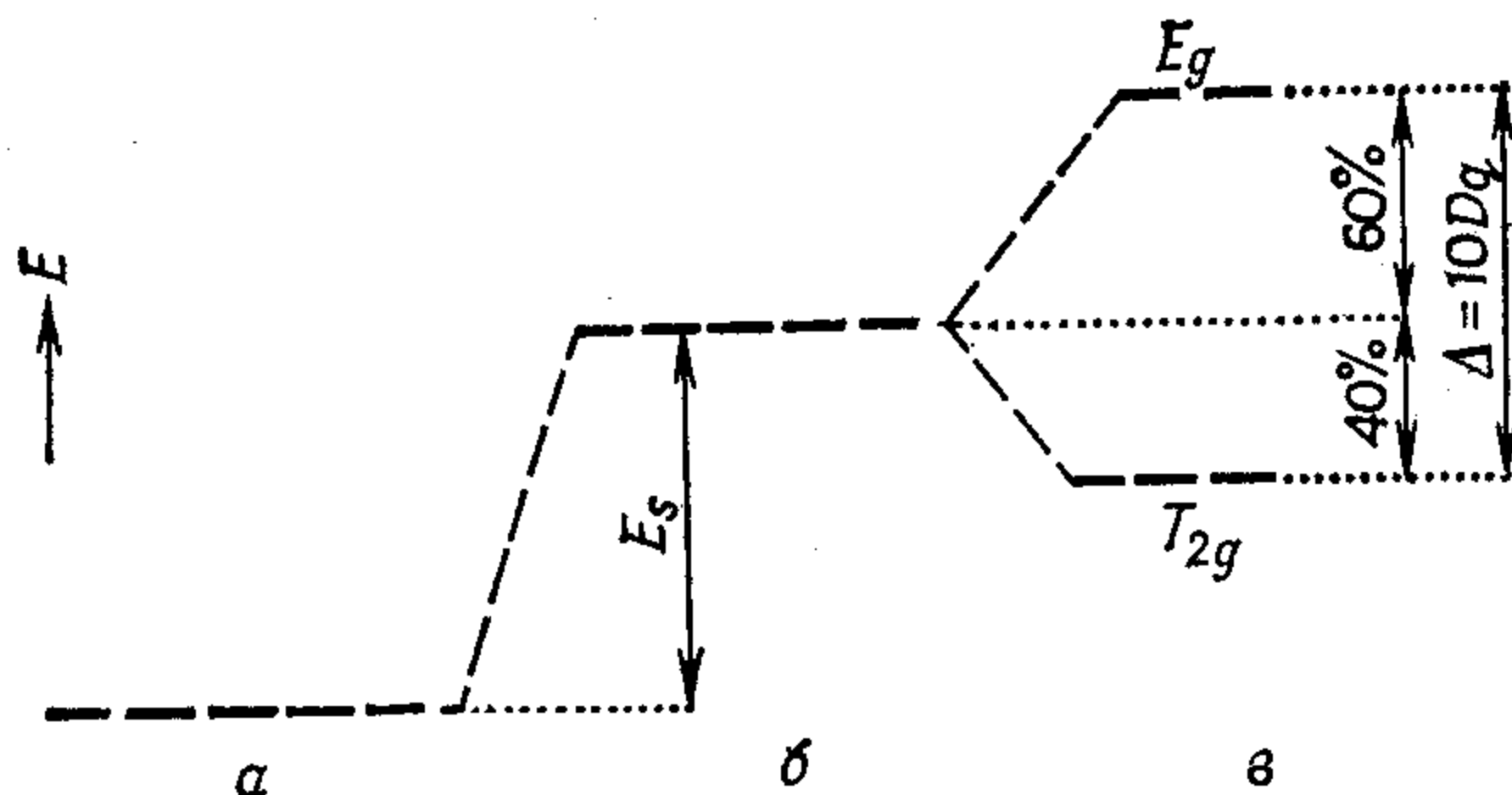


Рис. 10.4. Влияние кристаллического поля октаэдрической симметрии (б и в), образованного шестью лигандами, на пятикратно вырожденный уровень, отвечающий d -состояниям свободного атома (а).

учтен нами — он приводит к возрастанию энергии всех d -орбиталей на величину E_s (рис. 10.4). Второе явление, происходящее в кристаллическом поле, — снятие вырождения d -орбиталей — определяется только конкретной геометрией расположения лигандов, поэтому мы говорим о сохранении положения центра тяжести терма, которое связано с инвариантностью следа матрицы секулярного уравнения к унитарному преобразованию при действии возмущения на вырожденную систему [см. (4.130), (4.160)]. Результат действия возмущения графически изображен на рис. 10.4.

На рис. 10.5 показано влияние напряженности электростатического поля на расщепление между уровнями E и T_2 в системе d^1 ; этот график представляет собой самую простую из так называемых диаграмм Оргела, которые изображают непрерывный переход от атомных состояний к состояниям комплексного иона. Как видно из рис. 10.5, для спектроскопических применений важное значение имеет разность энергий, соответствующих новым термам. Эта разность $\Delta = E(E) - E(T_2)$ является для комплексов октаэдрического типа основным параметром, и ее принято обозначать Δ или $10Dq$. Если выразить энергии термов

комплексного иона по отношению к их центру тяжести, для энергии терма E получается величина $\frac{3}{5}\Delta$, а для энергии терма T_2 — величина $-\frac{2}{5}\Delta$. Переход между этими термами ($d-d$ -переход в комплексном ионе) запрещен правилами отбора атомной электронной спектроскопии, поскольку при этом идет речь о переходе между состояниями с одинаковой четностью. Однако под влиянием взаимодействия между электронным и ядерным движениями, возникающего при колебаниях ядер комплексного иона, этот переход может стать слабо разрешенным. Так объ-

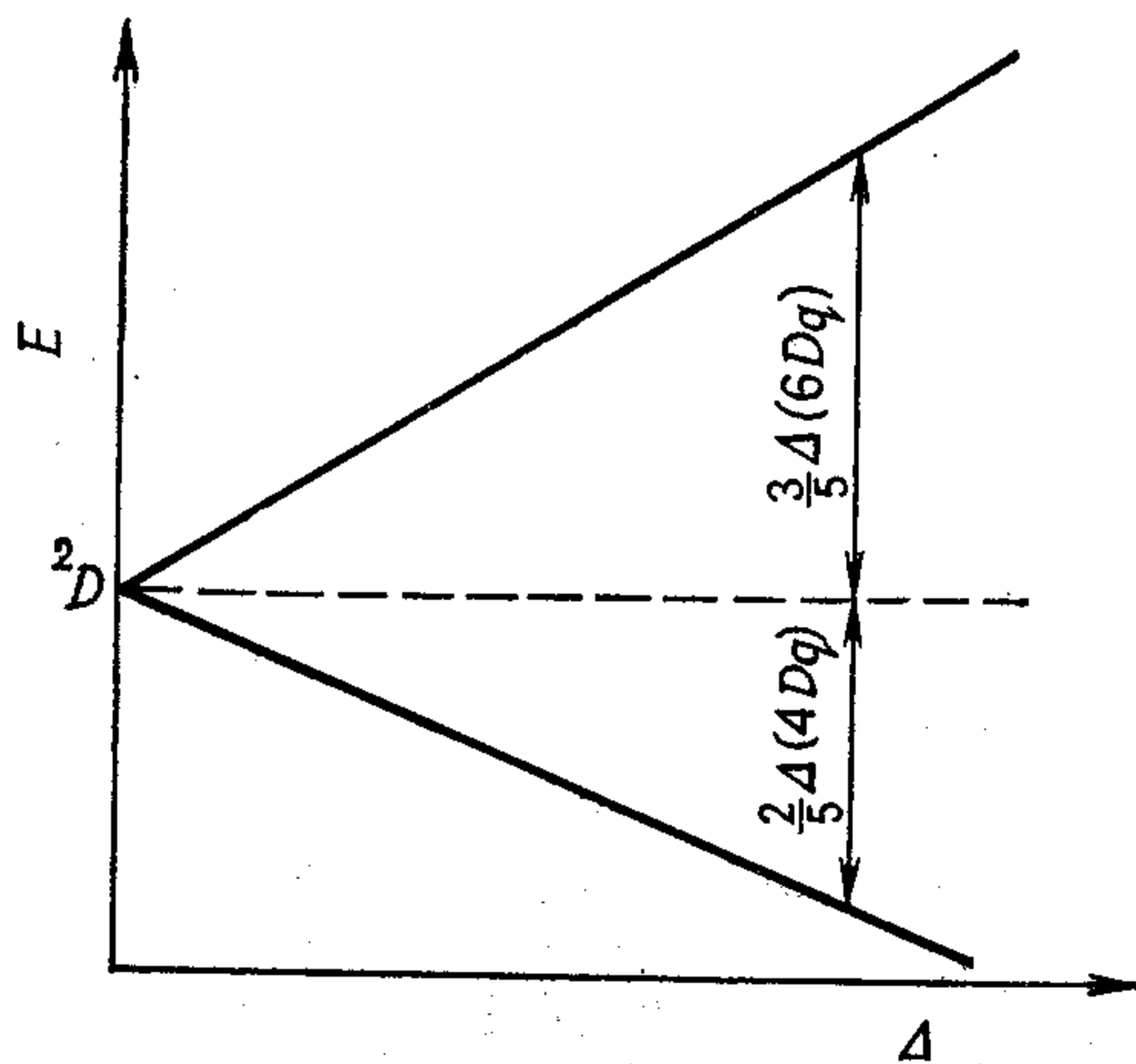


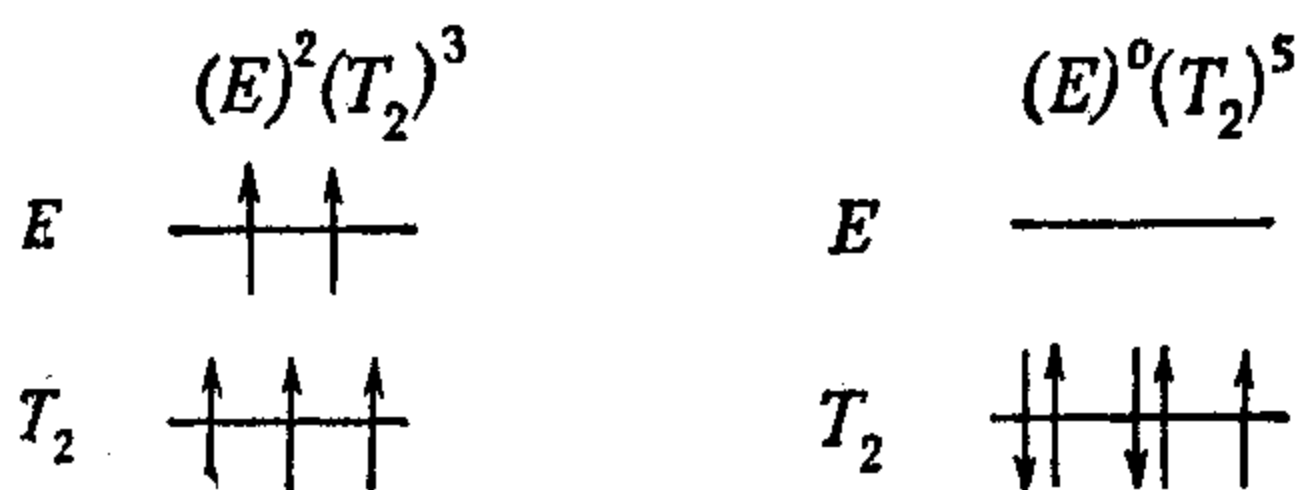
Рис. 10.5. Диаграмма энергетических уровней системы d^1 .

ясняется существование полосы поглощения с низкой интенсивностью в видимой области спектра у иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Несколько сложнее обстоит дело в многоэлектронных системах, где необходимо различать приближения слабого и сильного поля. Так, например, если для системы d^2 , отвечающей иону Ni^{2+} , используется приближение слабого кристаллического поля, то в качестве невозмущенных функций для применения метода возмущений выбираются функции термов свободного иона Ni^{2+} , т. е. функции, соответствующие состояниям 1S , 3P , 1D , 3F и 1G .

Подход, основанный на применении приближения сильного кристаллического поля, позволяет очень наглядно интерпретировать состояния комплексного иона, поскольку диаграмму, изображенную на рис. 10.5, удастся использовать и для многоэлектронной системы. В таком случае при качественном рассмотрении следует применять еще *правило Гунда о максимальной мультиплетности* основного состояния атомных систем. Это правило выражает эмпирически установленную закономерность, подтвержденную также теоретически: многоэлектронная система

в основном состоянии должна обладать максимальным числом электронов с параллельными спинами. Такое требование приводит к максимальному числу отличных от нуля обменных интегралов, учитывающих определенную часть взаимодействия между электронами, а эти интегралы входят в полную энергию системы с отрицательным знаком [см. (5.62)] и, следовательно, снижают полную энергию. Поэтому в приближении сильного кристаллического поля основное состояние системы d^2 в октаэдрическом комплексе должно отвечать триплетному состоянию электронной конфигурации $(T_2)^2$, а основное состояние системы d^3 — квартету конфигурации $(T_2)^3$. Однако для конфигураций d^k , где k принимает значения 4, 5, 6, 7, не существует однозначного решения. Если при этом величина Δ («сила» кристаллического поля) мала, правило Гунда применяется ко всей d -оболочке, что отвечает тенденции иона к приобретению максимальной мультиплетности. В таком случае комплексный ион оказывается в таком же спиновом состоянии, как и свободный ион. Если же Δ велика, электроны накапливаются на энергетически более выгодном уровне T_2 , что сопровождается выигрышем «орбитальной энергии», но потерей обменной энергии и, следовательно, при переходе от свободного иона к иону, связанному в комплексе, приводит к изменению мультиплетности. Например, ион Fe^{3+} , отвечающий конфигурации d^5 в соответствии с указанной моделью, в комплексных соединениях может существовать в двух электронных конфигурациях:



Эти конфигурации удастся отличить друг от друга путем измерения магнитных свойств. Первый случай отвечает по номенклатуре Полинга ионным (*высокоспиновым*) комплексам, а второй, при котором происходит изменение мультиплетности в результате образования комплекса, — ковалентным (*низкоспиновым*) комплексам.

10.6.3. Теория поля лигандов

Как было показано в предыдущем разделе, теория кристаллического поля объясняет электронное строение комплексных соединений на основе модели, в которой лиганды оказывают электростатическое воздействие на электроны центрального

иона. Такая точка зрения не допускает переноса заряда между лигандами и центральным атомом, что противоречит ряду экспериментальных результатов, полученных методами дифракции нейтронов, электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса. Кроме того, недостатком теории кристаллического поля является то, что она не позволяет правильно понять причину изменения относительной устойчивости комплексов при изменении лигандного окружения, а также описывать двойные связи между лигандами и центральным ионом, которые часто способствуют повышению устойчивости комплексов.

Таким образом, прежде всего появилось требование о возможности учета переноса заряда между лигандами и центральным ионом, которому удовлетворяют различные методы теории молекулярных орбиталей. По существу, особым вариантом этих методов, приспособленным к рассмотрению свойств комплексных соединений, и является теория поля лигандов, которая исходит из основных предположений теории молекулярных орбиталей, а в предельном случае, когда перенос заряда отсутствует, сводится к электростатической модели. Общая формулировка проблемы приводится, например, в работе Джаррета [82].

В рамках теории МО, которая явно учитывает орбитальное строение лигандов, одноэлектронные орбитали комплексного иона можно записать в виде

$$\varphi = \sum_{\mu} a_{\mu} \chi_{\mu} + \sum_{\lambda} b_{\lambda} \chi_{\lambda}, \quad (10.171)$$

где индексом μ обозначены орбитали, локализованные на центральном ионе, а индексом λ — орбитали, локализованные на лигандах; a_{μ} и b_{λ} — соответствующие коэффициенты разложения. Использование неэмпирического подхода и в данном случае ведет к трудностям при расчетах, связанным с наличием многоцентровых интегралов и необходимостью решения секулярных уравнений высоких порядков. Поэтому в данной области тоже появились разнообразные полуэмпирические методы, подобные рассматривавшимся в разд. 10.2 (с учетом всех валентных электронов). Выражение для вычисления недиагональных элементов в методе РМХ (см. метод 5 в табл. 10.2) существовало уже за десять лет до того, как его впервые использовали при расчете [83] электронного строения комплексного иона MnO_4^- .

В заключение стоит упомянуть о новом подходе к изучению электронного строения неорганических комплексов, основанном на использовании предложенного Слейтером выражения для обменной энергии (условно обозначаемого X_{α}) и реализованном Джонсоном [84] и сотрудниками в рамках модели рассеянных волн (РВ) теории ССП (метод обозначается сокращенно

ССП X_{α} -РВ). Этот подход не связан с необходимостью вычисления многоцентровых интегралов, и результаты его применения к нескольким молекулам и ионам (например, к иону SO_4^{2-}) довольно успешны.

Список литературы

1. Nesbet R. K., J. Chem. Phys., 36, 1518 (1962).
2. Del Bene J., Jaffé H. H., J. Chem. Phys., 48, 1807, 4050 (1968).
3. Dewar M. J. S., Klopman G., J. Amer. Chem. Soc., 89, 3089 (1967).
4. Klopman G., J. Amer. Chem. Soc., 87, 3300 (1965).
5. Pople J. A., Santry D. P., Segal G. A., J. Chem. Phys., 43, S129 (1965); Pople J. A., Segal G. A., J. Chem. Phys., 43, S136 (1965); 44, 3289 (1966).
6. Katagiri S., Sandorfy C., Theor. Chim. Acta, 4, 202 (1966).
7. Jungen M., Labhart H., Theor. Chim. Acta, 9, 345, 366 (1968).
8. Hoffmann R., J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963); 40, 2480 (1964).
9. Sandorfy C., Can. J. Chem., 33, 1337 (1955).
10. Brown R. D., J. Chem. Soc., 1953, 2615.
11. Del Re G., J. Chem. Soc., 1958, 4031.
12. Craig D. P., Proc. Roy. Soc. (London), A200, 474 (1950).
13. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953).
14. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
15. Pople J. A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953); Brickstock A., Pople J. A., Trans. Faraday Soc., 50, 901 (1954).
16. Wheland G. W., Mann D. E., J. Chem. Phys., 17, 264 (1949); Coulson C. A., Golebiewski A., Proc. Phys. Soc. (London), 78, 1310 (1961); Janssen M. J., Sandström J., Tetrahedron, 20, 2339 (1964).
17. Hückel E., Z. Phys., 70, 204 (1931); 76, 628 (1932).
18. Coulson C. A., Proc. Phys. Soc. (London), A65, 933 (1952); Longuet-Higgins H. C., Sowden R. G., J. Chem. Soc., 1952, 1404.
19. Ishitani A., Nagakura S., Theor. Chim. Acta, 4, 236 (1966); Zahradnik R., Čarský P., J. Phys. Chem., 74, 1235, 1240 (1970).
20. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
21. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A., Proc. Phys. Soc. (London), A68, 591 (1955).
22. McLachlan A. D., Mol. Phys., 3, 233 (1960).
23. Brown R. D., Heffernan M. L., Trans. Faraday Soc., 54, 757 (1958).
24. Hochmann P., Disertace, Ústav fyz. chem. ČSAV, Praha, 1967.
25. Zahradnik R., Kröhn A., Panciř J., Šnobl D., Collect. Czech. Chem. Commun., 34, 2553 (1969).
26. Pople J. A., dans Aspects de la chimie quantique contemporaine, Editions du CNRS, Paris, 1971, p. 17.
27. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A., J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967).
28. Baird N. C., Dewar M. J. C., J. Chem. Phys., 50, 1262 (1969).
29. Dewar M. J. S., Haselbach E., J. Amer. Chem. Soc., 92, 590 (1970).
30. Fisher H., Kollmar H., Theor. Chim. Acta, 13, 213 (1969); Sichel J. M., Whitehead M. A., Theor. Chim. Acta, 7, 32, (1967); Sichel J. M., Whitehead M. A., Theor. Chim. Acta, 11, 220 (1968); Klopman G., Polák R., Theor. Chim. Acta, 22, 130 (1971); Klopman G., Polák R., Theor. Chim. Acta, 25, 223 (1972).
31. Goepfert-Mayer M., Sklar A. L., J. Chem. Phys., 6, 645 (1938).
32. Klopman G., O'Leary B., Fortschr. Chem. Forsch., 15, 445 (1970).
33. Klopman G., J. Amer. Chem. Soc., 86, 4550 (1964); 87, 3300 (1965).

34. Cook D. B., Hollis P. C., McWeeny R., *Mol. Phys.*, **13**, 553 (1967).
35. Kaufman J. J., *J. Chem. Phys.*, **43**, S152 (1965).
36. Pohl H. A., Rein R., Appel K., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3385 (1964).
37. Skancke P. N., *Ark. Fysik*, **29**, 573 (1965); **30**, 449 (1965).
38. Zahradník R., Čársky P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 1876 (1973).
39. Dixon R. N., *Mol. Phys.*, **12**, 83 (1967).
40. Sandorfy C., Daudel R., *Compt. rend.*, **238**, 93 (1954).
41. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 1197 (1960); **34**, 442 (1961).
42. Sandorfy C., *Can. J. Chem.* **33**, 1337 (1955).
43. Pople J. A., Santry D. P., *Mol. Phys.*, **7**, 269 (1964).
44. Klopman G., *Tetrahedron*, **19** (suppl. 2), 111 (1963).
45. McWeeny R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A223**, 306 (1954); *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960).
46. Lykos P. G., Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1166 (1956); **25**, 1301 (1956).
47. Pariser R., *J. Chem. Phys.*, **21**, 568 (1953).
48. Mataga N., Nishimoto K., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **13**, 140 (1957).
49. Ruedenberg K., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1861 (1961).
50. Fischer-Hjalmars I., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1962 (1965).
51. Panciř J., Matoušek I., Zahradník R., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3039 (1973).
52. Hosoya H., Nagakura S., *Theor. Chim. Acta*, **8**, 319 (1967).
53. Nakajima T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 83 (1965).
54. Longuet-Higgins H. C., Salem L., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A257**, 445 (1960).
55. Kon H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **28**, 275 (1955).
56. Flurry R. L., Jr., Stout E. W., Bell J. J., *Theor. Chim. Acta*, **8**, 203 (1967).
57. Straub P. A., Meuche D., Heilbronner E., *Helv. Chim. Acta*, **49**, 517 (1966).
58. Linderberg J., *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 39 (1967).
59. Flurry R. L., Jr., Bell J. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 525 (1967).
60. Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1499 (1952).
61. Ohno K., Notes on M. O. Calculations of π -electron systems, Quantum Chemical Group, Uppsala, 1962.
62. Panciř J., Matoušek I., Zahradník R., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3039 (1973).
63. Parr R. G., *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York, 1964.
64. Zahradník R., *Chemická konstituce*, SPN, Praha, 1972.
65. Zahradník R., Čársky P., *Organic Quantum Chemistry Problems*, Plenum Press, New York, 1973.
66. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A191**, 39 (1947); **A192**, 16 (1947); **A193**, 447 (1948); **A195**, 188 (1948).
67. Bayliss N. S., *Quart. Rev.*, **6**, 319 (1952).
68. Platt J. R., in *Encyclopedia of Physics (Handbuch der Physik)*, Flügge S. (Ed.), t. 37/2, Springer, Berlin, 1961, pp. 173—281.
69. Kuhn H., Přednášky konané na Letní škole kvantové chemie v Kostnici, zaří 1963 (лекции для летней школы по квантовой химии, сентябрь 1963).
70. *Free-Electron Theory of Conjugated Molecules (A Source Book)*, Wiley, New York 1964 (публикация работ чикагской группы Дж. Р. Платта за 1949—1961 гг.).
71. Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
72. Vlček A. A., *Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin*, Academia, Praha, 1966.
73. Ордел Л., Введение в химию переходных металлов, «Мир», М., 1964.
74. Бальхаузен Ч., Введение в теорию поля лигандов, «Мир», М., 1964.
75. Phillips L. F., *Basic Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1965, ch. 6.

76. *Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G.*, Some Aspects of Crystal Field Theory, Harper and Row, New York, 1965.
77. *Sutton D.*, Electronic Spectra of Transition Metal Complexes, McGraw-Hill, London, 1968.
78. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, под ред. Г. Хилла, П. Дэя, «Мир», М., 1970.
79. *Manch W., Fernelius W. C.*, J. Chem. Educ., 38, 192 (1961).
80. *Bethe H.*, Ann. Physik, 3, 133 (1929).
81. *Griffith J. S.*, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, 1961.
82. *Jarrett H. S.*, J. Chem. Phys., 31, 1579 (1959).
83. *Wolfsberg M., Helmholz L.*, J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).
84. *Johnson K. H.*, Advan. Quantum Chem., 7, 143 (1973).

II. Использование решений уравнения Шрёдингера

11.1. Величины, связанные с энергией молекулярной системы: полная электронная энергия, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергии возбуждения [1]

В методах, где явно не учитывается межэлектронное отталкивание (МОХ или РМХ), соотношения между такими величинами весьма просты. Чтобы проиллюстрировать эти соотношения, целесообразно выбрать систему, для описания которой достаточно шести молекулярных орбиталей ($\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$) с энергиями E_1, E_2, \dots, E_6 соответственно (рис. 11.1). В таком случае для полной энергии системы имеем [см. (10.115)]

$$W = \sum_i n_i E_i, \quad (11.1)$$

где n_i — числа заполнения i -х МО (которые могут принимать значения 0, 1 или 2), а E_i — орбитальные энергии i -х МО, для которых выполняется следующее соотношение:

$$E_i = \alpha + k_i \beta, \quad (11.2)$$

где кулоновский (α) и резонансный (β) интегралы выражаются в обычных единицах энергии. Это не означает, что необходимо вычислять соответствующие интегралы; вместо этого им приписываются такие численные значения, чтобы теоретические величины, в которые входят эти интегралы, хорошо соответствовали различным экспериментальным характеристикам для соединений всевозможных классов. Впрочем, при использовании метода МОХ энергетические характеристики вещества, как правило, выражают через параметры α и β . При сопоставлении теоретических (полученных методом МОХ) и экспериментальных данных обнаруживается неприятный факт — в зависимости от характера экспериментальных данных приходится приписывать стандартному резонансному интегралу (резонансному интегралу между $2p_z$ -орбиталями соседних атомов углерода) значения от 20 до 200 кДж/моль вместо ожидаемого постоянного значения. Из этого следует, что неразумно использовать, как это делают некоторые исследователи, численное значение β , соответствующее какой-либо одной характеристике вещества или определенной совокупности веществ, для вычисления других характеристик или при рассмотрении соединений других классов.

В методах рассматриваемого типа вычисление электронной энергии (π или $\sigma + \pi$) не составляет труда; она определяется суммой энергий заполненных электронами МО [см. (11.1)], эту энергию можно выразить через электронную плотность и порядки связей, а также через кулоновские и резонансные интегралы. Соответствующее выражение в рамках метода МОХ уже было приведено выше [см. (10.116)].

Для несопряженных органических соединений удается со сравнительно высокой точностью рассчитать теплоты образования* в рамках схемы аддитивных вкладов. В отличие от этого для несопряженных (чаще всего плоских) соединений наблюдается значительное различие между экспериментальными

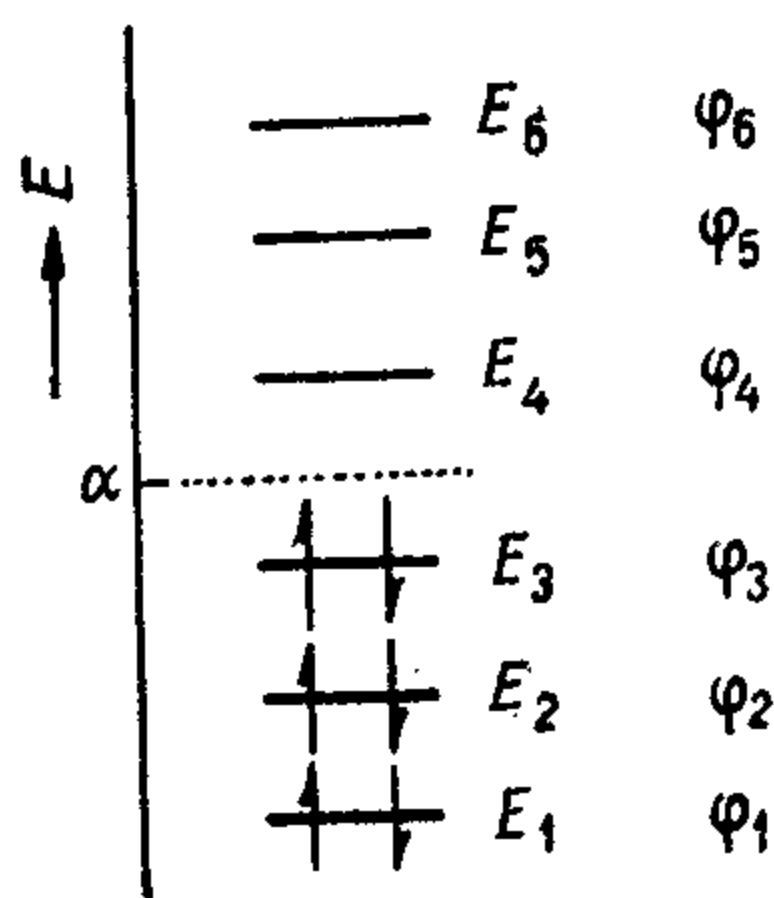


Рис. 11.1. Молекулярные орбитали φ_i и соответствующие им энергии E_i (см. текст).

и вычисленными таким способом значениями энергии. Эта разность называется энергией резонанса. Теоретически подобную величину, называемую энергией делокализации (E_D), определяют как разность между π -электронной энергией системы (W), энергию делокализации которой мы отыскиваем, и π -электронной энергией наиболее выгодной в энергетическом отношении кекулевской структуры (W_K), таким образом (см. разд. 10.5 и 15.2),

$$E_D = W - W_K. \quad (11.3)$$

Потенциалом ионизации (I) называют энергию, которую необходимо сообщить системе, чтобы один из ее электронов оказался переведенным в точку с нулевым потенциалом. Энергию же, которая высвобождается, когда к системе присоединяется один электрон, называют *сродством к электрону* (A). Среди таких величин важнейшими являются те, которые связаны с высшей занятой и низшей незанятой МО (первый потенциал ионизации и первое сродство к электрону). На рис. 11.2 изображены

*) Теплота, выделяющаяся при образовании 1 моля вещества из элементов, причем исходные вещества и продукты предполагаются находящимися в стандартном состоянии. Косвенно эту величину можно определить из теплоты сгорания или теплоты гидрогенизации (см. ниже).

изменения заселенностей МО для двух указанных процессов (б, в) и для электронного возбуждения с минимальными затратами энергии [так называемое возбуждение $N \rightarrow V_1$, где N и V — обозначения, происходящие от английских слов *normal* (нормальный) и *valence* (валентный)]. По разности энергий возникающих при этом состояний и энергии молекулы в исходном состоянии можно легко определить очень важные теоретические характеристики (см. рис. 11.2):

$$I = W_б - W_a = -E_3, \quad (11.4)$$

$$A = W_в - W_a = E_4, \quad (11.5)$$

$$E(N \rightarrow V_1) = W_r - W_a = E_4 - E_3. \quad (11.6)$$

Таким образом, i -й потенциал ионизации (i -е сродство к электрону) равен орбитальной энергии i -й МО (в случае потенциала ионизации — с противоположным знаком). На рис. 11.3 сопоставлены первые потенциалы ионизации и вычисленные методом МОХ энергии высших занятых МО в рядах сопряженных углеводородов (табл. 11.1). Не следует удивляться тому, что данные для углеводородов со значительным альтернированием связей (полиены) выделяются среди данных для других углеводородов, поскольку в этих системах не выполняется одно из предположений метода МОХ (о равенстве всех резонансных интегралов).

Таблица 11.1

Теоретические и экспериментальные значения первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул сопряженных углеводородов (эВ)

Углеводород	k_1 , в единицах β	I^a	A^b
Этилен	1,000	10,52	—
Бутадиен-1,3	0,618	9,07	—
Гексатриен-1,3,5	0,445	8,23	—
Октатетраен-1,3,5,7	0,347	7,80	—
Бензол	1,000	9,24	—
Нафталин	0,618	8,14	0,148
Антрацен	0,414	7,42	0,556
Тетрацен	0,295	6,94	—
Фенантрен	0,605	8,07	0,307
Бенз-[α]-антрацен	0,452	7,52	0,630
Пирен	0,445	7,70	0,591
Хризен	0,520	7,82	0,397
Дифенил	0,705	8,27	—

^a Потенциалы ионизации определены по данным фотоионизационных измерений и электронной спектроскопии (из разных источников).

^b По данным [27].

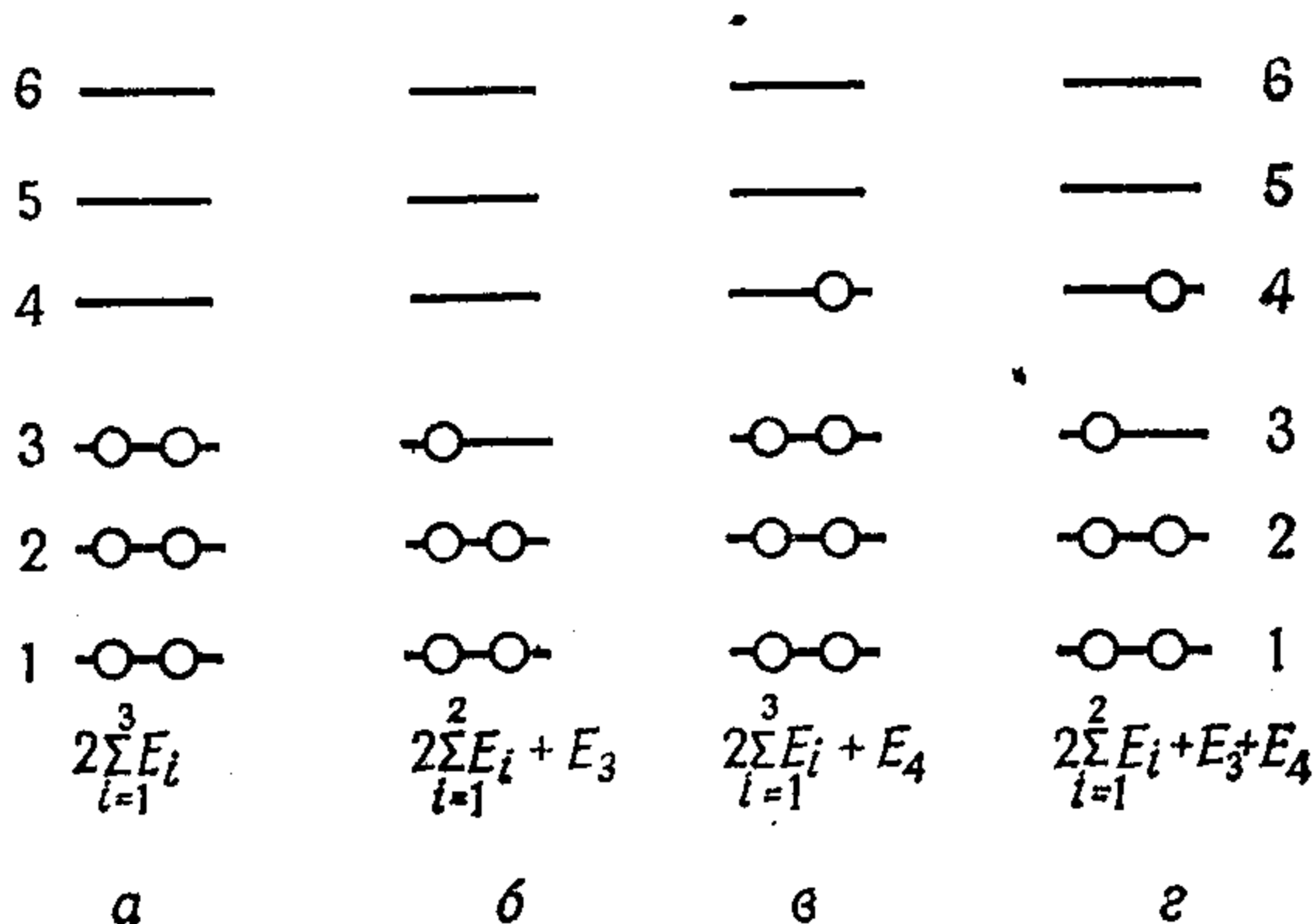


Рис. 11.2. *a* — основное состояние обсуждаемой в тексте системы; *б* — ее состояние после ионизации (катион-радикал), *в* — состояние этой же системы после присоединения электрона (анион-радикал); *г* — состояние рассматриваемой системы после возбуждения с минимальной энергией. Для каждого случая указана электронная энергия.

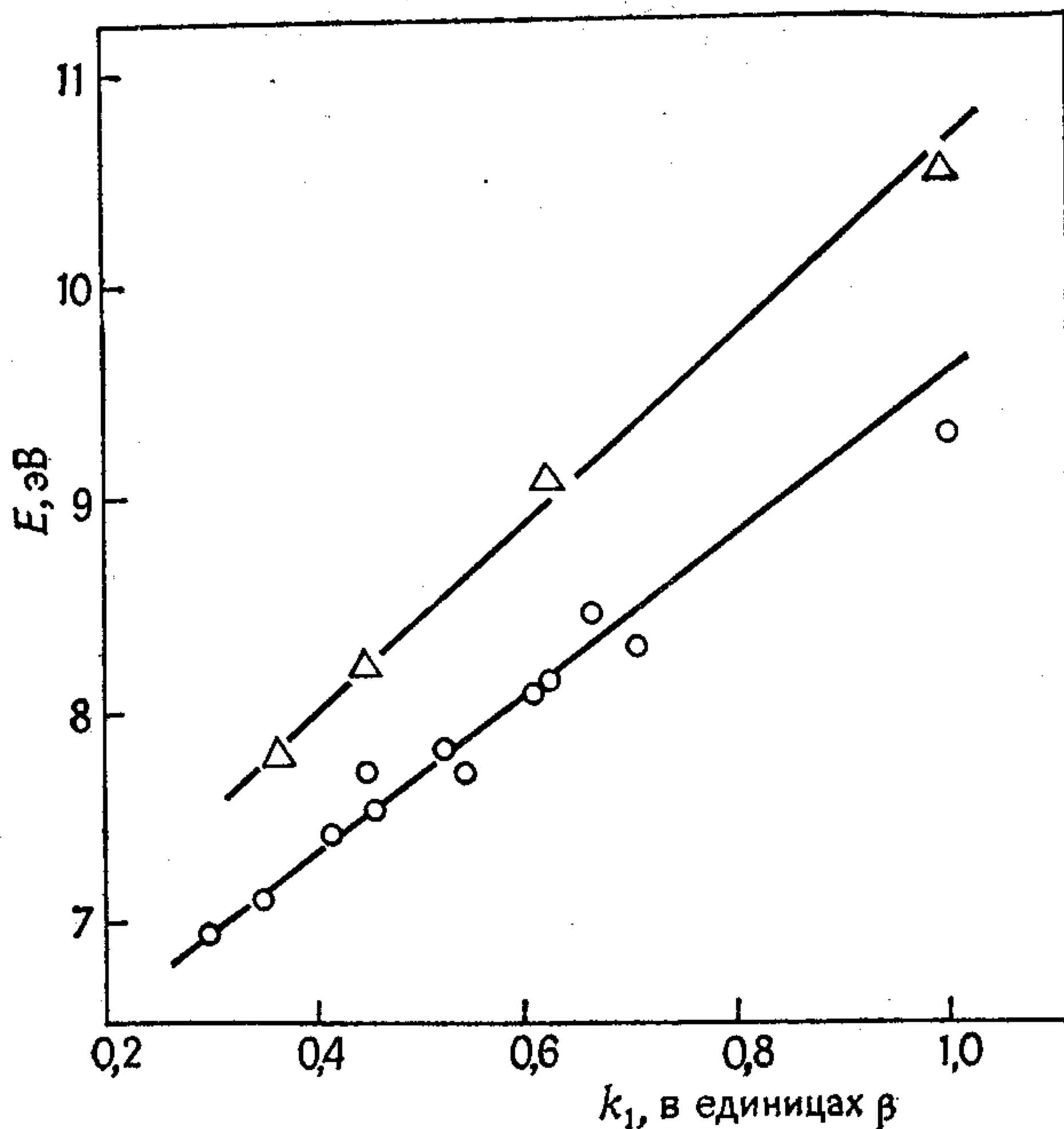


Рис. 11.3. Корреляция между адиабатическими потенциалами ионизации и вычисленными методом МОХ энергиями высшей заполненной молекулярной π -орбитали для полиенов (Δ) и бензоидных углеводородов (\circ).

Если при их расчетах использовать различные значения β в соответствии с длинами связей С—С, удастся получить вполне удовлетворительные результаты.

В тех методах, где явно учитывается межэлектронное отталкивание (например, в приближении Попла метода ССП Рутана или в методе ППДП), соотношения между рассматриваемыми в этом разделе величинами оказываются более сложными. В выражение для полной электронной энергии входят не только орбитальные энергии ϵ_i , но и члены, связанные с отталкиванием электронов [см. (10.31)]. Кулоновский и обменный электронные интегралы, через которые выражаются эти члены, определяются следующим образом [см. (5.59в), (5.59г)]:

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (11.7)$$

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (11.8)$$

В табл. 11.2 приведены выражения для различных энергетических характеристик. Особый интерес вызывает выражение для энергии ионизации (и, разумеется, для сродства к электрону),

Таблица 11.2

Энергетические характеристики системы с замкнутой электронной оболочкой в теории МО

Характеристика	Методы	
	полуэмпирические ^а	эмпирические
Потенциал ионизации (удаление электрона с <i>i</i> -й МО)	ϵ_i	E_i
Энергия возбуждения (переход электрона с <i>i</i> -й МО на <i>j</i> -ю МО)		
$S \rightarrow S'$	$\left. \begin{aligned} \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} + 2K_{ij} \\ \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} \end{aligned} \right\}$	$E_j - E_i$
$S \rightarrow T$		
Полная электронная энергия	$2 \sum_i \epsilon_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$	$2 \sum_i E_i$

^а Интегралы J_{ij} и K_{ij} определены согласно равенствам (11.7) и (11.8)

поскольку формально оно имеет такой же вид, как и соответствующее выражение в простых методах МО, не учитывающих в явном виде межэлектронного отталкивания. Этот результат является следствием предположения, которое составляет содержание теоремы Купманса; согласно этой теореме, найденные по

методу ССП орбитальные энергии ϵ_i молекулярной системы можно использовать также для расчета полной энергии иона, образующегося из нее в результате удаления или присоединения электрона. При этом пренебрегают изменением геометрии, которым, как правило, сопровождается ионизация, а также тем, что возникающая система (в отличие от исходной) имеет незамкнутую электронную оболочку. Безусловно, эти приближения являются очень грубыми, что и привело к появлению в литературе критики в отношении теоремы Купманса. Правильный подход требует вычисления энергии ССП для исходной молекулярной системы с замкнутой оболочкой и энергии ССП для образующегося из нее ион-радикала с незамкнутой электронной оболочкой; в обоих случаях необходимо учитывать геометрию системы. Тем не менее численные значения потенциалов ионизации, найденные в рамках двух указанных подходов для молекул с жесткой структурой (например, для сопряженных углеводородов), мало отличаются друг от друга, что оправдывает использование теоремы Купманса для таких систем. Однако для малых молекул различие в результатах достигает 1 эВ. Впрочем, нельзя забывать, что теорема Купманса приводит для радикалов к очень сложным выражениям, указанным в табл. 11.2. Из этой таблицы можно получить много интересных сведений, в частности о том, что ионизация с произвольного уровня, занятого двумя электронами, приводит к двум разным значениям потенциала ионизации (в соответствии с мультиплетностью системы после ионизации). Следует, однако, предостеречь от механического перенесения выражений, относящихся к системам с замкнутой оболочкой, на системы с незамкнутой оболочкой, правильные выражения для которых приведены в табл. 11.3.

При расчетах в рамках многочастичных методов (например, методом конфигурационного взаимодействия) при теоретической интерпретации электронного возбуждения отыскивается разность энергий для двух состояний исследуемой молекулы (состояния, предшествующего возбуждению, и результирующего состояния); при интерпретации процессов ионизации необходимо найти разность энергий для двух электронных систем, отличающихся числом электронов, которое отдала или приобрела исходная система (см. разд. 5.4 и 5.5).

Целесообразно упомянуть здесь о возможностях экспериментального определения потенциалов ионизации. Уже несколько десятилетий для этого используются три метода — электронный удар, фотоионизация и оптическая спектроскопия. Ни один из этих методов не отличается простотой, и поэтому до недавнего времени число установленных потенциалов ионизации оставалось небольшим. Однако несколько лет назад был предложен физический метод, который позволяет сравнительно просто опре-

Таблица 11.3

**Энергетические характеристики системы с незамкнутой
электронной оболочкой в теории МО^а**

Характеристика	Метод ССП в варианте Лонге-Хиггинса и Попла
Потенциал ионизации	
удаление электрона с однократно занятой m -й МО	$\varepsilon_m - 1/2 J_{mm}$
удаление электрона с двукратно занятой i -й МО	
а) с образованием синглетного состояния	$\varepsilon_i - 3/2 K_{im}$
б) с образованием триплетного состояния	$\varepsilon_i + 1/2 K_{im}$
Сродство к электрону (присоединение электрона на m -ю МО)	$\varepsilon_m + 1/2 J_{mm}$
Энергия возбуждения	
а) при переходе электрона с двукратно занятой на однократно занятую МО ($i \rightarrow m$) ^б	$\varepsilon_m - \varepsilon_i + 1/2 (K_{im} + J_{mm} - 2J_{im})$
б) при переходе электрона с однократно занятой на незанятую МО ($m \rightarrow r$) ^в	$\varepsilon_r - \varepsilon_m + 1/2 (K_{mr} + J_{mm} - 2J_{mr})$
Полная электронная энергия	$\sum_{\mu} \sum_{\nu} 1/2 P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}^c) - 1/4 J_{mm}$

^а Интегралы J_{ij} и K_{ij} определены согласно равенствам (11.7) и (11.8); m — однократно занятая МО в исходной системе.

^б Возбуждение такого типа принято обозначать А.

^в Возбуждения типа В.

делять в одном эксперименте не только первый, но и ряд высших потенциалов ионизации! Речь идет о фотоионизационной спектроскопии (или так называемой фотоэлектронной спектроскопии, ФЭС) [2]. Исследуемые молекулы, находящиеся в газовой фазе, ионизируются фотонами с определенной энергией (для этого обычно используют фотоны с энергией 21, 21 эВ, излучаемые гелиевой разрядной трубкой) и экспериментально определяется кинетическая энергия электронов, высвобождающихся из исследуемых молекул. Схематическая запись фотоэлектронного спектра приведена на рис. 11.4. Максимумы полос спектра непосредственно указывают отдельные потенциалы ионизации. Из воспроизводимого на рис. 11.5 спектра окиси углерода видно, что на самом деле ситуация оказывается более сложной:

отдельные полосы имеют тонкую структуру. Это объясняется тем, что при ионизации молекулы возбуждаются в различные колебательные состояния. На рис. 11.6 изображен такой процесс для двухатомной молекулы (аналогично и в случае многоатомных молекул).

Можно считать, что при ионизации молекула находится в основном колебательном состоянии, однако следует учитывать возможность переходов в различные колебательные состояния

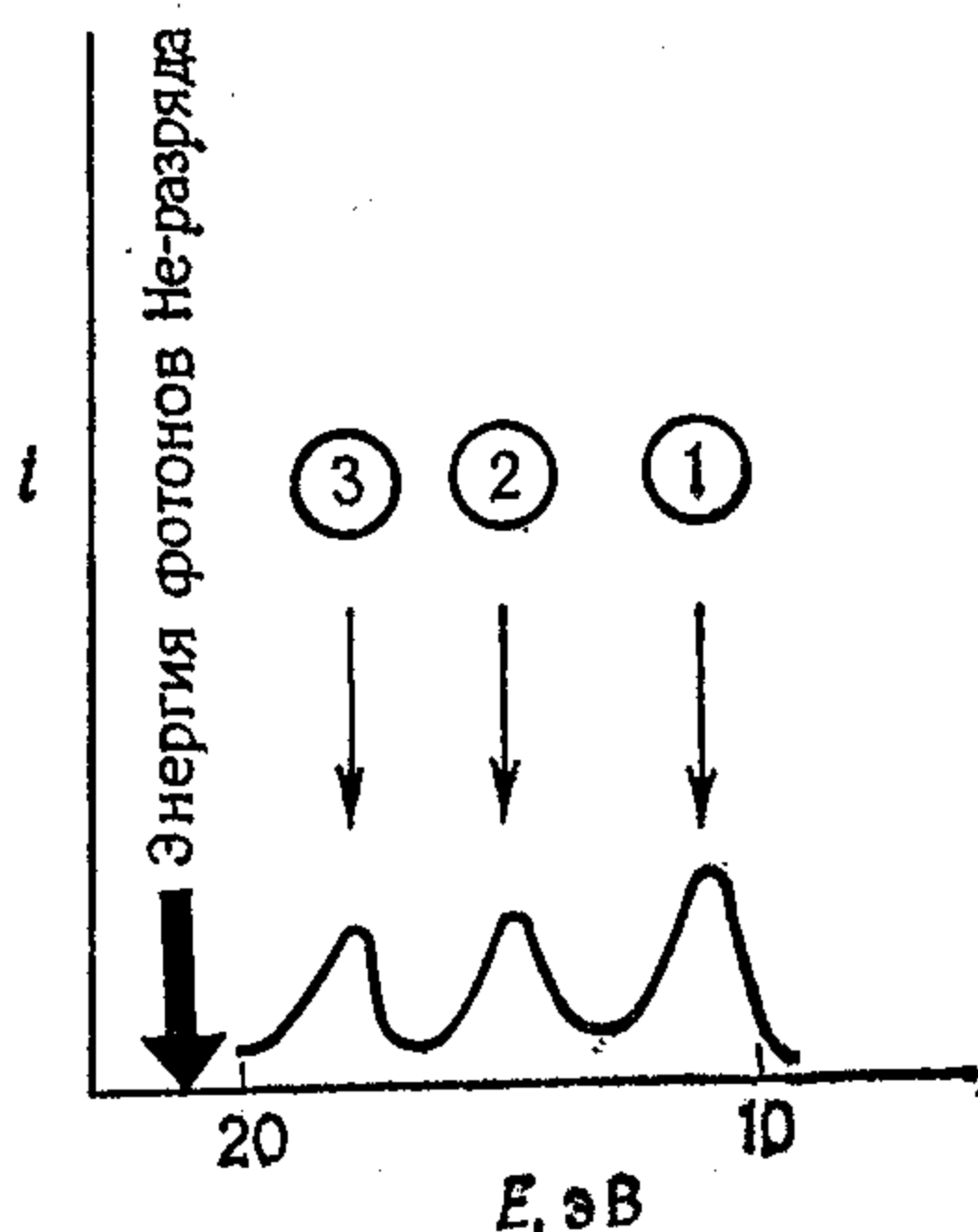


Рис. 11.4. Схематическое изображение фотоэлектронного спектра.

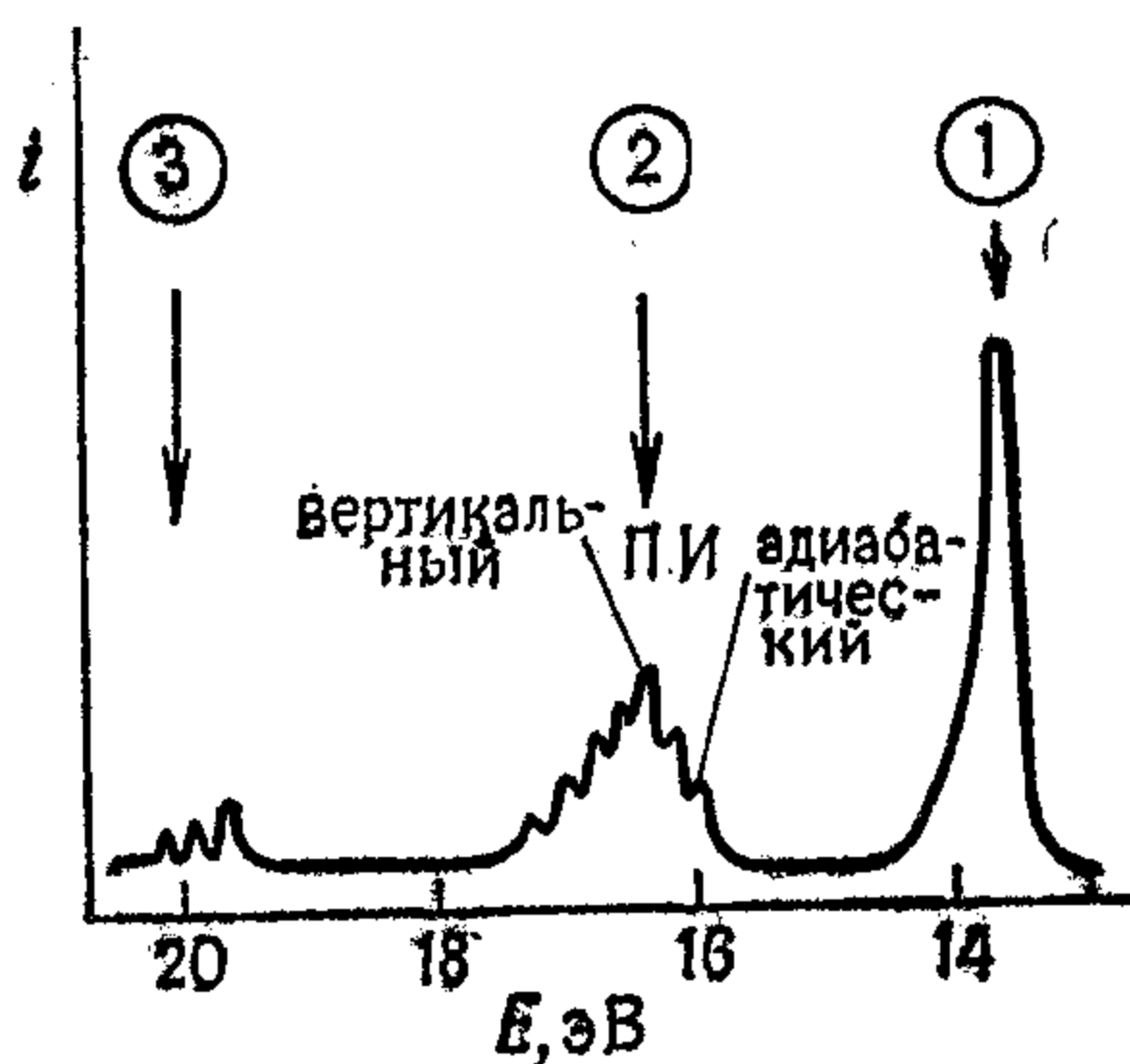


Рис. 11.5. Реальный фотоэлектронный спектр; полосы 2 и 3 имеют колебательную структуру.

образующегося молекулярного иона. На рис. 11.6 изображены два важнейших типа переходов: *вертикальный переход* и *адиабатический переход*. Для первого из них характерно, что он не сопровождается изменением межъядерных расстояний; такой переход называется переходом в приближении *Франка — Кондона* и отличается наибольшей интенсивностью (см. полосу 2 на рис. 11.5). Переход второго типа происходит в основное колебательное состояние молекулярного иона. Очевидно, такой переход требует минимальной энергии (0—0-переход).

Следует отметить, что первые потенциалы ионизации, измеренные методом электронного удара, всегда на несколько десятых электронвольта выше значений, полученных методом фото-ионизации. Вероятно, это различие обусловлено тем, что при использовании первого метода устанавливаются вертикальные потенциалы ионизации, тогда как вторым методом определяют адиабатические потенциалы. При электронном ударе измеряют вертикальные переходы (когда не изменяются расстояния между атомами), поскольку продолжительность этого процесса весьма

мала; после удаления электрона молекула просто не успевает изменить свою геометрию.

Хотя вычисление значений сродства к электрону настолько же несложно, как и расчет потенциалов ионизации, их экспериментальное определение связано с большими трудностями. Оно основано на способности веществ захватывать тепловые электроны. Относительная способность такого захвата выражается при помощи коэффициента захвата, который связан со сред-

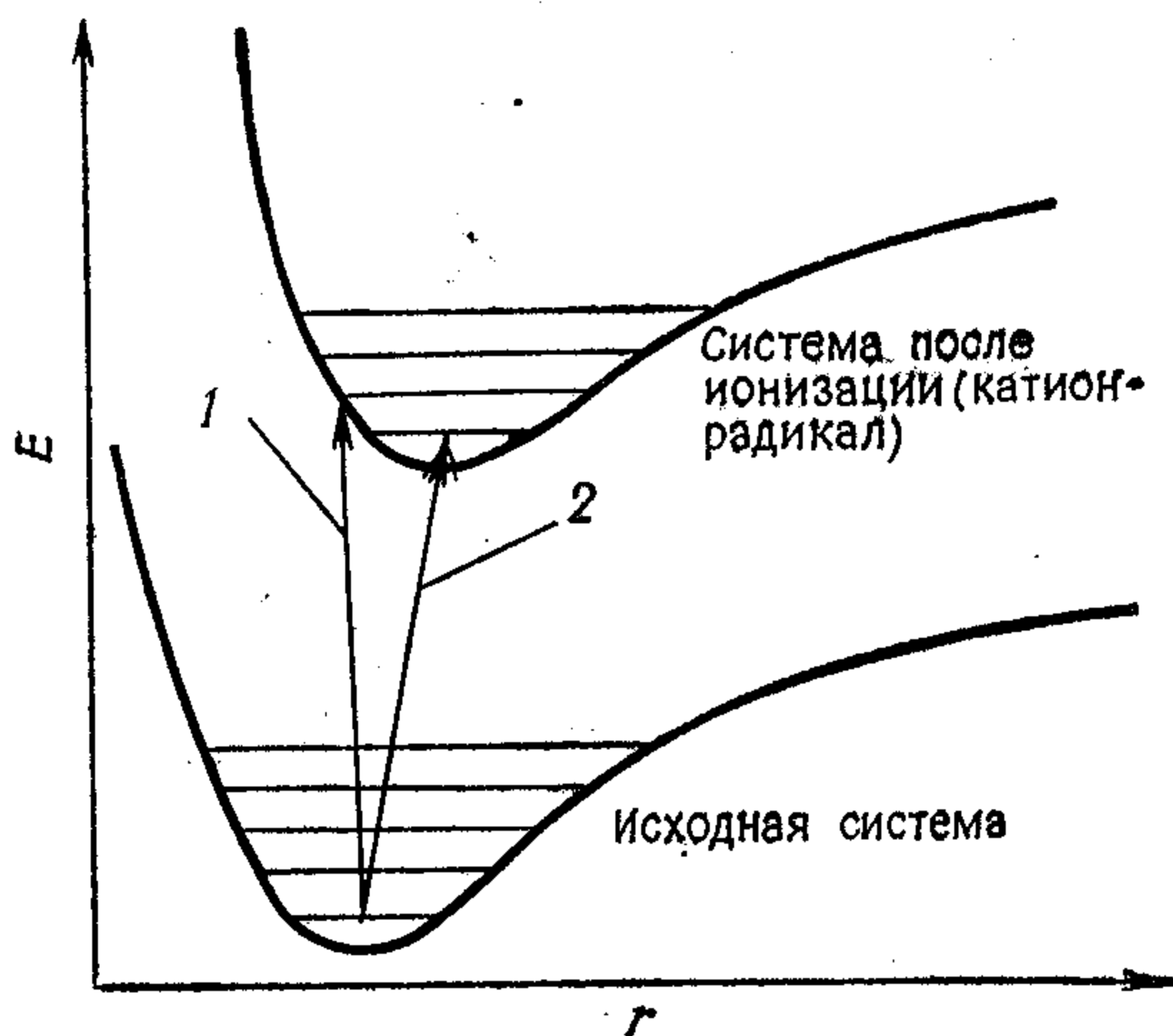


Рис. 11.6. Кривые потенциальной энергии исходной системы и соответствующего катион-радикала, полученного при удалении электрона.

1 — вертикальный ПИ; 2 — адиабатический ПИ.

ством молекулы к электрону. До сих пор таким способом были установлены значения сродства к электрону лишь для нескольких ароматических углеводородов (см. табл. 11.1) и ряда их производных. Корреляция этих значений с найденными в рамках метода МОХ энергиями тех орбиталей, на которые попадают захватываемые тепловые электроны, выражена менее явно, нежели корреляции потенциалов ионизации с соответствующими орбитальными энергиями.

С учетом сложностей прямого установления значений сродства к электрону уместно упомянуть о том, что полярографические потенциалы полуволны восстановления могут быть пропорциональны сродству к электрону. Так обстоит дело в апротонных растворителях, когда образующийся анион-радикал не подвергается дальнейшим изменениям и где полярографический процесс обратим. Однако установленные таким образом значения сродства к электрону включают и энергию сольватации образующегося иона.

Говоря о возможностях использования одноэлектронных энергий, стоит упомянуть о простом способе вычисления энергий локализации (которую ни в коем случае не следует путать с энергией делокализации). Эту величину мы используем позже

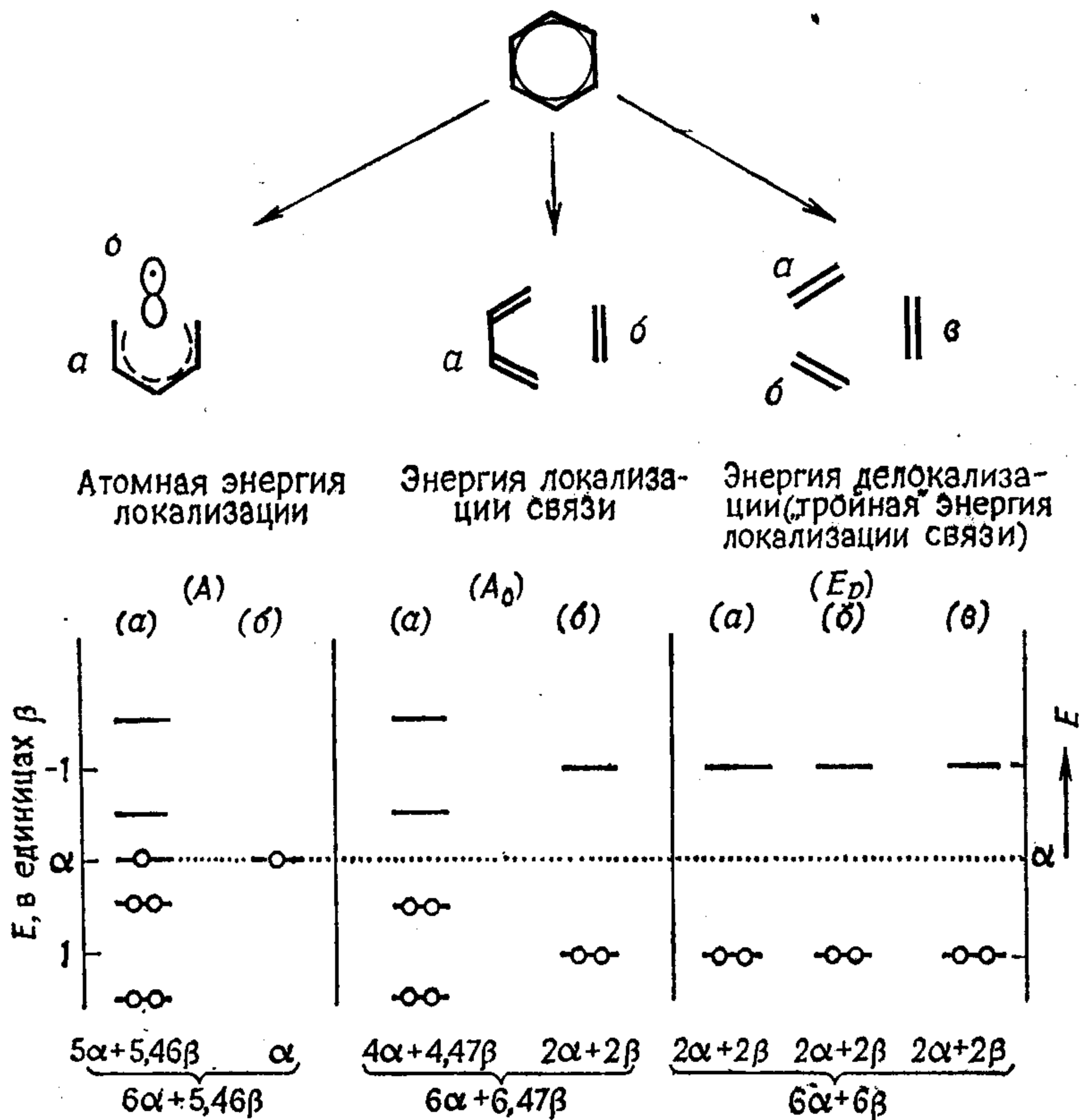


Рис. 11.7. Иллюстрация расчетов энергии локализации и делокализации.

для вычисления π -электронного вклада в энергию активации. Энергия локализации атома μ в сопряженной плоской системе определяется как разность энергии структуры, возникающей при исключении μ -й АО из рассмотрения исходной сопряженной системы, и энергии исходной системы. Исключаемая из рассмотрения орбиталь (АО) не обязательно должна быть заселена электронами, но может быть и заселена одним или двумя электронами. Подобным образом определяется энергия локализации связи *) (называемая иногда энергией ортолокализации) как

*) Имеется в виду конкретная связь между парой атомов.

энергия системы, состоящей из двойной связи плюс остающаяся часть исходной молекулы, за вычетом энергии исходной системы. Аналогично можно определить энергию паралокализации и вообще многоцентральной локализации. Очевидно, энергию делокализации можно рассматривать как частный случай «многосвященной» энергии локализации. В качестве примера *) вычислим энергии атомной локализации (A), ортолокализации (A_o) и делокализации (E_D) для молекулы бензола (см. рис. 11.7):

$$A = |6\alpha + 5,46\beta - (6\alpha + 8\beta)| = 2,54\beta;$$

$$A_o = |6\alpha + 6,47\beta - (6\alpha + 8\beta)| = 1,53\beta;$$

$$E_D = |6\alpha + 6\beta - (6\alpha + 8\beta)| = 2\beta.$$

11.2. Величины, получаемые из волновой функции

11.2.1. Предварительные замечания

Целью каждого достаточно общего квантовохимического расчета является нахождение волновой функции исследуемой молекулы или другой электронной системы. Знание волновой функции необходимо для вычисления средних значений различных физических величин, среди которых исключительное положение занимает энергия — в связи со своей ролью в уравнении Шрёдингера и как универсальная постоянная движения. Однако среди измеряемых физических и химических величин существует еще ряд таких, без которых нельзя обойтись при описании свойств молекул и теоретическая интерпретация которых, таким образом, оказывается совершенно необходимой. В качестве примера всех таких величин ниже будет рассмотрено вычисление дипольного момента молекулы.

Использование волновой функции только для вычислений физических свойств невыгодно, потому что при этом утрачивается некоторая часть содержащейся в ней информации. Однако развитие современной химии привело к появлению различных специфических понятий, которые успешно использовались для предсказаний и интерпретации химических и физических свойств электронных систем. Такими понятиями являются «двух-электронная связь», «неподеленная электронная пара», «гибридизация». Более того, делаются попытки интерпретировать свойства молекул в терминах свойств входящих в них атомов, используя для этого, например, представление о зарядах на

*) В рамках метода МОХ электронные энергии бензола и бутадиена оцениваются как $6\alpha + 8\beta$ и $4\alpha + 4,47\beta$ соответственно.

атомах. Все это привело к разработке методов, позволяющих анализировать сложные волновые функции в терминах указанных понятий. Прежде чем приступить к описанию некоторых из этих методов, целесообразно познакомиться с так называемой матрицей плотности, при помощи которой можно провести их естественную классификацию.

11.2.2. Матрица плотности

Для простоты будем исходить из определения спин-орбитали, введенного равенством (5.32):

$$\lambda(x) = \varphi(r) \eta(s), \quad (11.9)$$

где все обозначения имеют такой же смысл, как и в разд. 5.4. Из статистической интерпретации волновой функции (см. постулат 2 в разд. 4.2) следует, что выражение

$$|\lambda(x)|^2 dx \quad (11.10)$$

определяет вероятность нахождения электрона в пространственно-спиновом элементе объема $dx = dr ds$ и, следовательно,

$$\gamma(x) = |\lambda(x)|^2 = |\varphi(r)|^2 |\eta(s)|^2 \quad (11.11)$$

имеет смысл функции плотности вероятности нахождения электрона. Если нас не интересует спин, можно провести интегрирование по спиновым переменным и найти следующее соотношение:

$$\rho(r) dr = dr \int \gamma(x) ds = |\varphi(r)|^2 dr, \quad (11.12)$$

где $\rho(r)$ дает плотность вероятности без указания спина.

Обобщение приведенных соотношений на многоэлектронный случай (число электронов будем обозначать n) легко осуществить, если учесть, что выражение

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (11.13)$$

представляет собой вероятность одновременного нахождения электрона 1 в элементе объема dx_1 , электрона 2 в элементе объема dx_2 , ... и, наконец, электрона n в элементе объема dx_n . Вероятность нахождения электрона 1 в пространственно-спиновом элементе объема dx_1 при произвольном положении остальных электронов определяется путем интегрирования выражения (11.13) по координатам второго и всех следующих (вплоть до n -го) электронов. Разумеется, нас больше интересует вероятность нахождения любого из n электронов в элементе dx_1 , потому что электроны в данной системе неразличимы. Поскольку произведение $\Psi\Psi^*$ симметрично относительно любой переста-

новки координат n электронов, мы получим искомую вероятность, умножая указанный интеграл на число n :

$$\gamma(x_1) = n \int |\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)|^2 dx_2 \dots dx_n, \quad (11.14)$$

где x_1 , по существу, определяет «точку x_1 », в которой вычисляется плотность вероятности нахождения любого из n электронов. Определение «бесспиновой» плотности вероятности осуществляется при помощи соотношения (11.12).

Далее можно ввести определение вероятности обнаружения какой-либо конфигурации нескольких частиц. Практическое значение имеет также соотношение

$$\Gamma(x_1, x_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_3 \dots dx_n, \quad (11.15)$$

определяющее плотность вероятности одновременного нахождения одного электрона в «точке x_1 », а другого — в «точке x_2 ». С функцией (11.15) связана так называемая функция парной корреляции

$$P(r_1, r_2) = \int \Gamma(x_1, x_2) ds_1 ds_2, \quad (11.16)$$

которая используется при изучении корреляционных эффектов в электронных системах [4].

В качестве примера вычислим функции $\gamma(x_1)$ и $\rho(r_1)$ для двухэлектронной системы — молекулы H_2 , описываемой волновой функцией метода ВС [см. (10.137)]:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2) = & \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_\mu(r_1)\chi_\nu(r_2) + \chi_\nu(r_1)\chi_\mu(r_2)] \times \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)], \end{aligned} \quad (11.17)$$

где атомные орбитали для простоты предполагаются ортонормированными. Нетрудно видеть, что

$$\begin{aligned} \gamma(x_1) = & 2 \cdot \frac{1}{4} \int |\chi_\mu(r_1)\chi_\nu(r_2) + \chi_\nu(r_1)\chi_\mu(r_2)|^2 \times \\ & \times |\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)|^2 dr_2 ds_2 = \\ = & \frac{1}{2} [|\chi_\mu(r_1)|^2 + |\chi_\nu(r_1)|^2] [|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2], \end{aligned} \quad (11.18)$$

откуда после интегрирования по спиновой переменной s_1 получаем

$$\rho(r_1) = |\chi_\mu(r_1)|^2 + |\chi_\nu(r_1)|^2. \quad (11.19)$$

Таким образом, мы приходим к тривиальному выводу, что величина $\rho(r_1)$ равна сумме отдельных плотностей вероятности, определяемых атомными орбиталями, которые локализованы на центрах μ и ν соответственно. Выражения (11.18) и (11.19) позволяют также найти вероятность $\rho^2(r_1)$ нахождения электрона в спиновом состоянии α (или β), которая определяется соотношением

$$\rho^\alpha(r_1) = \rho^\beta(r_1) = \frac{1}{2} \rho(r_1). \quad (11.20)$$

Выражения (11.14) и (11.15) [или также (11.12) и (11.16)] можно рассматривать как диагональные элементы матриц с непрерывно изменяющимися индексами (с такими матрицами мы познакомились в разд. 4.5):

$$\gamma(1; 1') = n \int \Psi(1, 2, \dots, n) \Psi^*(1', 2, \dots, n) d\tau_2 \dots d\tau_n, \quad (11.21)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(1, 2; 1', 2') &= \\ &= \frac{n(n-1)}{2} \int \Psi(1, 2, 3, \dots, n) \Psi^*(1', 2', 3, \dots, n) d\tau_3 \dots d\tau_n. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Мы умышленно не указываем здесь, идет ли речь о волновой функции, зависящей от пространственно-спиновых координат или только от пространственных координат электронов, и тем самым такой записью охватываем оба случая. Приведенные выражения определяют матрицы плотности первого [выражение (11.21)] и второго [выражение (11.22)] порядка.

Введение матрицы плотности имеет важное практическое значение. Мы уже знаем, что теоретические выражения для физических величин зависят как от волновой функции Ψ , так и от комплексно-сопряженной функции Ψ^* ; кроме того, все такие выражения записываются при помощи матричных элементов, в которых интегрирование проводится по координатам ограниченного числа частиц, отвечающего типу взаимодействия между частицами. В различных приложениях мы имеем дело с взаимодействиями не выше двухчастичного типа (кулоновского характера), а поэтому в системе из n электронов ($n-2$) координат не имеют прямого отношения к вычислению каких-либо физических величин. Как будет показано в дальнейшем изложении, введение матриц плотности устраняет это неудобство и тем самым в значительной степени упрощает описание электронных систем.

Воспользуемся выражением (5.18) для гамильтониана электронной системы молекулы, исследуемой в рамках приближения Борна — Оппенгеймера. Среднее значение энергии молекулы, находящейся в состоянии, которое описывается волновой

функцией Ψ , определяется выражением

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left[\sum_{i=1}^n h(i) \right] \Psi(1, 2, \dots, n) d\tau + \\ + \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left[\sum_{i < j} g(i, j) \right] \Psi(1, 2, \dots, n) d\tau, \quad (11.23)$$

где $d\tau = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$.

Рассмотрим прежде всего входящие в выражение для полной энергии молекулы матричные элементы одноэлектронных операторов. Воспользовавшись возможностью заменить обозначение переменных интегрирования, а также учитывая инвариантность произведения $\Psi^*\Psi$ ко всем произвольным перестановкам координат, можно так преобразовать каждое из слагаемых, входящих в первый интеграл выражения (11.23), что при этом получится n одинаковых интегралов, таким образом,

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left[\sum_{i=1}^n h(i) \right] \Psi(1, 2, \dots, n) d\tau = \\ = n \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) h(1) \Psi(1, 2, \dots, n) d\tau = \\ = \int [h(1) \gamma(1; 1')]_{1' \rightarrow 1} d\tau \quad (11.24)$$

с учетом определения (11.21). «Штрихованная» переменная введена здесь, чтобы показать, что оператор действует лишь на ту составляющую матрицы плотности, которая не является комплексно-сопряженной. После получения результата действия оператора необходимо перейти к прежним координатам (этот переход символически обозначен $1' \rightarrow 1$) и провести интегрирование — так следует понимать запись равенства (11.24). Аналогичное преобразование можно провести с двухэлектронным вкладом в выражение (11.23), что дает

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \int [h(1) \gamma(1; 1')]_{1' \rightarrow 1} d\tau_1 + \\ + \int g(1, 2) \Gamma(1, 2; 1, 2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (11.25)$$

где во втором члене правой части учитывается, что $g(1, 2)$ является лишь мультипликативным оператором, и поэтому здесь нет необходимости вводить штрихованные переменные (в отличие от оператора $h(1)$, который включает, в частности, оператор Лапласа, осуществляющий дифференцирование функции).

Матрица плотности приобретает особенно простой вид, когда волновую функцию Ψ можно представить единственным

слейтеровским детерминантом (см. разд. 5.5):

$$\Psi(1, 2, \dots, n) \equiv \Delta_0(1, 2, \dots, n) = \\ = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \|\lambda_1(1), \lambda_2(2), \dots, \lambda_n(n)\|. \quad (11.26)$$

Это имеет место в методе Хюккеля, расширенном методе Хюккеля и во всех вариантах метода ССП. Вполне естественно предположить, что в выражении (11.26) спин-орбитали представляют собой ортонормированные функции. Вместо того чтобы получить матрицу плотности прямым вычислением, мы воспользуемся здесь для ее вывода сопоставлением с уже хорошо известными выражениями. При помощи табл. 5.2 можно выразить среднее значение энергии системы с гамильтонианом (5.18) и волновой функцией (11.26), таким образом

$$\langle \Delta_0 | \mathcal{H} | \Delta_0 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \lambda_i(1) | h(1) | \lambda_i(1) \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n [\langle \lambda_i(1) \lambda_j(2) | g(1, 2) | \lambda_i(1) \lambda_j(2) \rangle - \\ - \langle \lambda_i(1) \lambda_j(2) | g(1, 2) | \lambda_j(1) \lambda_i(2) \rangle]. \quad (11.27)$$

Сравнивая выражение (11.27) с (11.25), для матрицы плотности (включающей спиновые переменные) получим

$$\gamma(x_1; x'_1) = \sum_{i=1}^n \lambda_i^*(x'_1) \lambda_i(x_1), \quad (11.28)$$

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{1}{2} \sum_{i, j}^n [\lambda_i^*(x'_1) \lambda_j^*(x'_2) \lambda_i(x_1) \lambda_j(x_2) - \\ - \lambda_i^*(x'_1) \lambda_j^*(x'_2) \lambda_j(x_1) \lambda_i(x_2)] = \\ = \frac{1}{2} [\gamma(x_1, x'_1) \gamma(x_2, x'_2) - \gamma(x_1, x'_2) \gamma(x_2, x'_1)]. \quad (11.29)$$

Отсюда следует, что, если известна матрица плотности первого порядка, при помощи выражения (11.29) можно построить матрицу плотности второго порядка (этот вывод носит настолько общий характер, что выполняется для матрицы плотности высших порядков и является одним из типичных свойств одночастичного приближения). Поэтому выражение $\gamma(x_1, x'_2)$ называется *матрицей плотности Фока — Дирака* и считается «*фундаментальным инвариантом решения по методу ССП*» [3].

При рассмотрении систем с замкнутой оболочкой [см. 5.43] удобнее перейти к «бесспиновой» матрице плотности γ , которую

можно получить из равенства (11.28) интегрированием по спиновой переменной

$$\tilde{\gamma}(r_1, r_1') = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varphi_i^*(r_1') \varphi_i(r_1), \quad (11.30)$$

где φ_i — орбитали, зависящие лишь от пространственных координат.

Для нашего дальнейшего рассмотрения существенны некоторые свойства матрицы плотности первого порядка, определенной по однодетерминантной волновой функции. При выводе соответствующих выражений удобно воспользоваться матричными обозначениями, введенными в разд. 4.5. В этих обозначениях данную систему спин-орбиталей можно представить в виде матрицы

$$\lambda = \|\lambda_1(x), \lambda_2(x), \dots, \lambda_n(x), \lambda_{n+1}(x), \dots\|, \quad (11.31)$$

где индекс столбца определяет спин-орбитали, упорядоченные по возрастающим значениям орбитальной энергии E_i (или ϵ_i), а индекс строки пробегает по всем пространственно-спиновым переменным электрона. Напомним, что свойство ортонормированности системы спин-орбиталей можно записать так [см. (4.123)]:

$$\lambda^\ominus \lambda = \mathbf{I}, \quad (11.32)$$

где \mathbf{I} — единичная матрица, размерность которой определяется пространством спин-орбиталей (т. е. числом спин-орбиталей). Это позволяет записать матрицу плотности (11.28) в виде

$$\gamma = \lambda \mathbf{I}_n \lambda^\ominus = \lambda_0 \lambda_0^\ominus, \quad (11.33)$$

где \mathbf{I}_n — квадратная матрица пространства спин-орбиталей с первыми n диагональными элементами, равными единице, и всеми остальными элементами, равными нулю, индекс 0 означает, что матрица λ_0 включает только n занятых спин-орбиталей, и это число как раз и определяет число столбцов матрицы λ_0 .

Матрица плотности (11.33) обладает следующими свойствами:

а. Она инвариантна ко всем унитарным преобразованиям занятых спин-орбиталей. Другими словами, если ввести новую систему спин-орбиталей λ'_0 , такую, что

$$\lambda'_0 = \lambda_0 \mathbf{U}, \quad (11.34)$$

где \mathbf{U} — унитарная матрица, то легко показать, что

$$\gamma' = \lambda'_0 (\lambda'_0)^\ominus = \lambda_0 \mathbf{U} \mathbf{U}^\ominus \lambda_0^\ominus = \lambda_0 \lambda_0^\ominus = \gamma. \quad (11.35)$$

Благодаря этому свойству при переходе от занятых молекулярных орбиталей, являющихся решениями обычных уравнений ССП, к другим ортогональным орбиталям, связанным с исходными занятыми орбиталями унитарным преобразованием, средние значения физических величин остаются неизменными.

б. Матрица плотности γ обладает свойствами проекционного оператора, проецирующего произвольную функцию (определенную в пространстве спин-орбиталей λ) на пространство занятых спин-орбиталей. Таким образом, если f — функция типа

$$f = \lambda c, \quad (11.36)$$

где c — столбцовая матрица вида

$$c = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_v \end{pmatrix}, \quad (11.37)$$

причем матрица c_0 (размерности n) включает коэффициенты, на которые умножаются занятые спин-орбитали, а c_v определяет вклады виртуальных функций, то с учетом равенств (11.32), (11.33) и (11.36) должно выполняться соотношение

$$\gamma f = \lambda_0 c_0. \quad (11.38)$$

Из этого равенства следует, что умножение матрицы плотности на функцию f дает ту часть функции, которая находится в пространстве занятых спин-орбиталей.

В системах с замкнутой оболочкой достигается следующее упрощение: если перейти к «бесспиновой» матрице плотности (11.30), размерность матрицы плотности эффективно уменьшается от n до $n/2$.

11.2.3. Локализованные орбитали

Методы анализа волновых функций для определения локальных функций, описывающих изолированные группы электронов, разработаны почти исключительно в рамках одноэлектронной модели [6, 7]. Это объясняется в основном двумя причинами. Первая из них заключается в том, что свойства пространства хартри-фоковских функций, описанные в пунктах а и б разд. 11.2.2, образуют естественную основу указанных методов. Вторая причина связана с тем, что в согласии с представлениями Льюиса о химической связи в качестве элементарной локализованной группы можно рассматривать пару электронов. Наиболее простое описание таких пар реализуется при помощи одной функции пространственных координат, которая сочетается со спиновыми функциями α и β , в этом случае понятие одноэлектронной функции оказывается тесно связанным с одноэлектронной моделью.

При построении локализованных одночастичных функций, описывающих связи и неподеленные электронные пары в молекулах, можно воспользоваться свойствами матрицы плотности первого порядка (см. разд. 11.2.2, пункты *a*, *b*). Поэтому методы анализа волновых функций можно подразделить на две группы. Разумеется, в любом случае необходимо исходить из найденных решений конкретной задачи в рамках одноэлектронной модели, т. е. иметь в своем распоряжении молекулярные орбитали в качестве исходных данных для проведения расчетов.

В методах локализации, основанных на инвариантности матрицы плотности (свойство *a*), используется тот факт, что равенство (11.34) связывает две эквивалентные системы одночастичных функций. Если размерность матрицы преобразования U равна m , то остается $\frac{1}{2} m (m - 1)$ независимых параметров [8].

Это число степеней свободы можно использовать для того, чтобы ввести дополнительные условия в соответствии с заранее принятым критерием и установить элементы соответствующей матрицы преобразования. Поскольку нас прежде всего интересуют системы с замкнутой оболочкой и преобразования, в которых участвует только пространственная часть полной одноэлектронной функции [см. (11.9)], для систем такого типа $m = n/2$, и, очевидно, остается исследовать связь между молекулярными орбиталями φ_i и локализованными функциями φ'_i .

Молекулярные орбитали, как правило, выражаются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей χ_{μ} , и для нашего обсуждения удобно записать молекулярные орбитали таким образом [см. (5.63)]:

$$\varphi_i = \sum_I \sum_{\alpha \in (I)} c_{\alpha i}^I \chi_{\alpha}^I \quad (11.39)$$

Здесь суммирование проводится по всем атомным орбиталям (обозначенным индексом α), локализованным на атоме I , и по всем атомам I , из которых состоит молекула. Молекулярная орбиталь (решение стандартной одноэлектронной задачи) имеет ненулевые коэффициенты $c_{\alpha i}^I$ во всем пространстве молекулы; из теоремы 6.1 (см. разд. 6.4) следует, что эти коэффициенты должны принимать такие значения, чтобы функция φ_i принадлежала к базису одного из неприводимых представлений группы симметрии молекулы. Однако функция φ'_i должна быть локализована в определенной части молекулы. Например, наилучшая локализация орбитали, описывающей связь между атомами A и B , достигается в том случае, когда коэффициенты $c_{\alpha i}^A$, $\alpha \in (A)$ и $c_{\beta i}^B$, $\beta \in (B)$ существенно отличны от нуля, а вклады остальных атомов пренебрежимо малы. Аналогично в том случае, когда φ'_i описывает внутреннюю электронную оболочку или

неподеленную электронную пару на атоме A , значительные вклады в орбиталь ϕ'_i должны быть обусловлены атомными орбиталями, центрированными только на атоме A . В обоих рассмотренных случаях коэффициенты $c_{\alpha i}^A$, $\alpha \in (A)$, определяют характер гибридной орбитали, участвующей в образовании локализованной одноэлектронной функции.

Остается упомянуть о критериях, используемых для определения матрицы преобразования U . В случае симметричных молекул, таких, как метан, можно воспользоваться тем, что в молекуле имеются эквивалентные атомы или связи. Скажем, если нас интересуют какие-либо свойства связи $C-H$ (например, ее дипольный момент) в молекуле CH_4 , следует провести такое преобразование исходной системы молекулярных орбиталей, которое позволит найти четыре физически эквивалентные орбитали, описывающие четыре связи $C-H$ в метане. Оказывается, что, если молекулярные орбитали найдены методом МО ЛКАО в минимальном базисе атомных орбиталей (см. обсуждение молекулы C_2H_4 в разд. 6.6), симметрия системы позволяет определить все параметры соответствующей матрицы преобразования.

Естественно, в большинстве случаев знания симметрии системы недостаточно для установления матрицы преобразования, и поэтому приходится обращаться к другим критериям, основанным на определенных физических представлениях (подробнее об этом см. обзоры [6—9]).

Локализованные функции, вычисленные с использованием свойства инвариантности матрицы плотности, являются в определенном смысле эквивалентными молекулярными орбиталями. Такие локализованные орбитали, разумеется, не локализованы только на каких-то отдельных частях молекулы, наоборот они свидетельствуют о наличии определенной ненулевой плотности электронов практически во всем пространстве молекулы. Следовательно, невозможно изолировать электронные пары так, чтобы каждая из них занимала часть молекулы, определяемую исключительно одним или двумя центрами, что было бы идеальным свойством для трансферабельной (переносимой) орбитали, описывающей, например, какую-либо связь, которая не изменяется при переходе от молекулы к молекуле. Эксперименты по комптоновскому рассеянию рентгеновских лучей [10] убедительно подтверждают локализованность и трансферабельность связей в некоторых молекулах и показывают, что теоретический анализ волновых функций молекул с учетом затронутых вопросов имеет практическое значение.

Было установлено [11], что проекционные свойства матрицы Фока — Дирака (пункт б из разд. 11.2.2) могут использоваться для построения функций, локализованных на определенном

числе центров. Для простоты ограничимся электронными системами с замкнутой оболочкой. С учетом равенств (11.38) и (11.30) для произвольной нормированной функции η вида (11.36) должно выполняться соотношение

$$\eta^{\circ} \tilde{\gamma} \eta = k \quad (0 \leq k \leq 2) \quad (11.40)$$

(см. обозначения в разд. 4.5). В частности, если функция η совпадает с какой-либо занятой молекулярной орбиталью, т. е. $\eta \equiv \varphi_i$, $1 \leq i \leq n/2$, то $k = 2$; если же η — виртуальная орбиталь, то $k = 0$. Рассматривая η как функцию нескольких неопределенных параметров, предположим, что она удовлетворяет условию локализации в определенной области молекулы (см. ниже). Это условие нетрудно реализовать при аппроксимации одноэлектронных функций в приближении ЛКАО. Учитывая возможность интерпретации величины k как числа заполнения орбитали, с физической и математической точек зрения было бы обоснованно потребовать, чтобы для оптимально локализованной функции η выполнялось соотношение

$$k = \max [\eta^{\circ} \tilde{\gamma} \eta], \quad (11.41)$$

выражающее условие максимализации соответствующего функционала.

Допустим, что требуется описать связь между атомами А и В исследуемой молекулы; это можно сделать одним из двух способов:

1. Можно предположить, что орбиталь связи η_{AB} имеет вид

$$\eta_{AB} = q(\eta_A + b\eta_B), \quad (11.42a)$$

где $\eta_A = \sum_{\mu \in (A)} c_{\mu} \chi_{\mu}$ — заданная гибридная орбиталь на атоме А (т. е. известны соответствующие ей коэффициенты разложения c_{μ}), q — нормировочный множитель, а b — параметр (характеризующий полярность связи), который требуется оптимизировать.

2. Можно отказаться от условия задания фиксированных гибридных орбиталей, тогда нам придется решать задачу общего типа, т. е. искать функцию вида

$$\eta_{AB} = \chi D_{AB}, \quad (11.42b)$$

где D_{AB} — столбцовая матрица, образованная из коэффициентов при атомных орбиталях, принадлежащих атомам А и В.

Оба случая совместно с критерием (11.41) допускают точное решение [11], а вариант 2 можно использовать для определения «оптимальных» гибридных орбиталей в смысле наилучшего приближения к решению уравнений ССП для соответствующей

задачи. Предположение о числе центров, входящих в равенство (11.426), можно изменять согласно характеру задачи. Когда отыскивается оптимальная гибридная орбиталь, описывающая неподеленную электронную пару, функция η разлагается лишь по системе атомных орбиталей, центрированных на соответствующем атоме.

При таком подходе электронная пара характеризуется двумя величинами: локализованной функцией η и числом заполнения k (которое можно рассматривать как количественную меру локализуемости). Его значение, например, для орбиталей σ -связей, как правило, находится в пределах 1,98—2,00, причем это относится и к полуэмпирическим волновым функциям, и к волновым функциям, найденным из расчетов *ab initio*. Удобство такого анализа локализуемости волновых функций по сравнению с другими способами заключается прежде всего в его простоте и небольших затратах машинного времени, а также в том, что он позволяет исследовать отдельную часть молекулы без явного рассмотрения остальной ее части.

Подведем итоги анализа локализуемости волновых функций. Этим способом было подтверждено, что удачно определенные локализованные орбитали хорошо описывают электроны внутренних оболочек, неподеленные электронные пары и двухцентровые связи. Локализованные функции характеризуются значительной устойчивостью (трансферабельностью) при переходе между разными (в известном смысле родственными) молекулами. Кроме того, характер гибридизации атомных орбиталей, который влияет на локализованные функции, коррелирует с положением атома в периодической системе. Применение анализа локализуемости орбиталей к волновым функциям электронодефицитных молекул количественно подтвердило существование трехцентровых двухэлектронных связей ВНВ и ВВВ в боргиридах. Интересным оказалось применение метода локализованных орбиталей к π -электронной системе обоих изомеров бутандиена [12]. Для двухцентральной π -связи C_1-C_2 число заполнения равно $k = 1,96$, т. е. меньше, чем число заполнения для σ -орбитали, но разность этих значений не настолько велика, чтобы можно было рассматривать степень локализации как принципиальный фактор, позволяющий провести различие между π - и σ -системами. Намного меньше числа заполнения для орбиталей связей C_2-C_3 и C_1-C_4 , и самое небольшое число заполнения имеет связь C_1-C_3 ; последний факт согласуется с теоремой Румера, согласно которой из валентных схем следует исключать те, которые соответствуют пересечению связей.

До сих пор мы интересовались анализом волновых функций в целях получения из них локализованных функций, имеющих непосредственное отношение к понятиям классической теории

химической связи. Положительные результаты подобных расчетов подтверждают обоснованность приближенных методов и моделей, в которых в качестве исходного предположения используется локализация отдельных групп электронов. К простейшим методам этого типа принадлежат полуэмпирические одноэлектронные методы, описывающие σ -электронную систему при помощи строго локализованных орбиталей и предназначенные преимущественно для расчетов физических свойств основного состояния молекул, например теплот атомизации [13] и дипольных моментов [14] (см. также — методы, приведенные в разд. 10.2.2). Та же идея, но в более строгом варианте была применена к моделям, в которых волновую функцию строят из молекулярных фрагментов. Сюда относятся приближение изолированных электронных групп [4], теория «атомов» [15] (или молекул [16]) в молекулах» и метод молекулярных фрагментов [17]. Использование локализованных орбиталей целесообразно и в рамках многоэлектронных теорий для упрощения вычислений и улучшения сходимости как при расчетах по методу возмущений, так и в различных вариантах метода конфигурационного взаимодействия [18].

11.2.4. Электронное распределение в молекулах

Анализ молекулярной волновой функции, выявляющий распределения заряда по отдельным частям (атомам) молекулы, позволяет количественно выразить изменение распределения электронов при образовании молекулы из атомов. Эти данные могут быть положены в основу качественной интерпретации квантовохимического расчета в терминах таких понятий, как «ионность», «полярность» и «ковалентность связи». Следует сразу же отметить, что в дальнейшем изложении все заряды приводятся в единицах элементарного заряда электрона.

Перераспределение электронов в процессе образования молекулы можно исследовать при помощи функции $\delta(r)$, введенной Руа и сотр. [19], которая определяется следующим образом:

$$\delta(r) = \rho(r) - \sum_I \rho_I(r), \quad (11.43)$$

где плотность вероятности нахождения электрона $\rho(r)$ дается выражениями (11.14) и (11.12), а $\rho_I(r)$ — гипотетическое распределение электронов в атоме I , не возмущенном образованием связи, но находящемся на своем месте в молекуле. Разность между электронной плотностью в молекуле и суммой электронных плотностей свободных атомов (или ионов) необходимо вычислить для каждой точки пространства. Наиболее удобно графическое представление функции $\delta(r)$ в виде кривых постоянной

плотности в самых важных плоскостях, проходящих через молекулу. Понятно, что функция $\delta(r)$ как разностная функция характеризует изменения электронной плотности, вызванные образованием связи, лучше, чем диаграммы уровней электронной плотности (см., например, рис. 9.2).

Иногда указанная форма изображения электронного распределения излишне подробна. В таких случаях возникает естественное требование сжать имеющуюся информацию до указания зарядов, локализованных на атомах, а также данных о плотности электронов в отдельных связях. Наиболее распространенным способом вычисления атомных зарядов по волновой функции МО ЛКАО, бесспорно, является «анализ заселенностей» по Малликену [20], который лучше всего проиллюстрировать на примере двухцентровой одноэлектронной (или двухэлектронной) системы. В этом случае для нормированной молекулярной орбитали φ можно записать

$$\varphi = c_{\mu}\chi_{\mu} + c_{\nu}\chi_{\nu}, \quad (11.44)$$

где индексы μ и ν — центры (ядра атомов I и J), число электронов k , занимающих данную орбиталь, определяется выражением

$$k = k(|c_{\mu}|^2 + 2c_{\mu}^*c_{\nu}\langle\chi_{\mu}|\chi_{\nu}\rangle + |c_{\nu}|^2), \quad (11.45)$$

в котором $\langle\chi_{\mu}|\chi_{\nu}\rangle$ — интеграл перекрывания между двумя орбиталями. Член в выражении (11.45), включающий перекрывание, называется *заселенностью перекрывания*, и его можно интерпретировать как степень накопления электронного заряда между двумя атомами в молекуле, т. е. он имеет отношение к прочности рассматриваемой связи. В предположении, что величина этого члена распределяется равномерно между атомами, образующими связь, Малликен [20] предложил определять электронный заряд Q_I на атоме I (ядро которого совпадает с центром μ) следующим образом:

$$Q_I = k(|c_{\mu}|^2 + c_{\mu}^*c_{\nu}\langle\chi_{\mu}|\chi_{\nu}\rangle). \quad (11.46)$$

При выводе общего выражения для заряда на атоме можно исходить из равенства (11.28) [или (11.30)] для матрицы плотности. При использовании для молекулярных орбиталей выражения (11.39) в случае системы с замкнутой оболочкой после подстановки (11.39) в (11.30) и интегрирования по пространственным координатам электрона получим:

$$n = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha \in (I)} \sum_{\beta \in (J)} \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\alpha i}^I)^* (c_{\beta i}^J) \langle\chi_{\alpha}^I|\chi_{\beta}^J\rangle. \quad (11.47)$$

В предположении, что атомные орбитали, локализованные на одном центре, ортонормированы (т. е. $\langle\chi_{\alpha}^I|\chi_{\beta}^J\rangle = \delta_{\alpha\beta}$), введем

величины

$$Q_I = \sum_{\alpha \in (I)} Q_{\alpha I}, \quad (11.48)$$

где

$$Q_{\alpha I} = 2 \left[\sum_{i=1}^{n/2} (c_{\alpha i}^I)^* (c_{\alpha i}^I) + \sum_{J (\neq I)} \sum_{\beta \in (J)} \langle \chi_{\alpha}^I | \chi_{\beta}^J \rangle \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\alpha i}^I)^* c_{\beta i}^J \right], \quad (11.49)$$

которые можно интерпретировать как электронный заряд на атомной орбитали χ_{α}^I и на атоме I соответственно. При этом должно выполняться условие замкнутости системы, т. е. необходимо, чтобы

$$n = \sum_I Q_I. \quad (11.50)$$

Если величина Q_I известна, можно вычислить полный заряд на атоме I как разность $(Z_I - Q_I)$, где Z_I — (эффективный) заряд ядра этого атома.

Понятно, что при нулевом перекрывании между атомными орбиталями в выражении (11.46) [или (11.49)] пропадает член, включающий перекрывание между атомными орбиталями разных атомов, и величина $k|c_{\mu}|^2$ оказывается мерой плотности электронов на атоме I — таким образом, получается выражение, введенное Коулсоном [21] для определения заряда на атоме в рамках теории Хюккеля для π -электронов. Поскольку в выражении типа (11.46) отсутствует член, связанный с «перекрыванием», в таких случаях о плотности электронов в области связи и, следовательно, о *порядке связи* судят по величине произведения $k c_{\mu}^* c_{\nu}$ (коулсонов порядок связи). В молекулах, где имеется несколько занятых молекулярных орбиталей, значения (полной) плотности электронов и порядков связей находят как сумму вкладов, соответствующих отдельным молекулярным орбиталям.

Несмотря на широкое использование определения зарядов на атомах по Малликену, оно имеет ряд недостатков. Прежде всего, «заселенность перекрывания» делится поровну между атомами I и J , что, вообще говоря, должно иметь место лишь в том случае, когда оба атома одного типа. Другим недостатком является то, что указанные определения [см. (11.48), (11.49)] не исключают возможности получения в результате анализа отрицательных электронных плотностей, если вклад недиагональных членов отрицателен и достаточно велик, и, наоборот, были установлены случаи, когда вычисленный заряд превышал значение 2. Результаты анализа заселенностей оказываются неинвариантными к преобразованиям атомных орбиталей, и, кроме того, вычисленные заряды в значительной мере зависят от выбора базиса. Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на примере расчета с разложением волновых функций (молекулярных

орбиталей) в форме линейных комбинаций атомных орбиталей, которые выбраны на ядре лишь одного атома; дело в том, что, как оказалось, для симметричных молекул, таких, как CH_4 , одноцентровые методы приводят к очень хорошим результатам при вычислении физических величин [22]. В таких случаях анализ заселенностей должен был привести к отнесению всего электронного заряда молекулы к одному атому, ядро которого выбрано в качестве начала отсчета при разложении волновых функций. Однако анализ заселенностей приводит к физически правильным результатам, если базис атомных орбиталей выбран в соответствии с электронным строением атомов, образующих рассматриваемую молекулу.

Указанные недостатки устраняются при определении атомного заряда по способу Политцера и сотр. [23], основанному непосредственно на физической интерпретации электронной матрицы плотности первого порядка. В этом способе используется разбиение пространства молекулы на области, соответствующие отдельным атомам. Электронный заряд атома I определяется интегралом

$$Q_I = \int_I \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (11.51)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — бесспиновая матрица плотности в диагональном виде [см. (11.12), (11.14)] и интегрирование проводится по области, соответствующей атому I . Очевидно, описываемый способ характеризуется некоторым произволом в определении пространственных областей, которые приписываются отдельным атомам молекулы. Тем не менее численное применение этого способа привело к результатам, согласующимся с экспериментальными данными, как раз в тех случаях, когда другие способы приводили к худшим результатам, например при анализе фторпроизводных углеводородов.

11.2.5. Дипольный момент

Хотя в идеальном случае хотелось бы получать информацию о распределении электронов в области отдельных атомов и областях между соседними атомами, для многих целей вполне достаточно намного более грубой, общей информации о распределении заряда, которую дают данные о дипольном моменте. В электронейтральных молекулах, естественно, существует множество областей с локальным избытком или недостатком электронов. Рассматривая молекулу как единое целое, такое распределение можно считать эквивалентным фиктивному распределению, в котором все положительные заряды сосредоточены в одной точке (центре тяжести положительного заряда), а все

отрицательные заряды — в другой точке. Абсолютные величины этих зарядов должны быть одинаковы (условие электронейтральности молекулы). Дипольный момент μ определяется следующим образом (см. рис. 11.8):

$$\mu = \delta e r. \quad (11.52)$$

Согласно представлениям классической физики, дипольный момент системы зарядов q_1, q_2, \dots, q_n (причем $\sum_{i=1}^n q_i = 0$) равен

$$\mu = \sum_i q_i r_i, \quad (11.53)$$

где r_i — радиус-векторы зарядов, отсчитываемые от произвольно выбранного начала отсчета. При непрерывном распределении заряда следует перейти к интегрированию

$$\mu = \int \rho(r) r dr, \quad (11.54)$$

где $\rho(r)$ — плотность заряда (аргумент r выражает зависимость от пространственных координат), а dr — элемент объема. При

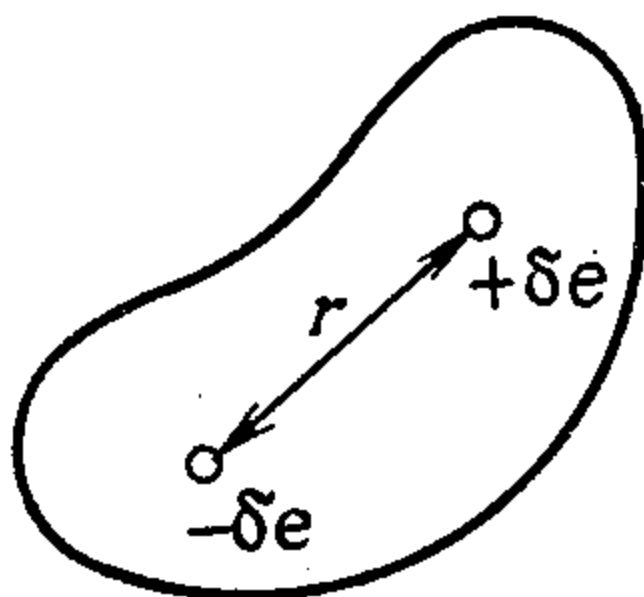


Рис 11.8. Дипольный момент [см. выражение (11.52)].

изучении молекул используются оба приведенных выражения [24]: в вычислительных целях в молекуле мысленно выделяют систему положительно заряженных ядер [имеющих вполне определенные положения; к ним применяется равенство (11.53)] и непрерывно распределенную электронную плотность [к которой применяется равенство (11.54)]. Если заряды ядер равны $Z_I e$, а плотность электронного заряда выражается при помощи функции $\rho(r)$ [см. (11.12), (11.14), а также (11.24)], умноженной на заряд электрона, можно записать

$$\mu = e \sum_I Z_I R_I - e \int \rho(r) r dr, \quad (11.55)$$

где R_I — радиус-векторы ядер.

Эти выражения для вычисления дипольного момента могут использоваться и тогда, когда расчет ограничивается определен-

ной частью электронов. Наиболее важное значение имеет описание сопряженных систем в π -электронном приближении. При этом в выражении (11.55) Z_I — заряд «остова» атома I , а бесспиновая матрица плотности $\rho(\mathbf{r})$ связана с волновыми функциями π -электронов. Таким образом находят π -электронную составляющую полного дипольного момента молекулы.

Использование молекулярных орбиталей в виде линейных комбинаций атомных орбиталей в выражении для функции $\rho(\mathbf{r})$, отвечающей электронной системе с замкнутой оболочкой [см. (11.12), (11.14) и (11.30)], позволяет записать (в одноэлектронном приближении)

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu, \nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i}. \quad (11.56)$$

Подстановка равенства (11.56) в выражение (11.54) приводит к следующему результату для электронной составляющей дипольного момента (11.55):

$$\mu_{эл} = -e \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} = -e \sum_{\mu} \sum_{\nu} \mathbf{r}_{\mu\nu} P_{\mu\nu}, \quad (11.57)$$

где \mathbf{P} — матрица порядков связей (10.5), а матричный элемент $r_{\mu\nu}$ равен

$$\mathbf{r}_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \chi_{\mu} | \mathbf{r} | \chi_{\nu} \rangle, \quad (11.58)$$

причем $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}$ — радиус-вектор выбранного электрона. Естественно, все такие векторы определяются относительно начала некоторой системы координат (в классической электростатике доказывается, что величина дипольного момента электронной системы инвариантна к выбору начала системы координат).

Теперь рассмотрим матричные элементы (11.58). Их расчет значительно упрощается, если воспользоваться предположением о нулевом дифференциальном перекрытии [см. (10.9)]

$$\chi_{\mu} \chi_{\nu} d\mathbf{r} = 0 \quad \text{для } \mu \neq \nu,$$

которое типично для π -электронного приближения. В этом случае все матричные элементы $r_{\mu\nu}$ (при $\mu \neq \nu$) оказываются равными нулю. Для диагональных элементов $r_{\mu\mu}$ удобно выразить радиус-вектор \mathbf{r} в виде суммы двух векторов

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_I + \mathbf{r}', \quad (11.59)$$

где \mathbf{R}_I — постоянный вектор, определяющий положение ядра I относительно выбранного начала отсчета, на котором центрирована атомная орбиталь χ_{μ} , а \mathbf{r}' — новая векторная переменная,

отсчитываемая от ядра атома I . При этом получаем

$$r_{\mu\mu} = R_I \langle \chi_\mu | \chi_\mu \rangle + \langle \chi_\mu | r' | \chi_\mu \rangle, \quad (11.60)$$

причем это векторное равенство, по существу, представляет собой три равенства для отдельных компонент. Например, для x -составляющей

$$x_{\mu\mu} = X_I \langle \chi_\mu | \chi_\mu \rangle + \langle \chi_\mu | x' | \chi_\mu \rangle. \quad (11.61)$$

Сомножитель величины X_I представляет собой норму атомной орбитали χ_μ и, следовательно, равен 1; второй интеграл из соображений симметрии должен быть равен нулю [см. (6.70)]. Таким образом,

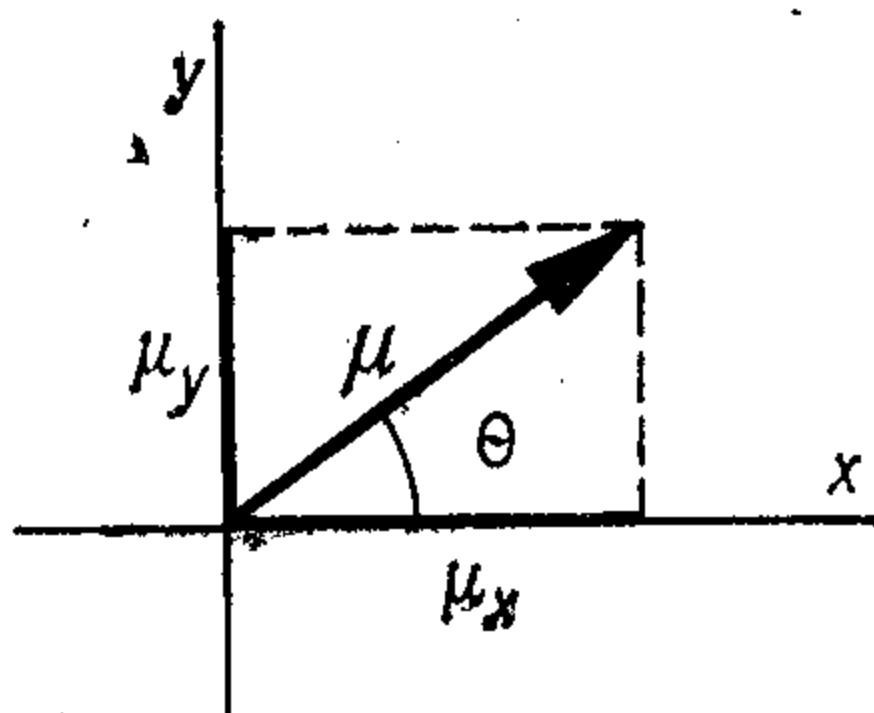
$$r_{\mu\mu} = R_I, \quad (11.62)$$

и окончательно получаем следующий результат:

$$\mu_{эл} = -e \sum_{\mu} R_{\mu} P_{\mu\mu}, \quad (11.63)$$

поскольку можно отождествить индексирование атомных ядер и орбиталей (напомним, что в π -электронном приближении каждый атом поставляет лишь по одной атомной орбитали в полный

Рис. 11.9. Вектор дипольного момента и его составляющие μ_x и μ_y .



базис атомных орбиталей). Так как в этом приближении $P_{\mu\mu}$ — коулсонов π -электронный заряд Q_I на атоме I , выражение для дипольного момента в рамках одночастичного π -электронного приближения принимает вид

$$\mu = e \sum_I R_I (Z_I - Q_I). \quad (11.64)$$

В предположении, что исследуемая система является плоской (и лежит в плоскости xy), длина вектора дипольного момента (см. рис. 11.9) равна

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2)}, \quad (11.65)$$

где μ_x и μ_y — соответствующие составляющие этого вектора, например

$$\mu_x = e \sum_I X_I (Z_I - Q_I) \quad (11.66)$$

(здесь X_I — координата x ядра I по отношению к фиксированному началу отсчета).

Дипольный момент образует с положительной частью оси x угол Θ , такой, что

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{\mu_y}{\mu_x}. \quad (11.67)$$

Полный дипольный момент плоских сопряженных соединений можно выразить в виде суммы σ - и π -составляющих:

$$\mu = \mu_\sigma + \mu_\pi. \quad (11.68)$$

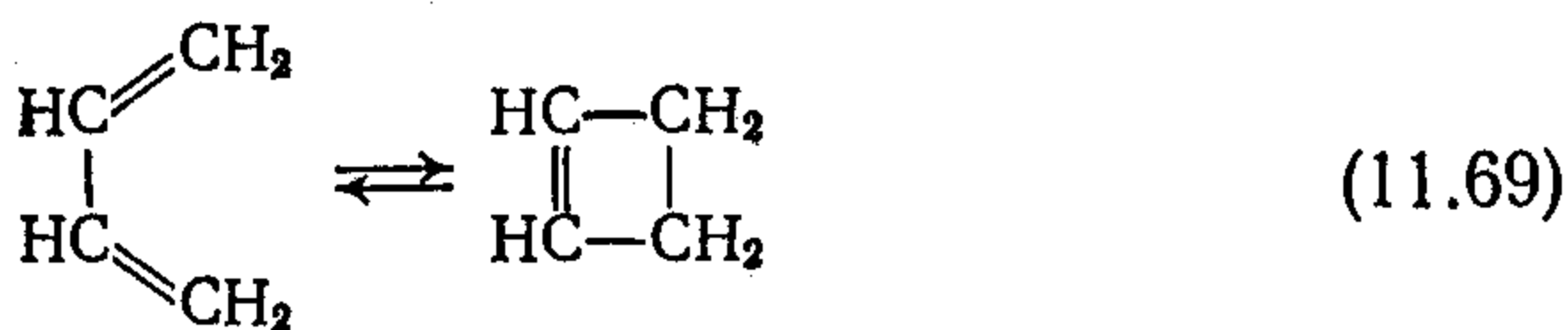
В некоторых π -электронных системах вклад σ -составляющей пренебрежимо мал по сравнению с вкладом π -составляющей. Дипольный момент σ -составляющей можно представить в виде суммы дипольных моментов отдельных σ -связей, для которых в литературе имеются табулированные значения. При этом не следует забывать о вкладах несвязывающих атомных орбиталей — неподеленных электронных пар (например, на атоме азота в пиридине или на атоме кислорода в карбонильных соединениях), которые имеют большее значение, чем дипольные моменты σ -связей. Известно, что подстановка плотности π -электронов, найденной методами МОХ или ССП, в выражение для дипольного момента приводит к завышенным значениям. Правильные значения μ получаются, если для расчета электронных плотностей используется метод, в котором значения α (или α^c) зависят от зарядов в соответствующих положениях. Это имеет место при применении ω -техники (модифицированный метод МОХ) или метода ВЭ ССП (модифицированный метод ССП с варьированием электроотрицательностей, ВЭ). Хорошие результаты дают также методы, в которых явно учитываются σ -электроны. Однако в таком случае простое выражение (11.64) должно быть заменено более сложным. Добавим, что во многих случаях удалось достичь особенно хорошего согласия с экспериментом при помощи метода ППДП/2: отклонение вычисленных физических характеристик от экспериментальных данных составляло $\sim 10\%$.

11.2.6. Узловые плоскости молекулярных орбиталей: правила Вудворда — Гоффмана

В середине 60-х годов Вудворд и Гоффман [25] опубликовали работу, в которой на основании сведений о положении узловых плоскостей граничных МО предсказывались тонкие особенности стереохимического поведения некоторых реакций циклообразования. Однако в скором времени потребовалось подвести

под эти зависимости более солидную физическую основу, роль которой играют корреляционные диаграммы. Тем не менее и в дальнейшем оказалось возможным эмпирически использовать сведения о свойствах молекулярных орбиталей (касающиеся положения их узловых плоскостей) для интерпретации и предсказания протекания некоторых реакций.

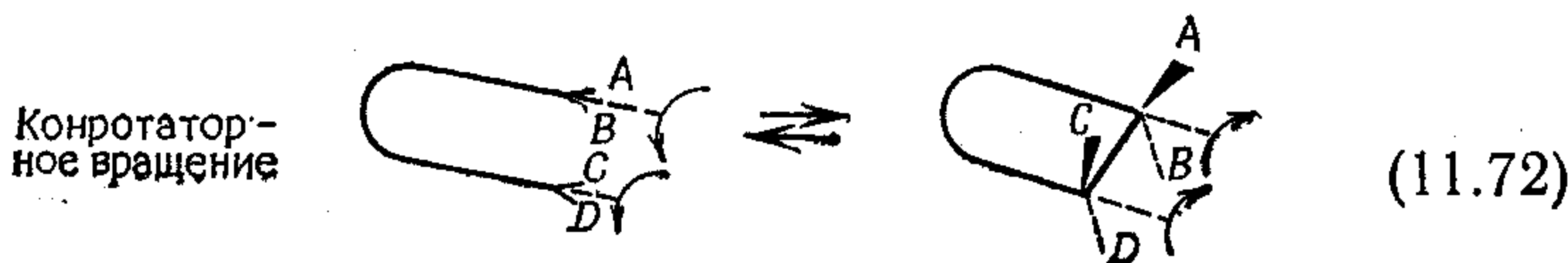
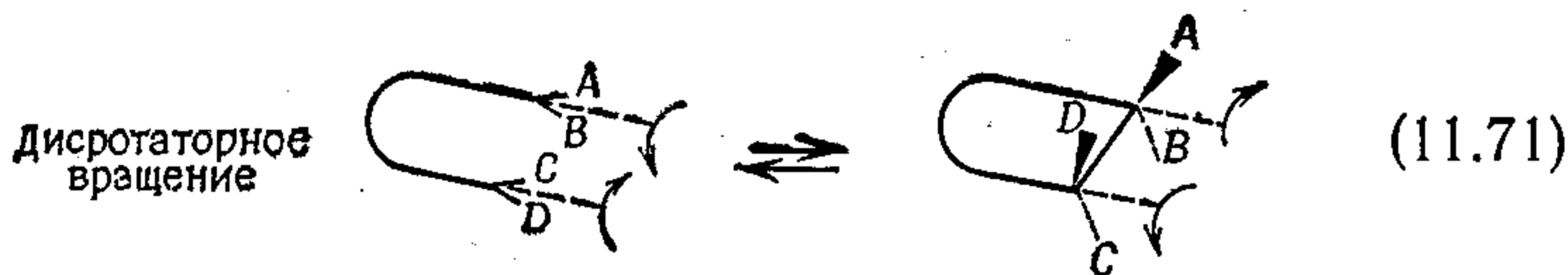
Здесь мы подробнее остановимся на электроциклических реакциях, т. е. таких реакциях, при которых между концами линейной сопряженной системы образуется σ -связь или в результате разрыва σ -связи происходит замыкание цикла. Примером подобных реакций служат образование циклобутена из бутадиена-1,3 и образование бутадиена-1,3 из циклобутена:



Вудворд и Гоффман схематически изображают эти процессы для полиена с n π -электронами следующим образом:



Выход концевых атомов разомкнутой системы из плоскости может происходить двумя способами, которые становятся понятными, если предположить, что концевая цепочка образована разными атомами А, В, С и D. Два возможных способа их вращения называются *дисротаторным* и *конротаторным*:



Экспериментально установлено, что в бутадиене дисротаторное вращение происходит тогда, когда молекула находится в первом возбужденном состоянии, в то время как конротаторное вращение определяет процесс, протекающий из основного состояния.

Для интерпретации этих экспериментальных данных необходимо проанализировать те из молекулярных орбиталей бутадиена и циклобутена, которые принимают участие в электроциклической реакции. В бутадиене это четыре π -МО, в циклобутене — две π -МО и две σ -МО образующейся связи (рис. 11.10). Теперь проследим за циклообразованием по корреляционной диаграмме. Посмотрим, какие из орбиталей обладают нужной симметрией в исходном и результирующем состояниях. Оба эти состояния

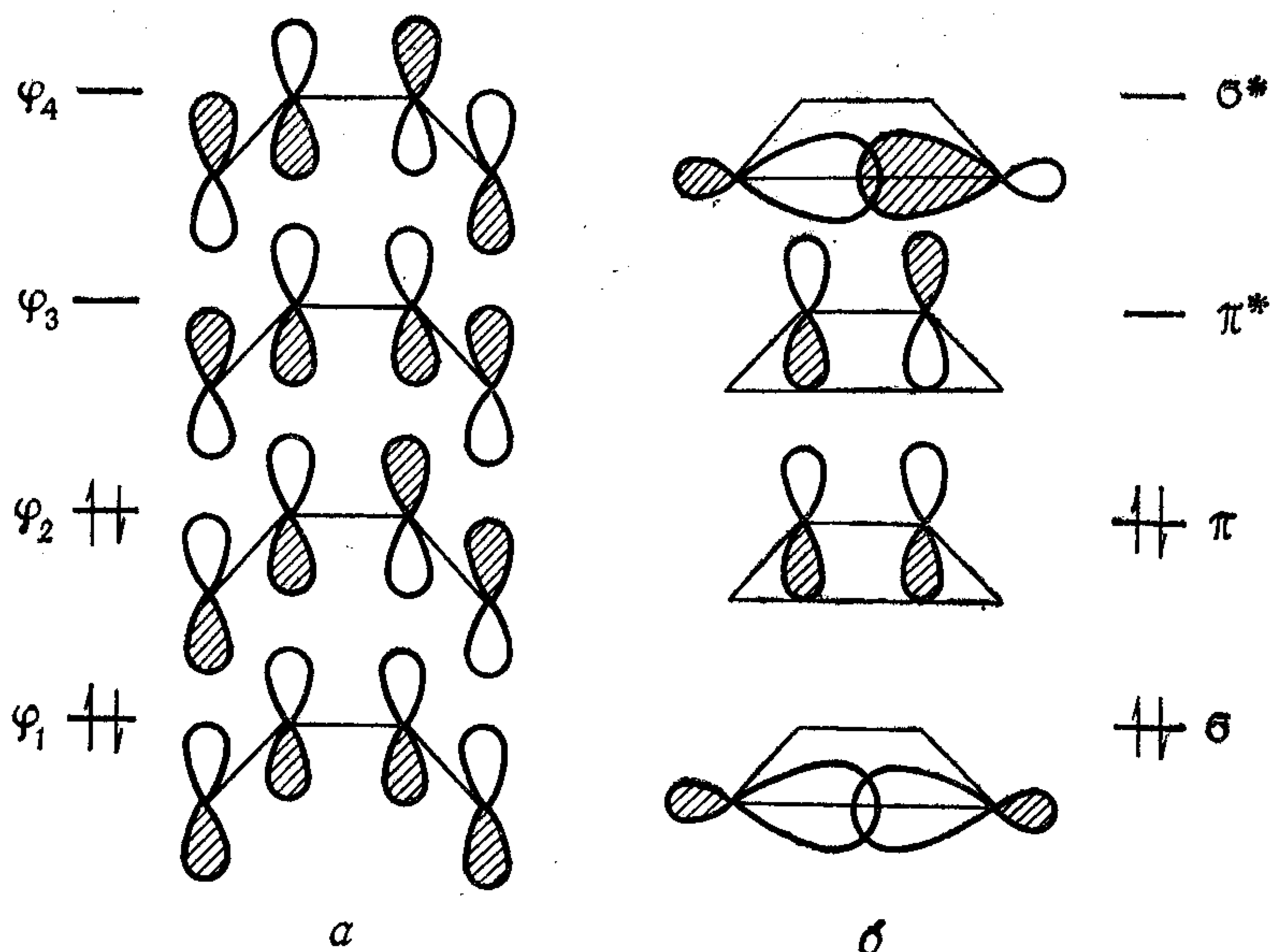


Рис. 11.10. Молекулярные π - и σ -орбитали в молекулах бутадиена (а) и циклобутена (б).

кроме оси симметрии второго порядка имеют плоскость симметрии (рис. 11.11). Поэтому можно провести классификацию молекулярных орбиталей исходного и результирующего состояний на симметричные (S) и антисимметричные (A) в соответствии с их поведением при рассматриваемых операциях симметрии. Симметрию молекулярных орбиталей мы будем обозначать двумя буквами, из которых первая касается отражения в плоскости симметрии (σ), а вторая — вращения относительно оси симметрии (C_2) (см. рис. 11.10).

Следует отметить, что переходные состояния, возникающие при дисротаторном и конротаторном вращениях, обладают более низкой симметрией, чем исходное и результирующее состояния: при дисротаторном процессе переходное состояние имеет лишь плоскость симметрии (σ), а при конротаторном процессе —

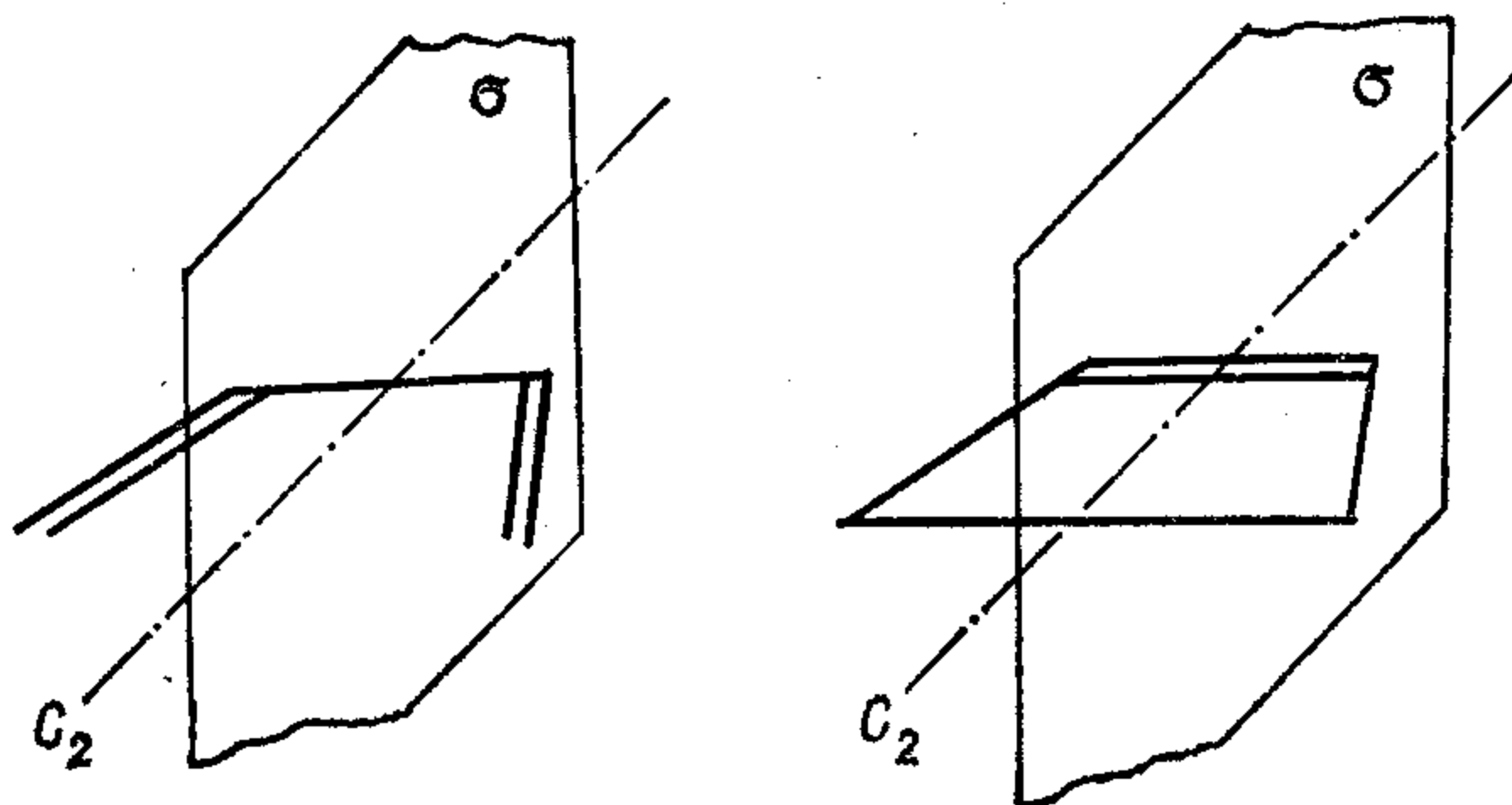


Рис. 11.11. Плоскость симметрии (σ) и ось симметрии второго порядка (C_2) в молекулах бутадиена и циклобутена.

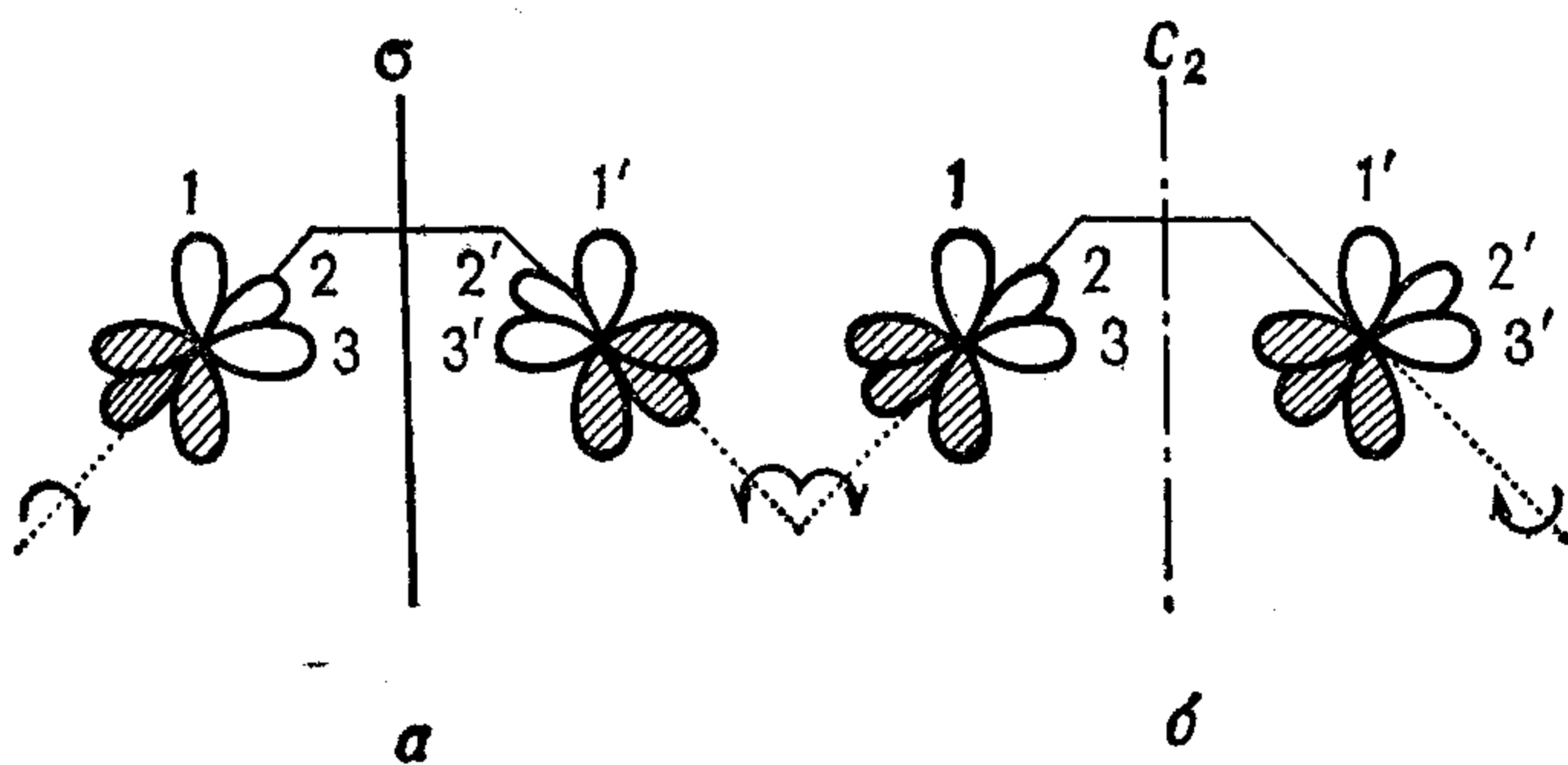


Рис. 11.12. Поведение молекулярной орбитали φ_1 бутадиена при дисротаторном (а) и конротаторном (б) вращениях.

На рисунке изображены лишь атомные p_z -орбитали в положениях 1 и 4. Исходная ориентация (1, 1'), ориентация в процессе вращения (2, 2') и ориентация по окончании вращения (3, 3').

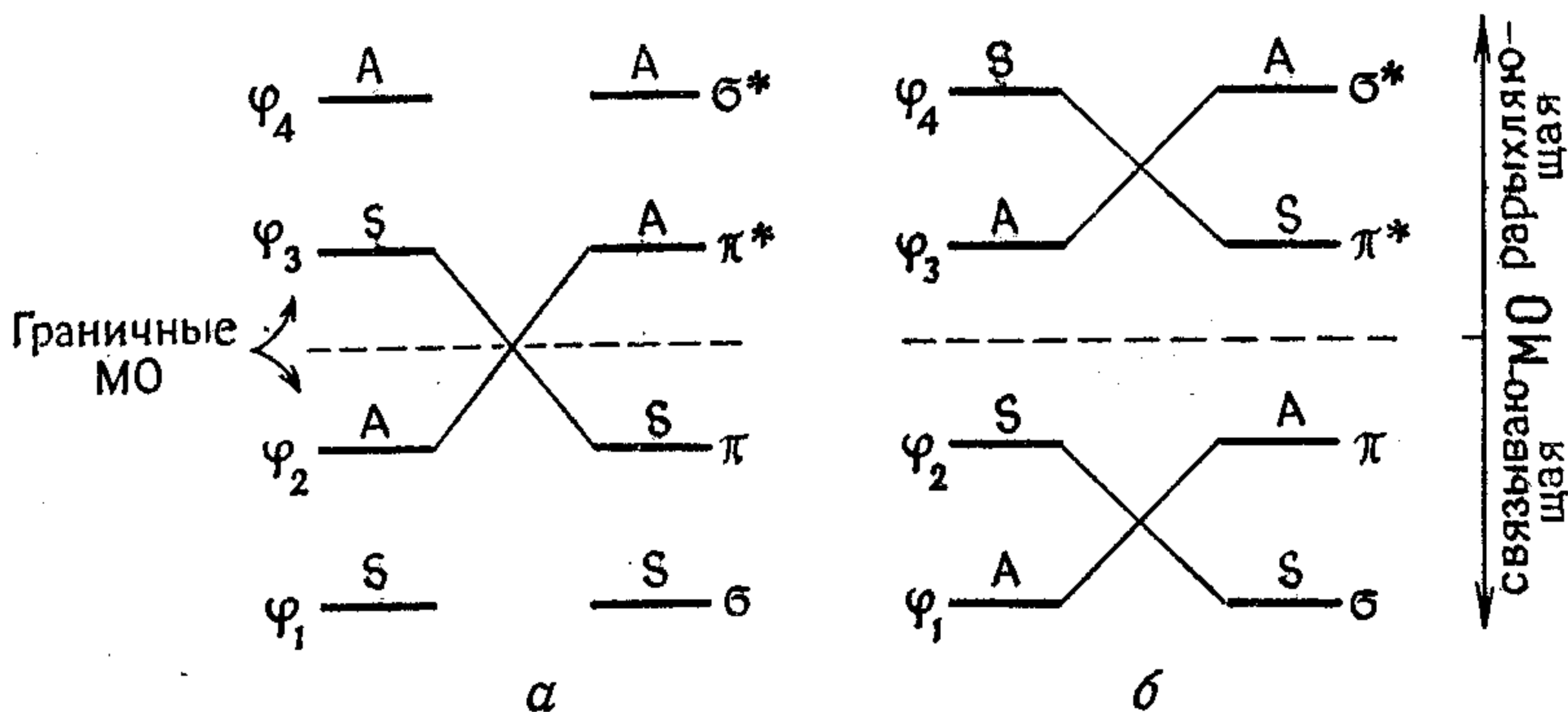


Рис. 11.13. Корреляционные диаграммы для конротаторного и дисротаторного вращения бутадиена.

а — дисротаторное вращение (сохраняется плоскость симметрии σ); б — конротаторное вращение (сохраняется ось симметрии второго порядка C_2).

только ось симметрии (C_2). Рассмотрим, например, поведение концевых атомных орбиталей, входящих в π -МО бутадиена (ϕ_1) при каждом из этих процессов (рис. 11.12). Устанавливая связь между состояниями с одинаковой симметрией (рис. 11.13) с учетом принципов построения корреляционных диаграмм [25, 26] (сохранение симметрии молекулярных орбиталей в исходных,

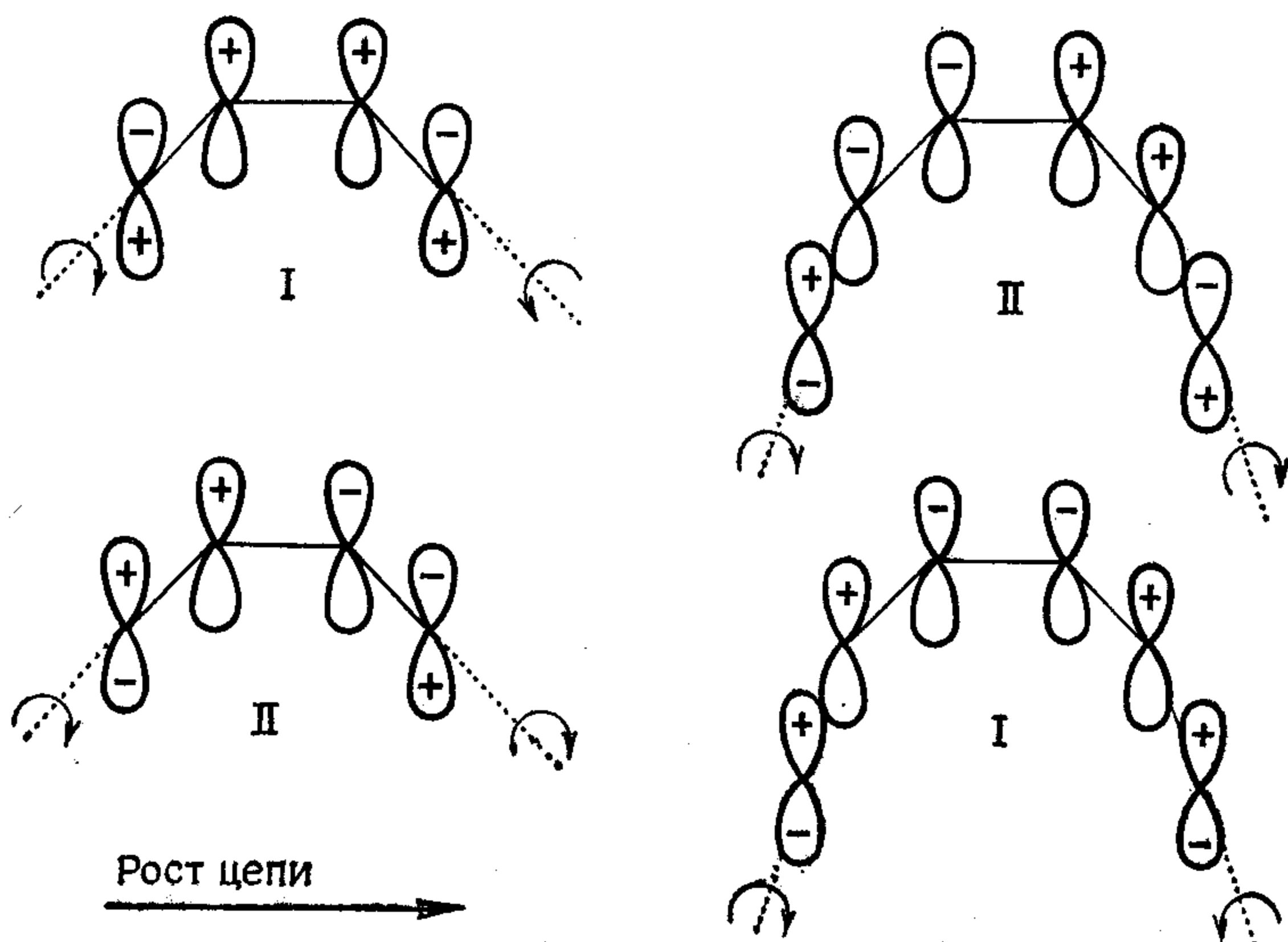


Рис. 11.14. Поведение граничных молекулярных орбиталей бутадиена и гексатриена в основном (внизу) и возбужденном (вверху) состояниях.

I — дисротаторное вращение, II — конротаторное вращение.

переходных и результирующих состояниях; правило непересечения, см. разд. 9.4), можно убедиться, что для протекания электроциклического процесса в бутадиене (термическая реакция) выгодно конротаторное вращение, так как при этом связывающая МО реагента переходит в связывающую орбиталь продукта (см. рис. 11.13). Для нас представляет также интерес инициирование электроциклической реакции фотонами. В то время как в первом случае речь идет о реакции в основном электронном состоянии, во втором случае мы имеем дело с реакцией в возбужденном состоянии, которую можно интерпретировать, рассматривая дисротаторное вращение (см. рис. 11.13). Далее необходимо исследовать влияние длины цепи на характер циклизации. Однако, прежде чем это сделать, уместно обратить внимание на то, что в таких процессах решающая роль принадлежит граничным МО. Ими оказываются высшая связывающая орбиталь при реакции в основном состоянии и низшая разрых-

ляющая орбиталь при фотохимических реакциях. Для правильного предсказания направления реакции достаточно выяснить, перекрываются ли при данном типе вращения области АО с одинаковыми знаками либо происходит перекрывание положительной части одной из концевых АО с отрицательной частью другой. Такой подход позволяет понять, как протекают эти процессы в основном и возбужденных состояниях в случае молекулы бутадиена и гексатриена (рис. 11.14). Рис. 11.14 показывает, что на основании сведений об узловых плоскостях граничных МО можно сформулировать «правило отбора», которому подчиняются электроциклические реакции. При термическом инициировании электроциклических реакций полиенов в системах, имеющих $4m$ π -электронов ($m = 1, 2, 3 \dots$), осуществляется конротаторный процесс, тогда как в системах, имеющих $(4m + 2)$ электрона, осуществляется дисротаторный процесс. В аналогичных ситуациях фотохимические процессы подчиняются обратному правилу.

Список литературы

1. Более подробные сведения по этому вопросу можно найти в книге: *Daudel R., Lefebvre R., Moser C., Quantum Chemistry, Interscience, New York, 1959.*
2. *Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Brundle C. R., Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London, 1970.*
3. *Löwdin P. O., Phys. Rev., 97, 1474 (1955).*
4. *McWeeny R., Rev. Mod. Phys., 32, 335 (1960).*
5. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б., Квантовая механика молекул, «Мир», М., 1972.*
6. *Weinstein H., Pauncz R., Cohen M., Advan. At. Mol. Phys., 7, 97 (1971).*
7. *Polák R., Chem. listy, 68, 337 (1974).*
8. *Рюденберг К., в сб. «Современная квантовая химия», т. 1, «Мир», М., 1968.*
9. *Gilbert T. L., Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Academic Press, New York, 1964, p. 405.*
10. *Eisenberger P., Marra W. C., Phys. Rev. Lett., 27, 1413 (1971); Epstein I. R., J. Chem. Phys., 53, 4425 (1970).*
11. *Polák R., Theor. Chim. Acta, 14, 163 (1969); Int. J. Quantum Chem., 4, 271 (1970); 6, 1077 (1972).*
12. *Polák R., Collect. Czech. Chem. Commun., 38, 1450 (1973).*
13. *Brown R. D., J. Chem. Soc., 1953, 2615; Dewar M. J. S., Pettit R., J. Chem. Soc., 1954, 1625.*
14. *Del Re G., J. Chem. Soc., 1958, 4031.*
15. *Moffitt W., Proc. Roy. Soc. (London), A210, 245 (1951).*
16. *von Niessen W., J. Chem. Phys., 55, 1948 (1971).*
17. *Christoffersen R. E., Maggiora G. M., Chem. Phys. Lett., 3, 419 (1969).*
18. *Sinonoğlu O., Advan. Chem. Phys., 6, 315 (1964); Nesbet R. K., Advan. Chem. Phys., 9, 321 (1965); Diner S., Malrieu J. P., Claverie P., Theor. Chim. Acta, 13, 1 (1969).*
19. *Roux M., Besnainou S., Daudel R., J. Chim. Phys., 53, 218 (1956).*
20. *Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955).*

21. Coulson C. A., Proc. Roy. Soc. (London), A169, 413 (1939)
22. Saturno A. F., Parr R. G., J. Chem. Phys., 33, 22 (1960).
23. Politzer P., Harris R. R., J. Amer. Chem. Soc., 92, 6451 (1970); Politzer P., Stout E. W., Jr., Chem. Phys. Lett., 8, 519 (1971); Politzer P., Theor. Chim. Acta, 23, 203 (1971).
24. Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1972.
25. Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
26. Čársky P., Chem. listy, 66, 1255 (1972).
27. Becker R. S., Chen E., J. Chem. Phys., 45, 2403 (1966).

12. Примеры изучения многоатомных молекул

12.1. Предварительные замечания

При квантовохимическом исследовании электронного строения молекул наибольший интерес представляют современные полуэмпирические и неэмпирические методы, в которых явно учитываются все валентные электроны (методы типа ППДП) либо вообще все электроны (методы *ab initio*). Полуэмпирические методы сравнительно несложны, однако иногда приводят к количественно или даже качественно неправильным результатам; основным недостатком отдельных модификаций методов ССП является ограничение области их применимости. Впрочем, в химии до сих пор существует множество проблем, которые можно с успехом исследовать при помощи простых эмпирических методов, включающих рассмотрение всех валентных электронов или только π -электронов.

12.2. Неорганические соединения

Химикам следовало бы уделять больше внимания исследованиям твердой фазы [1, 2], значение которой не ограничивается одним лишь гетерогенным катализом. На теоретическое изучение электронного строения твердой фазы затрачено много усилий, причем это относится как к неметаллам, так и к металлам. Среди неметаллов различают молекулярные кристаллы (например, твердый пентан, бром, многочисленные органические соединения), ковалентные кристаллы (например, алмаз, германий) и ионные кристаллы (например, NaCl , CuSO_4).

В молекулярных кристаллах отдельные молекулы удерживаются вместе вандерваальсовыми силами (см. гл. 17). Грубо говоря, эти силы на один-два порядка слабее сил, ответственных за образование химической связи. Теплоты сублимации и теплоты плавления молекулярных кристаллов составляют несколько десятков килоджоулей на моль. Индивидуальные молекулы таких веществ сохраняются в твердой, жидкой и газовой фазах, что подтверждается незначительными изменениями их колебательных спектров при переходе от одной фазы к другой.

Ковалентные кристаллы представляют собой гигантские молекулы. Их удается хорошо описать в терминах локализованных связей. Это не удивительно, поскольку связи во внутренних частях кристалла во многом подобны связям в обычных ковалентных

соединениях. В отличие от этого характер связей в поверхностных слоях нередко весьма существенно отличается от свойств связей внутренних атомов. Интересно, что оба основных типа гибридизации, известные для атомов углерода в органических соединениях (sp^3 и sp^2), встречаются и в ковалентных кристаллах. Речь идет об алмазе и графите. Графит можно рассматривать как систему двумерных бесконечных бензоидных углеводородов. Отдельные слои удалены друг от друга на расстояние 0,335 нм, поэтому между ними могут действовать только вандерваальсовы силы. Электроны p_z -орбиталей занимают в графите МО, которые простираются на весь бесконечный слой; такое описание полностью объясняет хорошую электропроводность графита. Типичным для любой классификации кристаллов является то, что кроме четко определенных их типов существует множество переходных. Это относится и к ковалентным кристаллам, от которых возможен плавный переход к ионным кристаллам. Так, например, сульфид цинка, хотя и имеет решетку типа алмаза, не является ковалентным кристаллом; характер связи в нем в значительной степени определяется взаимодействием между ионами Zn^{2+} и S^{2-} . Существует также почти ионный аналог графита, нитрид бора BN.

Классическими представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов. Катионы M^+ и анионы X^- расположены упорядоченно в кубической решетке: каждый анион непосредственно окружен находящимися на расстоянии r от него 6 катионами, и наоборот. Следующие сферы включают 12 анионов, находящихся на расстоянии $r\sqrt{2}$ от исходного аниона, и, наконец, еще 8 катионов — на расстоянии $r\sqrt{3}$. В первом приближении можно полностью пренебречь вкладом ковалентной связи и принять во внимание лишь кулоновское взаимодействие ионов M^+ и X^- . Учитывая, что в гипотетической двухатомной молекуле M^+X^- потенциальная энергия такого взаимодействия составляет $e^2/4\pi\epsilon_0 r$ (где r — расстояние $M^+ \dots X^-$), можно записать потенциальную энергию V взаимодействия иона M^+ с двумя ближайшими сферами анионов (содержащими 6 и 8 анионов) и первой ближайшей сферой катионов (12 катионов) следующим образом:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{r} - \frac{12}{r\sqrt{2}} + \frac{8}{r\sqrt{3}} \right]. \quad (12.1)$$

Подобные выражения можно записать и для учета взаимодействия со всеми последующими сферами катионов M^+ и анионов X^- . Если принять во внимание все такие вклады и поделить результирующее выражение на 2 (чтобы не учитывать каждое взаимодействие дважды!), получится выражение для полной

электростатической энергии кристалла рассматриваемого типа; обычно оно записывается в упрощенной форме:

$$V = - \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (12.2)$$

где A — постоянная Маделунга, которая принимает значения приблизительно от 1,7 до 5. Однако в действительности при образовании химической связи в ионных кристаллах всегда существует и ковалентная составляющая. Оценка ее роли позволяет определить степень ионности связи, в результате чего находят множитель, который необходимо ввести для уменьшения вычисленной электростатической энергии [см. (12.2)]. В наиболее точных расчетах принимаются во внимание также поляризуемость ионов (прежде всего для легко деформируемых анионов) и эффекты отталкивания между электронными облаками, а также колебательная энергия, соответствующая температуре абсолютного нуля. В табл. 12.1 приведены величины отдельных вкладов перечисленных типов для хлорида натрия. Экспериментальная энергия решетки этого кристалла составляет 7,86 эВ; согласие теории с экспериментом хорошее. Объем настоящей книги не позволяет более подробно остановиться на этом вопросе, а также привести хотя бы краткие сведения о строении металлов.

Таблица 12.1

Вклады в полную энергию решетки кристалла хлорида натрия (эВ) [1]

Электростатическая энергия	8,92
Энергия поляризации	0,13
Энергия отталкивания	-1,03
Нулевая колебательная энергия	-0,08
Полная энергия решетки	7,94

В качестве наиболее интересных примеров мы рассмотрим прежде всего результаты исследования МО боранов [3], которые уже на протяжении многих лет привлекают внимание химиков, как теоретиков, так и экспериментаторов. Несколько десятков различных боранов было исследовано в рамках различных расширенных методов МО. Боранами называют соединения с дефицитом электронов. Это и не удивительно, если учесть, что для образования обычной σ -связи необходима пара электронов. Например, в простейшем боране B_2H_6 (диборан) имеется 8 атомов, которые должны быть связаны между собой по крайней мере 7 связями, на что потребовалось бы 14 электронов. Однако у диборана имеется только 12 валентных

электронов. Но если бы мы в качестве примера соединения с дефицитом электронов выбрали систему, в которой имеется занятая связывающая МО (как это имеет место, скажем, в многочисленных дикатионах), то бораны нельзя было бы признать электронодефицитной системой, поскольку у них нет такой орбитали. Особенности химической связи в боранах многократно изучались экспериментально. Для диборана B_2H_6 при использовании любой теории должен приниматься во внимание результат экспериментального определения его структуры (рис. 12.1), который, разу-

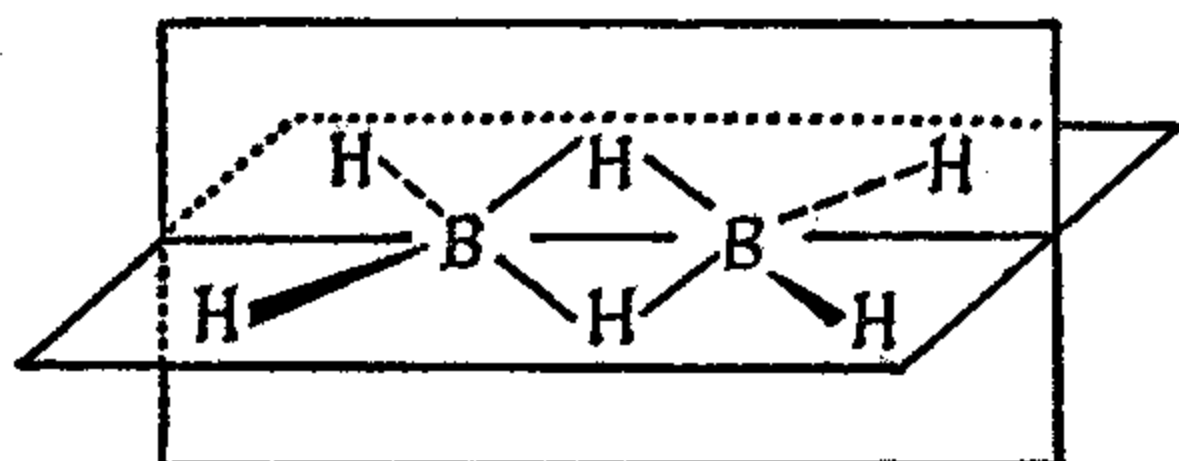
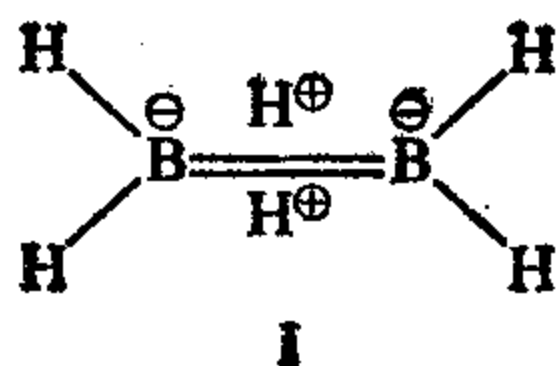


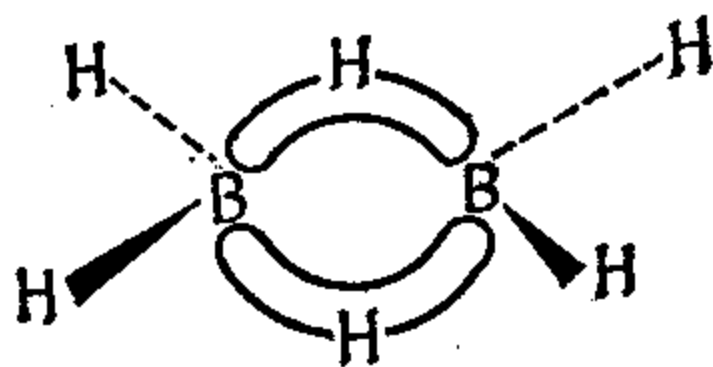
Рис. 12.1. Строение молекулы диборана.

меется, согласуется с давно установленным фактом, что только 4 из 6 атомов водорода в этом соединении эквивалентны и могут подвергаться замещению. Ограничимся здесь двумя теоретическими представлениями о структуре диборана, которые кажутся наиболее обоснованными. К ним относится прежде всего старое представление Питцера, согласно которому диборан рассматривается как дипротонированный «этилен» (структура I).



Это представление подтверждается сходством УФ-спектров этилена и диборана; однако ему противоречит большая длина связи $B-B$ (0,18 нм), а также то обстоятельство, что атомы водорода в диборане не проявляют кислотных свойств. Второе представление выдвинуто Лонге-Хиггинсом [4] и основано на рассмотрении трехцентровых связей типа $B-N-B$ или типа $B-B-B$ (в других боранах). Учет свойств симметрии позволяет показать, что в центральной части молекулы диборана простираются молекулярные орбитали, образованные перекрыванием гибридных орбиталей бора с $1s$ -орбиталями атомов водорода. На приведенной ниже структуре (II) эти орбитали изображены изогнутыми линиями. Предположим, что на первом атоме бора

имеются гибридные орбитали:



II

$$\sigma_1 = \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)s + \left(\sqrt{\frac{5}{6}}\right)\left[\left(\sqrt{\frac{2}{5}}\right)p_x + \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)p_z\right], \quad (12.3)$$

$$\sigma_1 = \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)s + \left(\sqrt{\frac{5}{6}}\right)\left[\left(\sqrt{\frac{2}{5}}\right)p_x - \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)p_z\right], \quad (12.4)$$

На втором атоме бора образуем гибридные орбитали σ_3 и σ_4 . Из этих четырех орбиталей, а также из пары водородных $1s$ -орбиталей (h_1, h_2) образуем симметризованные орбитали (см. разд. 6.6) в форме ЛКАО и припишем им соответствующие символы неприводимых представлений (табл. 12.2). Комбинируя

Таблица 12.2

Групповые орбитали диборана
(структура II)

Орбиталь	Симметрия
$\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$	A_g
$\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$	B_{1u}
$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$	A_g
$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	B_{3u}
$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$	B_{1u}
$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	B_{2g}

АО одинаковой симметрии, построим соответствующие связывающие и разрыхляющие МО; таким образом, получаются орбитали симметрии A_g и B_{1u} ; остающиеся орбитали симметрии B_{3u} и B_{2g} оказываются несвязывающими. Для рассмотрения

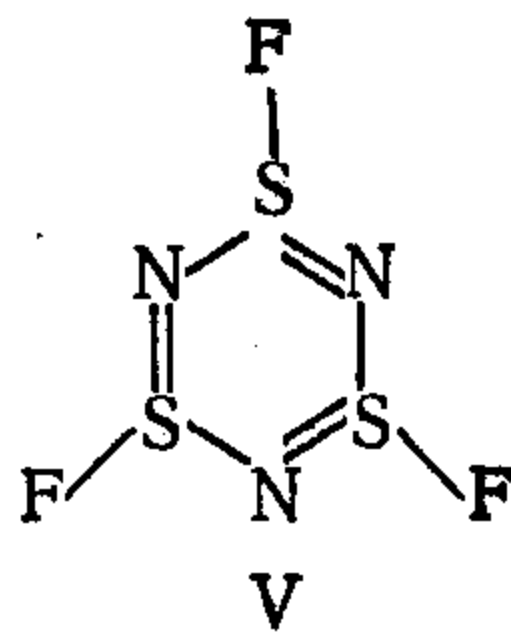
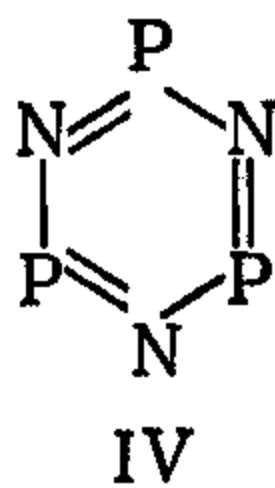
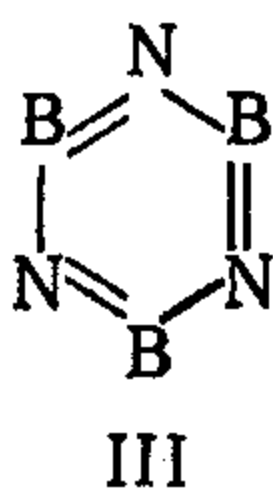
химической связи представляют интерес обе связывающие МО:

$$A_g: \varphi_1 = c_1(h_1 + h_2) + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4); \quad (12.5)$$

$$B_{1u}: \varphi_2 = c_3(h_1 - h_2) + c_4(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4). \quad (12.6)$$

Следует отметить, что обсуждение строения боранов имеет важное значение, с одной стороны, для теории химической связи, а с другой стороны, для интерпретации химических свойств и реакционной способности многочисленных соединений, причем не только бора, но также бериллия и алюминия.

В последнее время уделяется все большее внимание экспериментальному и теоретическому изучению формально сопряженных неорганических соединений [5]. Помимо классического боразина (структура III) были исследованы многочисленные циклические соединения, содержащие фосфор и азот либо серу и азот; такие соединения нередко стабилизированы фтором, присоединенным к фосфору или сере.



В системах IV и V (которые являются примерами очень широких рядов соединений) чередуются — что важно для возможного сопряжения — атом с p_z -орбиталью (N) и атом с d -орбиталью (P, S). Однако только орбитали d_{xz} и d_{yz} имеют подходящую симметрию для перекрывания с p_z -орбиталью; орбитали d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} симметричны относительно плоскости xy , так что их перекрывание с p_z -орбиталью неэффективно. Хотя орбитали d_{yz} соответствуют по свойствам симметрии при вращении вокруг оси y орбиталям p_z (рис. 12.2), больше внимания уделялось моделям, в которых на атомах фосфора рассматривались только орбитали d_{xz} . Согласно Крэгу [5], такие системы называют гетероморфными; в отличие от этого система из трех p_z -орбиталей (N) и трех d_{yz} -орбиталей (P) называется гомоморфной, потому что в ней все атомные орбитали имеют одинаковую симметрию. Очевидно, в гетероморфной системе (рис. 12.3) существуют две подсистемы с одинаковой симметрией: три p_z - и три d_{xz} -орбитали. В рамках этих подсистем можно построить МО только на основании свойств симметрии. Выражение для орбитальной энергии таких циклов имеет следующий аналитический вид:

$$E_j = \alpha \pm 2 \sin \frac{2j\pi}{m} \beta, \quad (12.7)$$

где j принимает значения $0, 1, \dots, (m/2 - 1)$, а m — число АО соответствующей подсистемы (в рассматриваемом случае $m = 3$). Если кулоновские интегралы p_z - и d_{xz} -орбиталей отличаются друг от друга на величину $\Delta\alpha$, системе на рис. 12.3 соот-

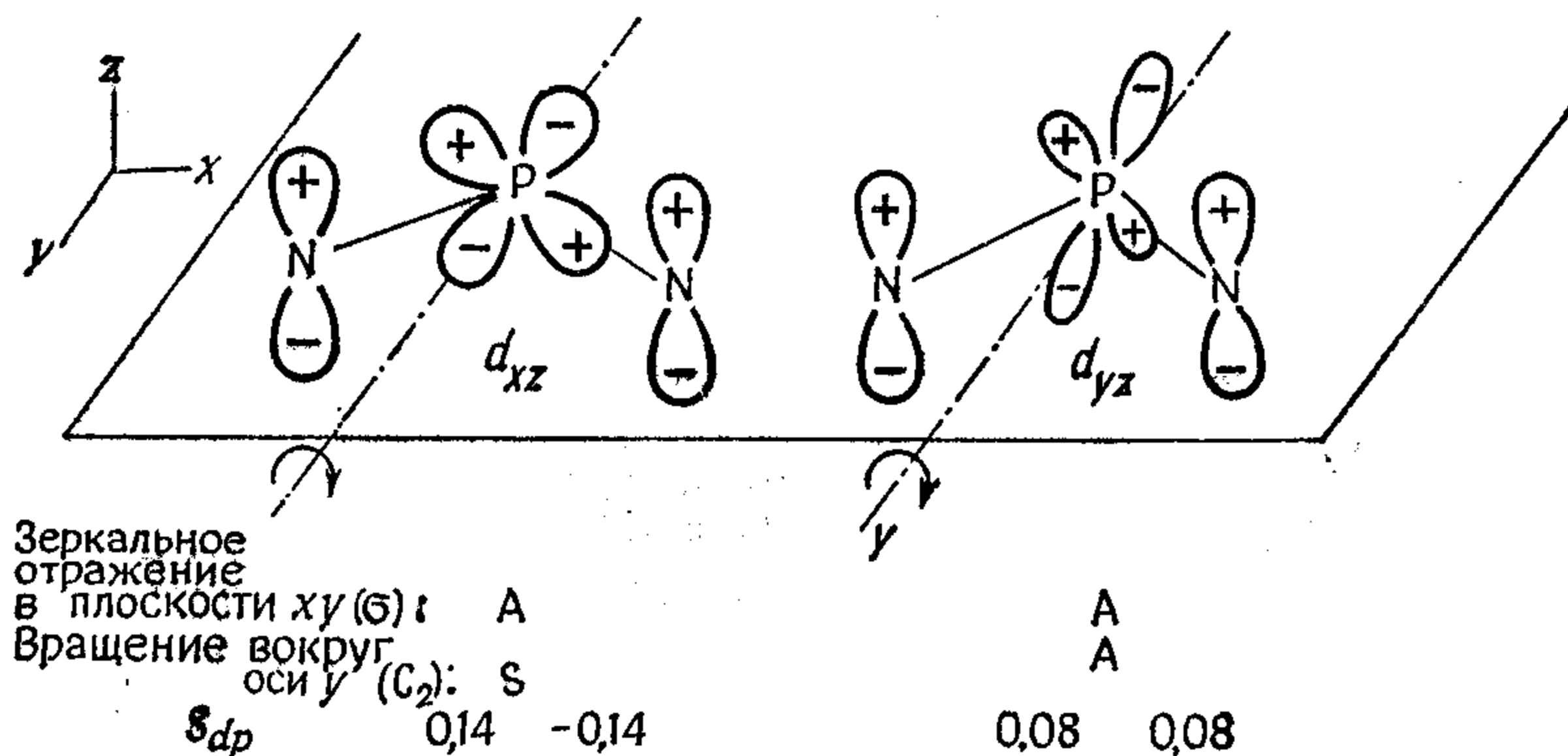


Рис. 12.2. Свойства симметрии орбиталей d_{xz} , d_{yz} и возможности их перекрытия с орбиталями p_z .

ветствует схема орбитальных энергетических уровней, показанная на рис. 12.4. Очевидно, в такой системе расположение вырожденных и невырожденных уровней оказывается обратным по сравнению с молекулой бензола (ср. с рис. 6.6). В том случае,

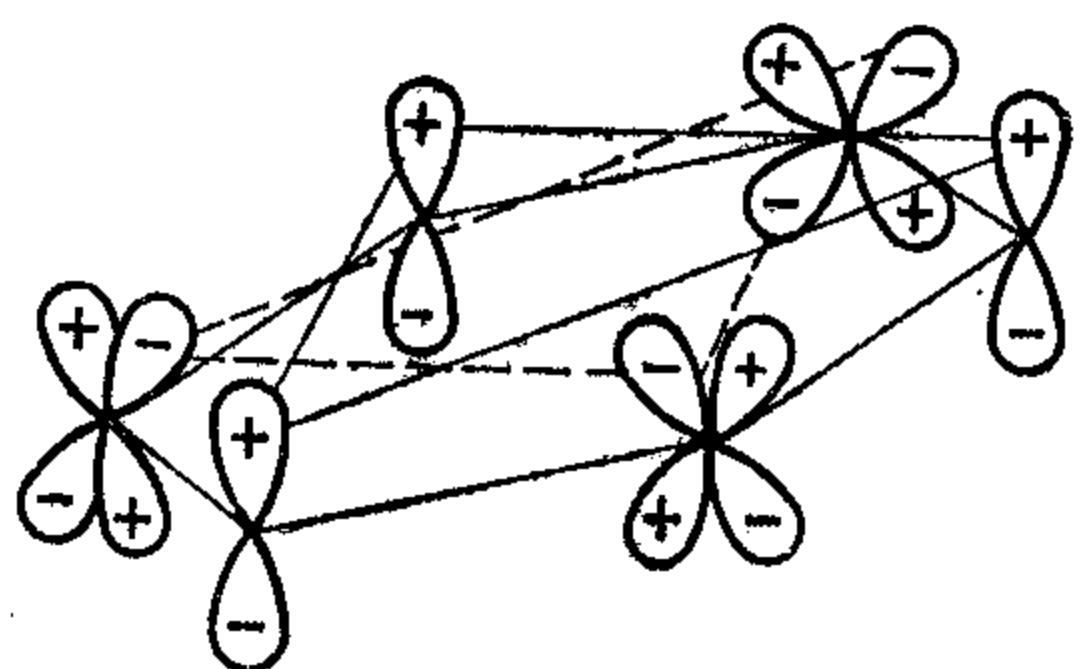


Рис. 12.3. Сопряженные подсистемы гетероморфного цикла.

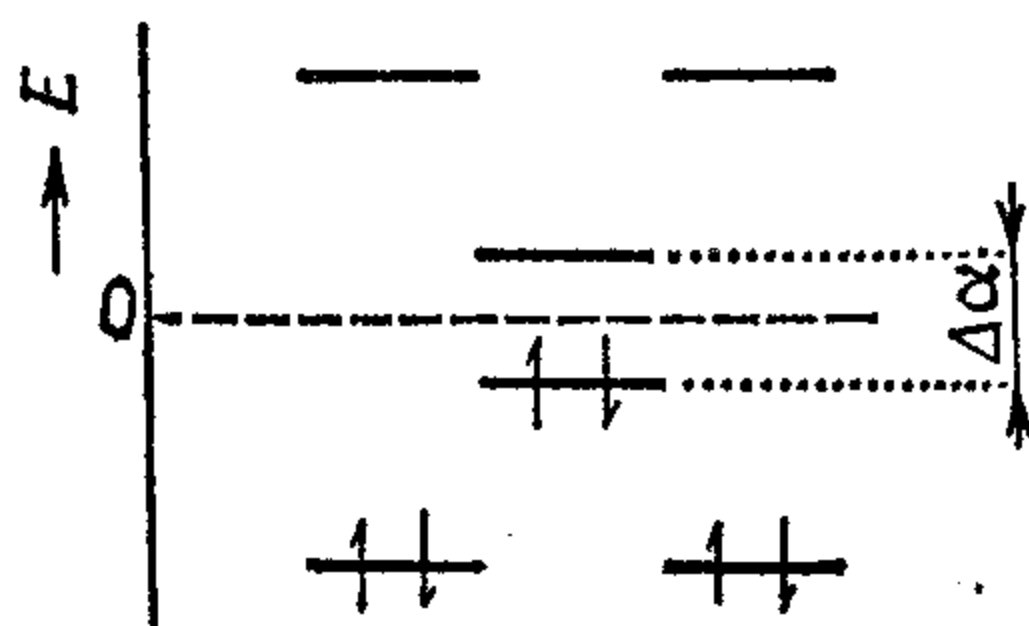


Рис. 12.4. Орбитальные энергии 6-членного цикла с p - d -сопряжением ($\alpha_p \neq \alpha_d$).

когда кулоновские интегралы p - и d -орбиталей совпадают, высшая занятая МО становится вырожденной и заполненной лишь наполовину. Нет смысла развивать эти представления подробнее, так как имеющиеся к настоящему времени данные (спектральные, структурные и термодимические) свидетельствуют о том, что подобные системы отличаются от классических сопряженных углеводородов. Следует все же добавить, что, согласно выводам теории, в системах, где на некоторых атомах имеются

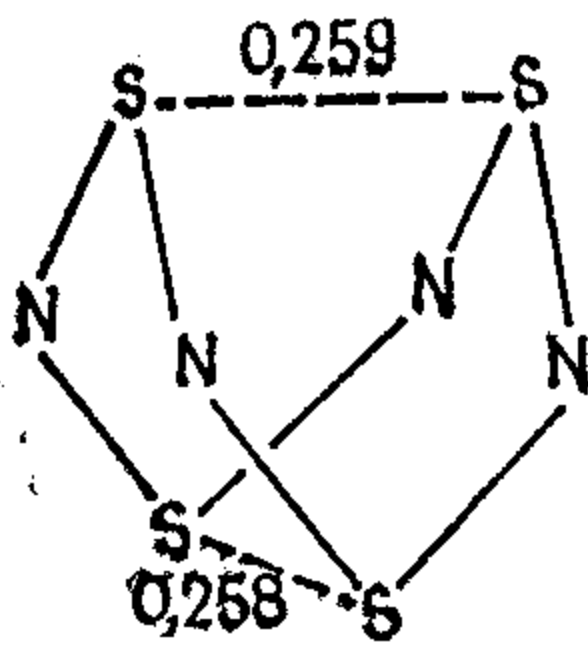


Рис. 12.5. Структура молекулы S_4N_4 . Средняя длина связей N—S равна 0,162 нм.

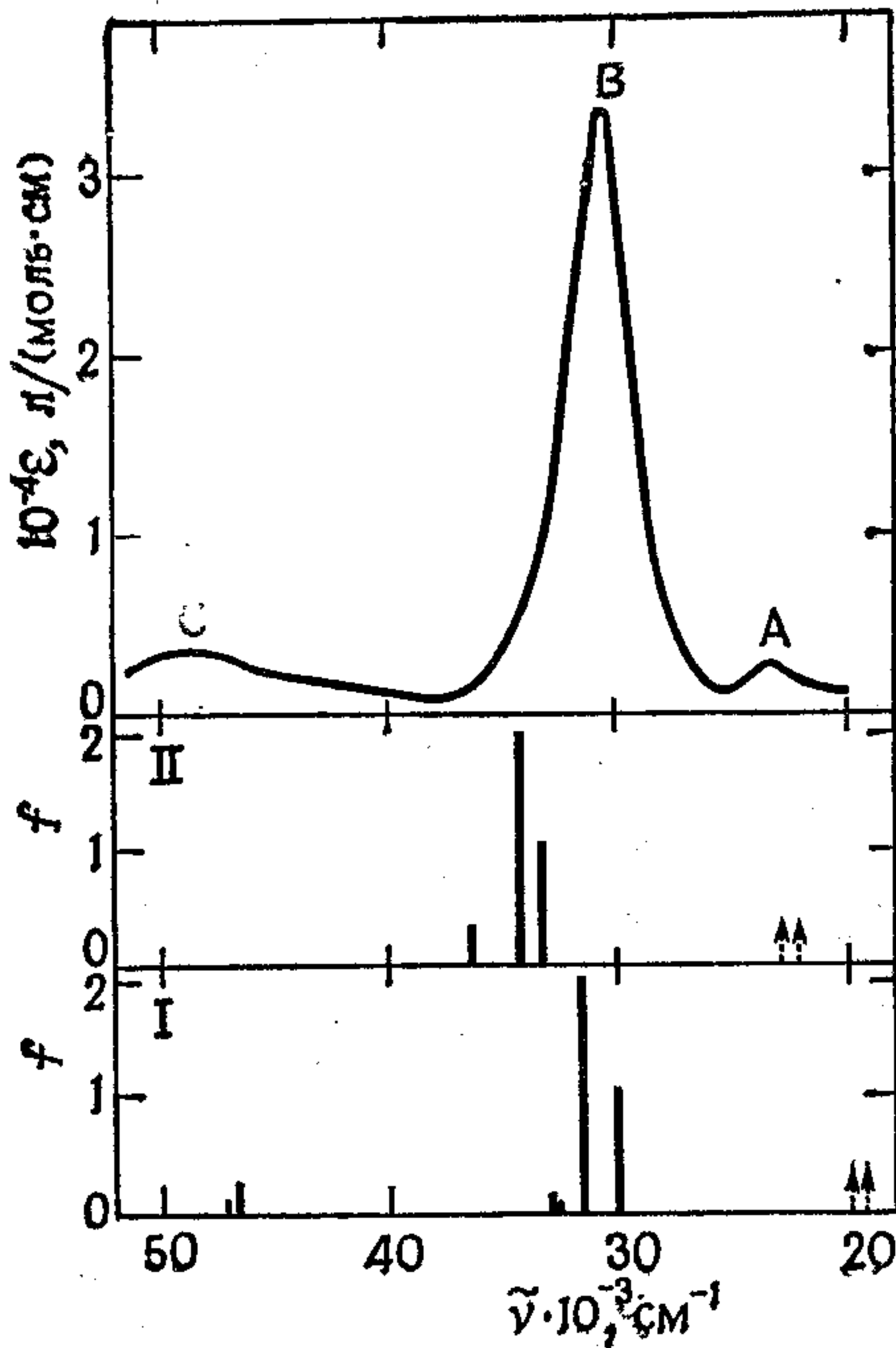


Рис. 12.6. Спектр поглощения $S_5N_5^+ AlCl_4^-$ в концентрированной H_2SO_4 (вверху) и результаты его расчета в рамках метода ОКВ ССП в стандартном варианте (I) и с учетом поляризации σ -остова молекулы (II).

f — сила осциллятора; запрещенные переходы указаны стрелками

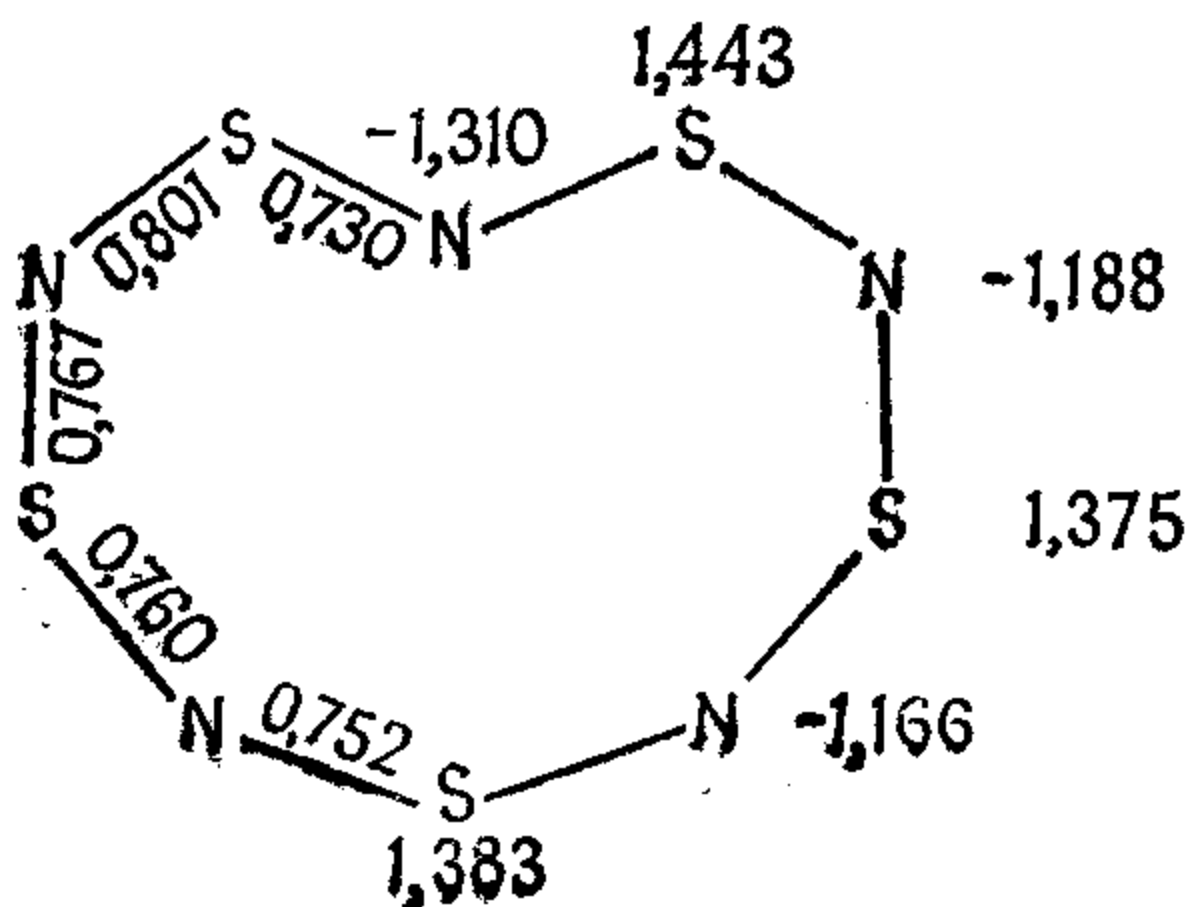


Рис. 12.7. Молекулярная диаграмма катиона $S_5N_5^+$ по данным расчета методом РМХ.

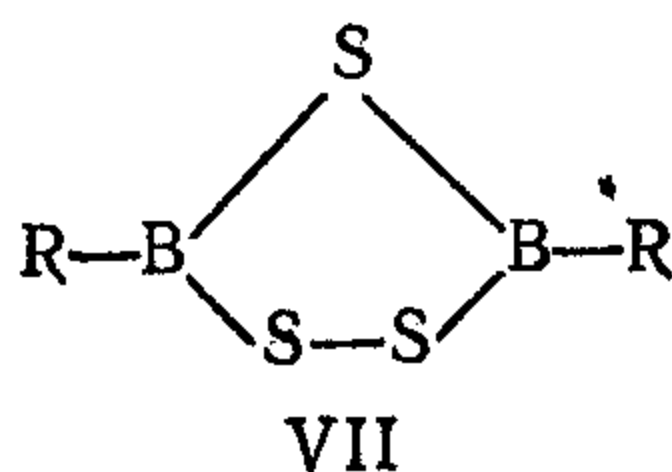
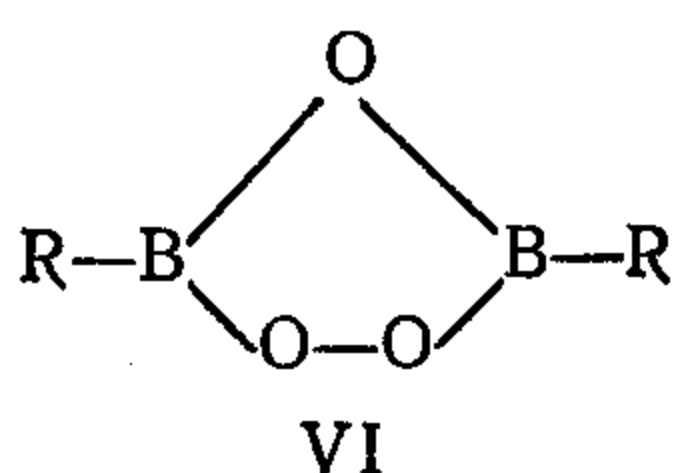
d-орбитали, с одной стороны, не выполняется «условие ароматичности» Хюккеля, применимое к плоским углеродным моноциклам [число электронов, участвующих в сопряжении, должно быть равно $(4m + 2)$, где $m = 0, 1, 2, \dots$], а с другой стороны, в принципе сопряжение может возникать и в неплоских системах.

Электронные спектры показывают, что сопряжение играет важную роль в незамещенных циклических соединениях, содержащих атомы азота и серы. Теоретически необходимо допустить существование нескольких рядов подобных соединений: оправданность этих выводов подтверждается синтезом, проведенным в последнее время. Прежде всего речь идет о циклах с четным числом атомов; здесь следует различать два случая: циклы с четным и нечетным числом атомов азота. Азот имеет 5 валентных электронов (нечетное число), поэтому нейтральной формой систем второго типа являются радикалы. Далее можно рассматривать системы с нечетным числом атомов.

Экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о том, что в рассматриваемой области нельзя объединять в один ряд соединения с аналогичными свойствами, как это делается в области сопряженных углеводородов. И наоборот, нередко весьма сходные вещества имеют совершенно различную геометрию и свойства. Расчеты по методу РМХ цикла S_4N_4 в согласии с данными рентгеноструктурного анализа приводят к седлообразной структуре, изображенной на рис. 12.5. Система S_4N_3 была получена в форме катиона и, естественно, оказалась плоской; ее электронный спектр был интерпретирован в π -электронном приближении по методу конфигурационного взаимодействия (метод ППП). Заслуживает упоминания катион $S_5N_5^+$, который был получен в форме хлороалюмината. Из рентгеноструктурного анализа следует, что система $S_5N_5^+$ почти плоская и имеет первую полосу поглощения на границе УФ- и видимой областей (рис. 12.6). Физические свойства и реакционную способность этой системы удалось интерпретировать в рамках методов РМХ и ППП. Интересно, что рассматриваемый катион имеет сердцевидную форму, как это показывает молекулярная диаграмма (рис. 12.7), основанная на результатах расчета методом РМХ. О том, что эта система является сопряженной, свидетельствует ее электронный спектр, который можно качественно интерпретировать в π -электронном приближении, а также то, что заселенность перекрывания между отдельными атомами совершенно однородна.

Следующую пару систем, исследованных экспериментально и теоретически (методами РМХ, ППП, ППДП/2), представляют циклы VI и VII. Полученные результаты также показывают, что

в рассматриваемых системах возникает сопряжение в классическом смысле.



В некоторых комплексных соединениях, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, реализуется структура, которая не обладает высшей возможной симметрией. Так, например, комплексы двухвалентной меди (Cu^{2+} , конфигурация d^9) не являются строго октаэдрическими и несколько вытянуты в направлении оси z . Ян и Теллер интерпретировали это наблюдение

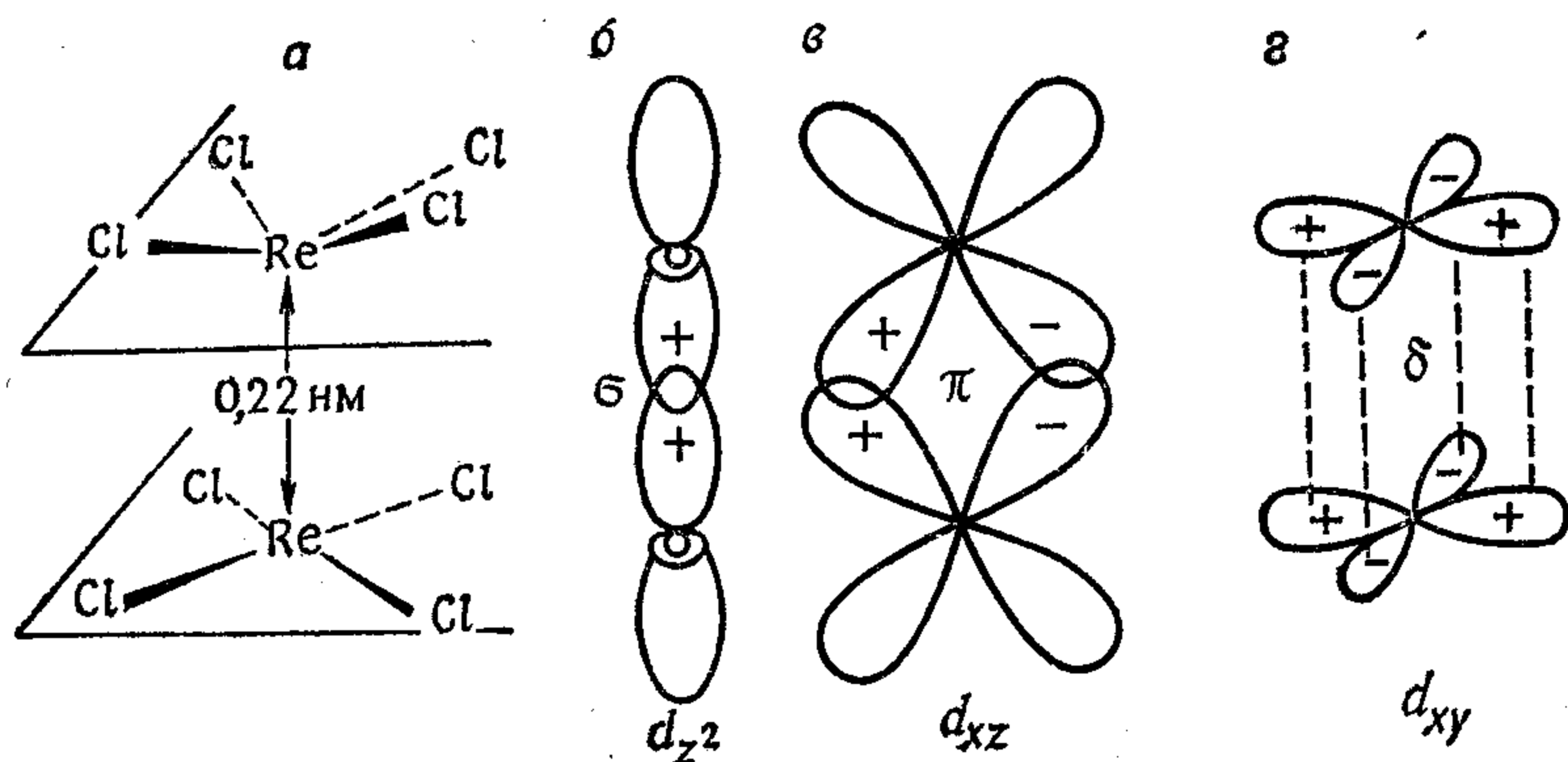


Рис. 12.8. Структура дианиона $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (а) и образование в нем σ -связей (б), π -связей (в), δ -связей (г).

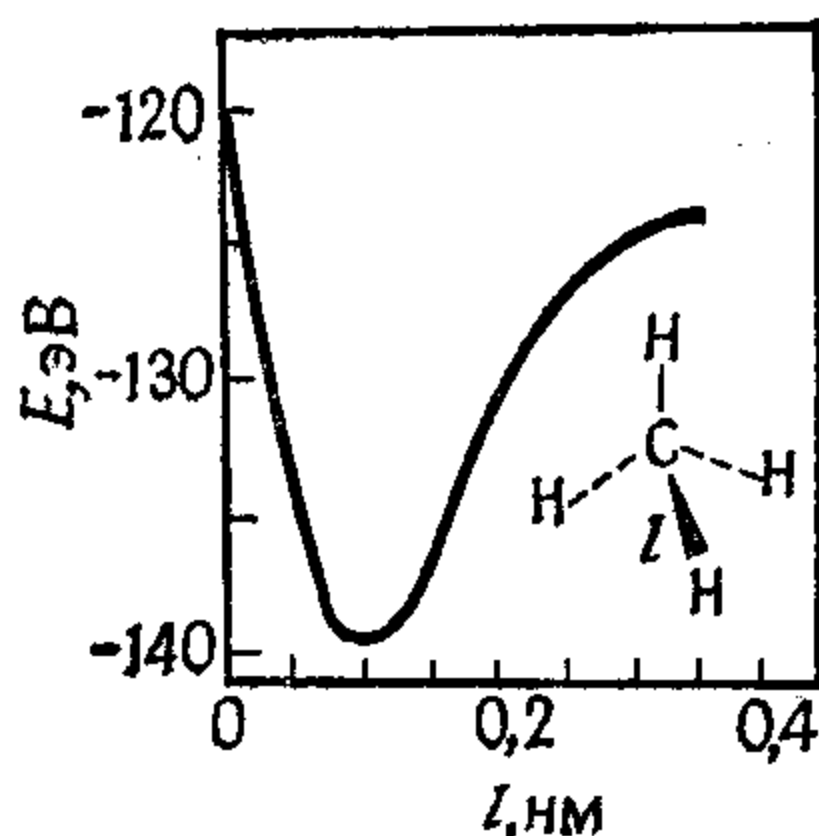
следующим образом. Неспаренный электрон меди в октаэдрическом комплексе оказывается на одной из двух вырожденных орбиталей E_g , причем неизвестно, на какой именно. По теории Яна — Теллера в реальных системах такое расположение не осуществляется и система «избавляется» от вырождения путем небольшого изменения геометрии; в этом случае говорят о ян-теллеровской деформации комплекса. Эта деформация проявляется в снятии вырождения не полностью занятых орбиталей и сопровождается снижением полной энергии относительно симметричного расположения. Растяжение (сжатие) комплекса в направлении оси z обнаруживается по тому, что орбиталь $d_{x^2-y^2}$ (d_{z^2}) оказывается самой высокой и, следовательно, лишь однократно занятой. Такое явление наблюдается не только в неорганических комплексах, но именно в них играет весьма важную роль.

Последний пример, который мы приведем, можно, подобно предыдущему случаю, рассматривать в рамках теории поля лигандов; он касается металла третьего переходного периода — рения. Речь идет о дианионе $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, который характеризуется очень короткой связью Re—Re , имеющей длину всего 0,22 нм, причем вокруг нее не происходит вращения; атомы хлора находятся в энергетически невыгодном «затменном» положении (рис. 12.8) [6]. Причина образования такой короткой связи Re—Re ясна из рисунка: между атомами рения одновременно возникают σ -, π - и δ -связи, так что порядок связи между этими атомами оказывается большим. Осуществление δ -перекрывания (ведущего к образованию δ -связи) обусловлено «затменным» положением атомов хлора: выигрыш энергии, обусловленный образованием этой связи, очевидно, превышает энергию отталкивания атомов хлора.

12.3. Органические соединения

В течение длительного периода (1930—1960 гг.) расчеты органических соединений, за небольшими исключениями, ограничивались π -электронным приближением для сопряженных соединений. Исследование алифатических соединений стало возможным лишь благодаря появлению в 1963 г. расширенного метода

Рис. 12.9. Зависимость энергии молекулы метана от длины связи l [7].



Хюккеля (PMX), разработанного Гоффманом. Основы этого метода были рассмотрены в гл. 10. Несмотря на определенные недостатки, метод пригоден для предсказания геометрии молекул, однако полученные результаты обычно имеют качественный характер. На рис. 12.9 показана зависимость полной энергии метана от длины связи C—H .

Разумеется, применимость метода PMX не ограничивается алифатическими системами. В качестве примера [8] можно привести исследование влияния ориентации связи C—H в винилметиле (VIII). Движение «метиленового» атома водорода описывается углами α и β ; угол α определяет отклонение связи

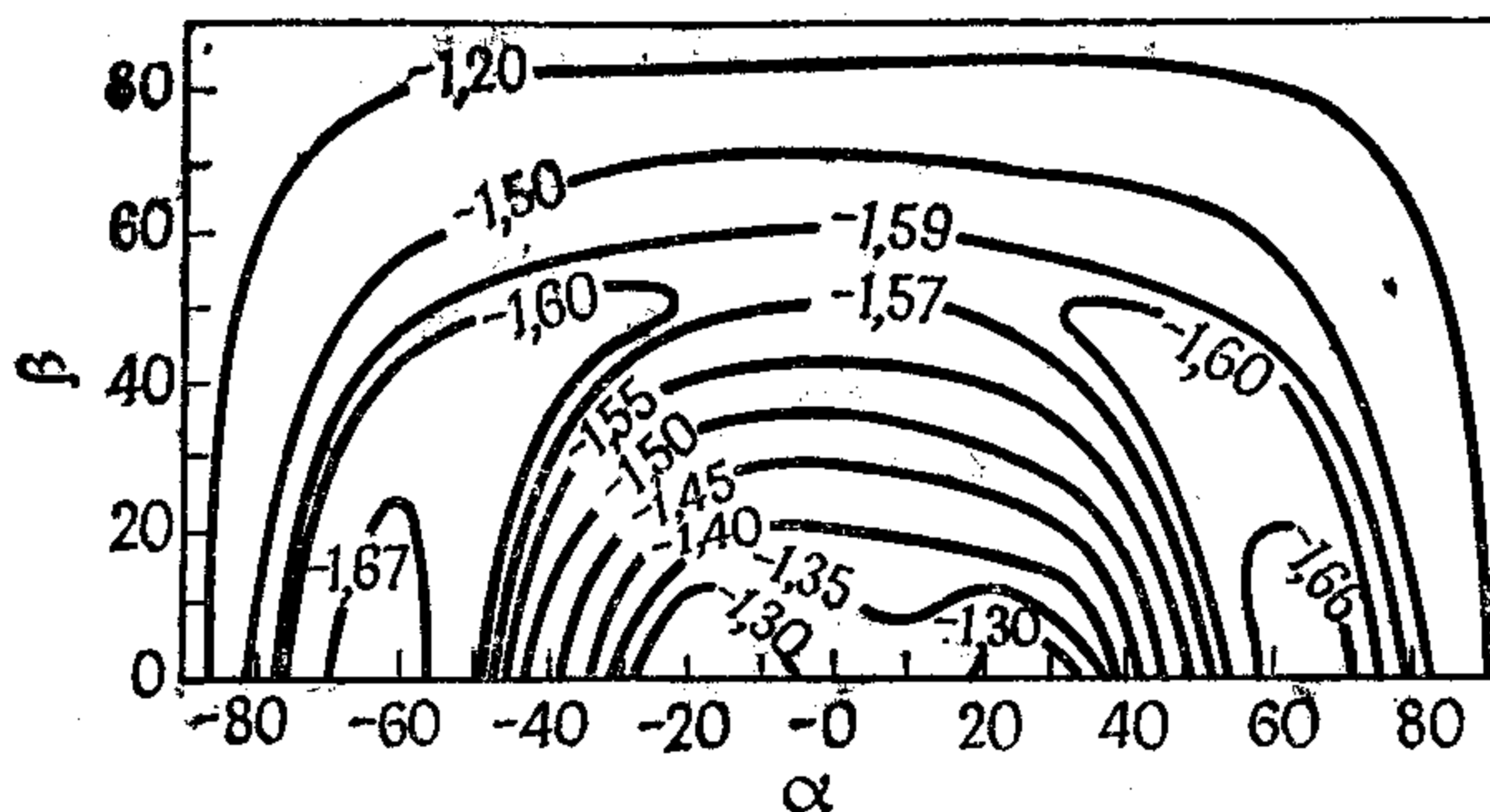


Рис. 12.10. Зависимость энергии винилметилена от ориентации метиленовой связи по данным расчета методом РМХ [8].

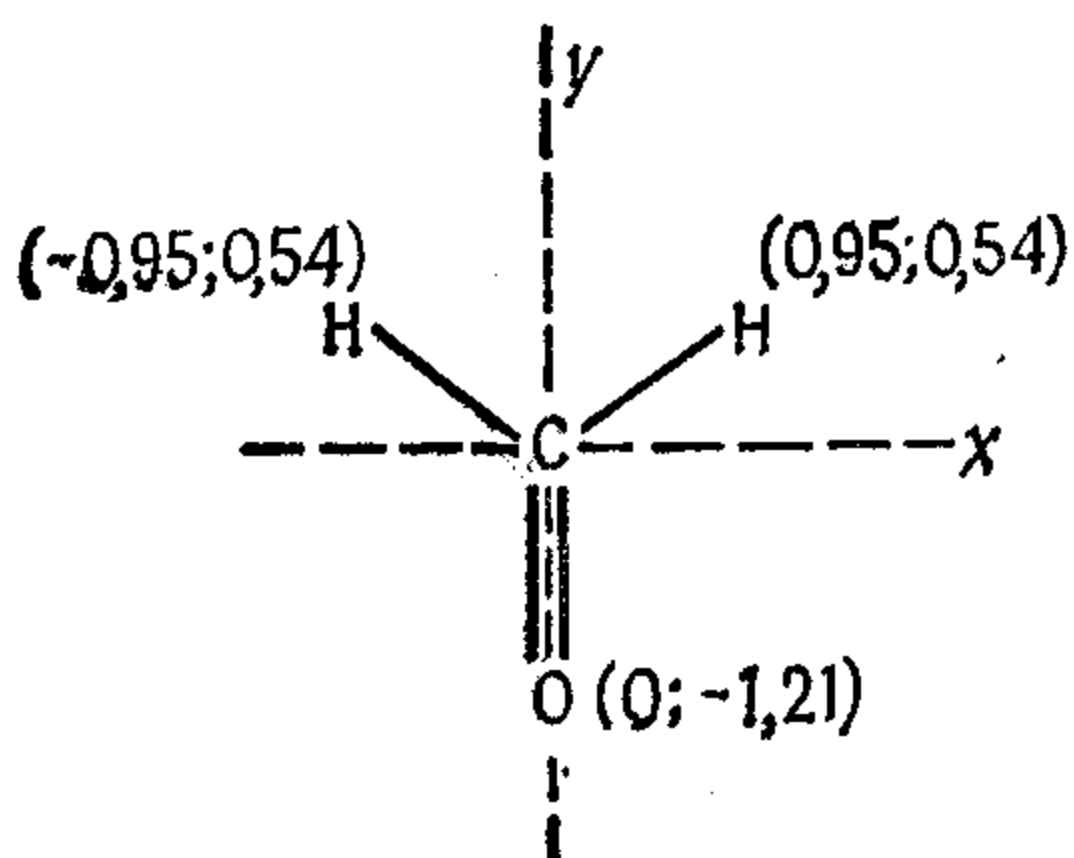


Рис. 12.11. Геометрия молекулы формальдегида, использованная при проведении квантовохимических расчетов; в скобках указаны координаты x и y (10^{10} нм).

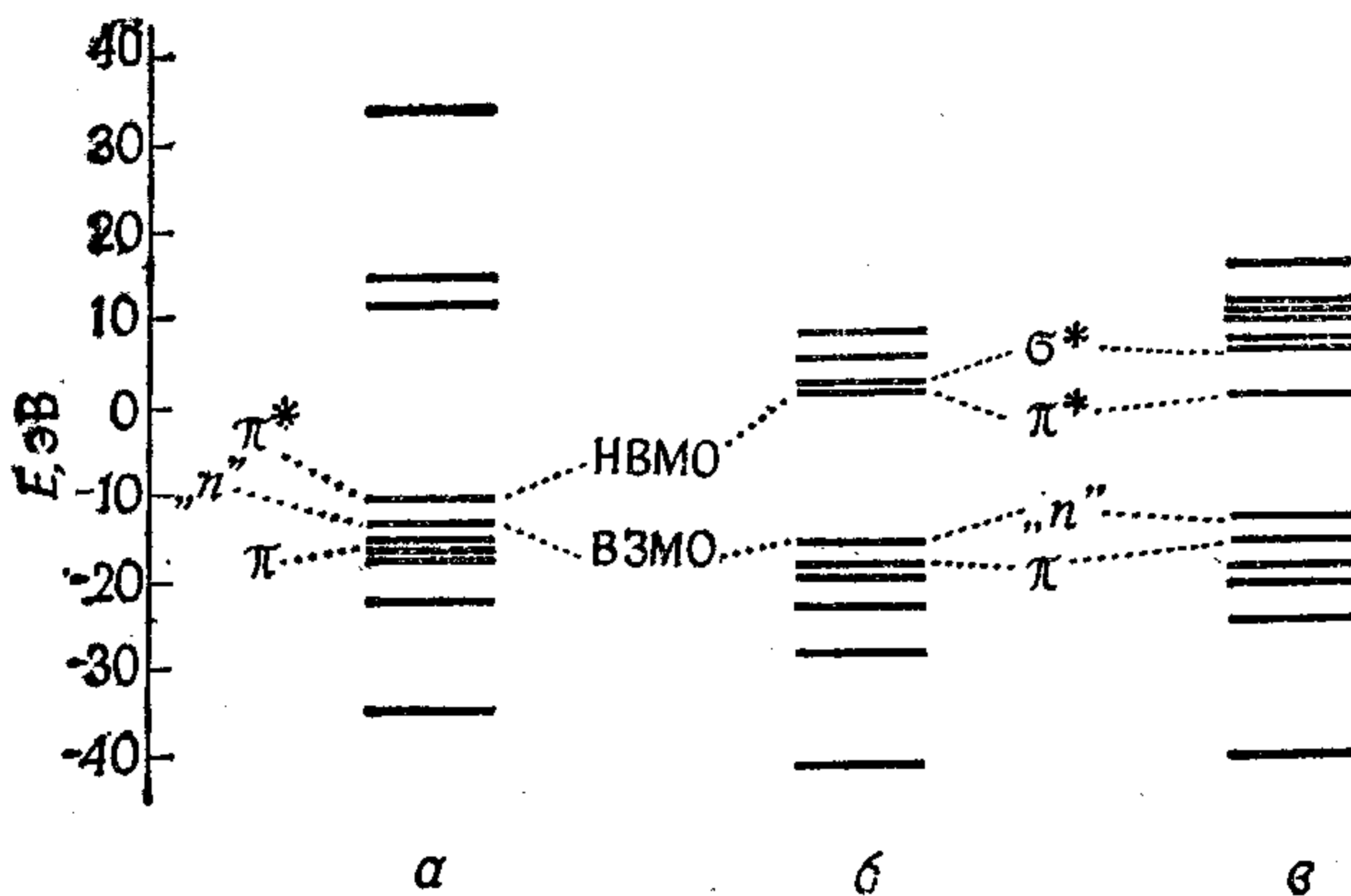
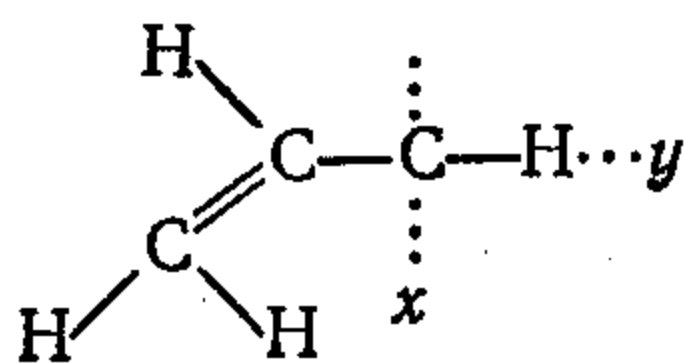


Рис. 12.12. Орбитальные энергии формальдегида по данным расчетов методами РМХ (а), ППДП/2 (б), *ab initio* в двухэкспонентном базисе (в).

C—H от оси y (при расположении, показанном на схеме VIII, угол α равен нулю).



VIII

Положительные значения α соответствуют *цис*-конформации (или «стремлению» к ее осуществлению); угол β определяет отклонение связи C—H в направлении оси z (перпендикулярной плоскости чертежа). Результаты расчета этой системы методом РМХ представлены графически на рис. 12.10.

Расширенные методы (т. е. такие, в которых учитываются все валентные электроны) позволяют определять и другие физические свойства алифатических систем, например потенциалы ионизации, барьеры вращения и частоты деформационных колебаний.

Формальдегид можно рассматривать как пример молекул, в которых важную роль играют молекулярные орбитали σ - и π -типа, поэтому использование простого π -электронного приближения в данном случае недостаточно. Описание таких молекул не удастся улучшить с учетом отталкивания электронов в рамках метода ППП. Дело в том, что модель, учитывающая для формальдегида только 2 из 16 электронов, оказывается слишком грубой.

Для таких сравнительно малых молекул, как формальдегид, к существенно лучшим результатам приводит использование расширенных методов. На рис. 12.11 приведены координаты атомов в молекуле формальдегида, которые использовались в расчетах методами РМХ, ППДП/2 и *ab initio*. Найденные из этих расчетов орбитальные энергии представлены на энергетической диаграмме (рис. 12.12). На рис. 12.13 указаны вычисленные заряды на атомах и дипольный момент молекулы. Несомненно, расчеты по методу РМХ приводят к преувеличенно неравномерному распределению заряда в молекуле.

Возможность при помощи различных вариантов метода МО интерпретировать свойства сопряженных систем была убедительно доказана на множестве примеров. Приведем один из них. Полученные методом МОХ данные о коэффициентах разложения граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО, НВМО), используемые для расчета по методу возмущений первого порядка, приводят к качественно правильным выводам о том, в какое положение следует ввести заместитель (с заданными свойствами), чтобы повысить (или понизить) потенциал ионизации или

средство к электрону либо вызвать гипсохромный или батохромный сдвиги *) первой полосы поглощения в электронном спектре изучаемого соединения (см. разд. 13.3.1). Значения коэффициентов при различных АО в ВЗМО или НВМО удобно схематически изображать кружками различного диаметра (рис. 12.14).

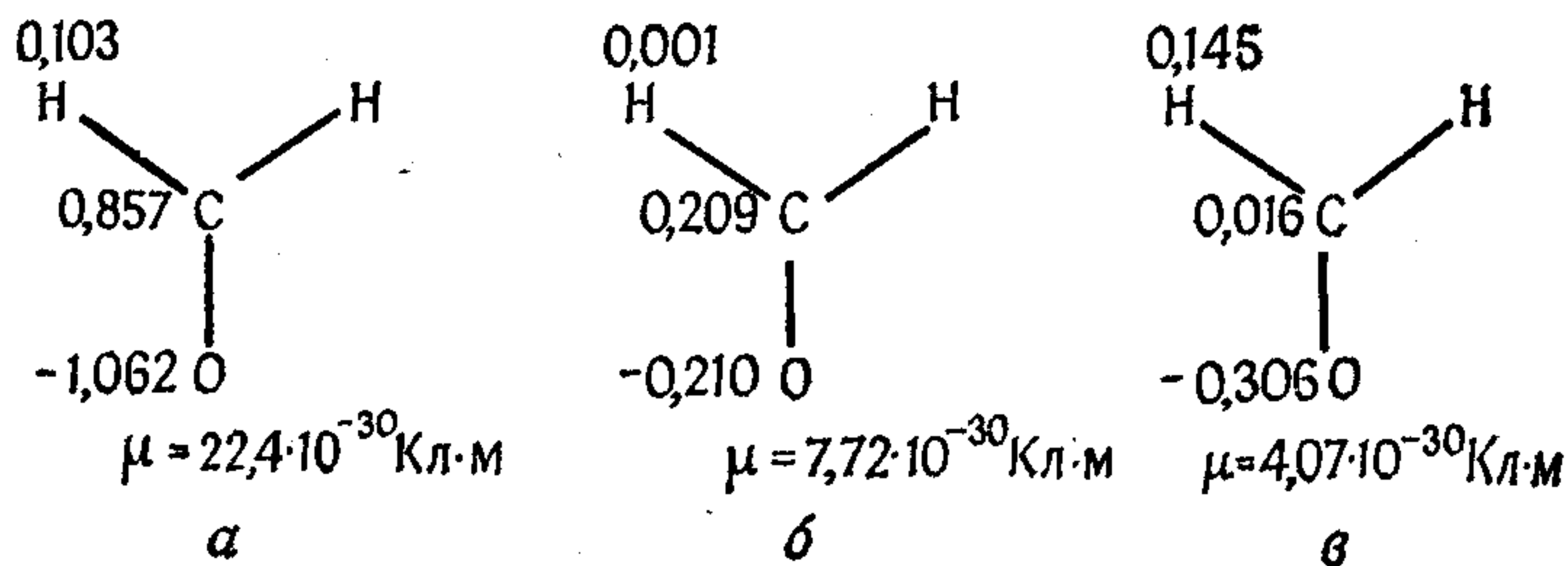


Рис. 12.13. Распределение заряда и дипольный момент молекулы формальдегида по данным расчетов методами РМХ (а), ППДП/2 (б), *ab initio* в двухэкспонентном базисе (в). Экспериментальное значение дипольного момента равно $7,8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

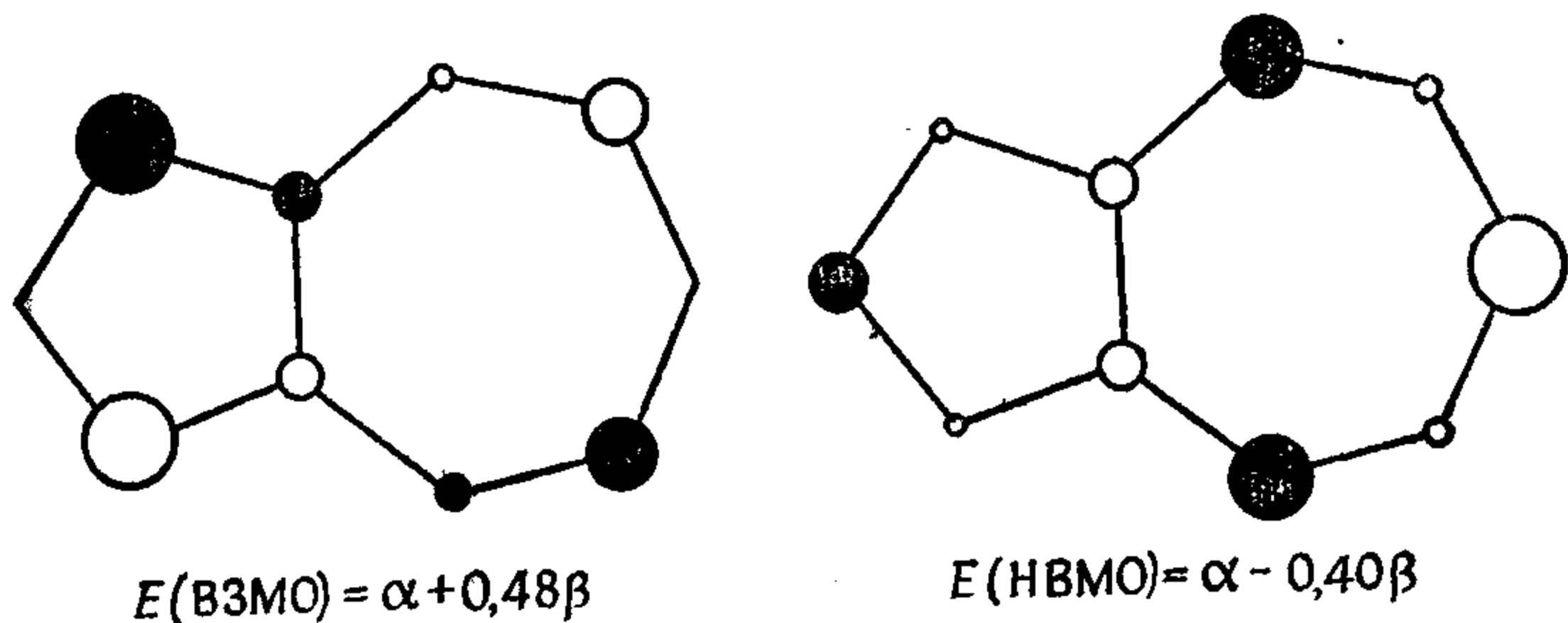
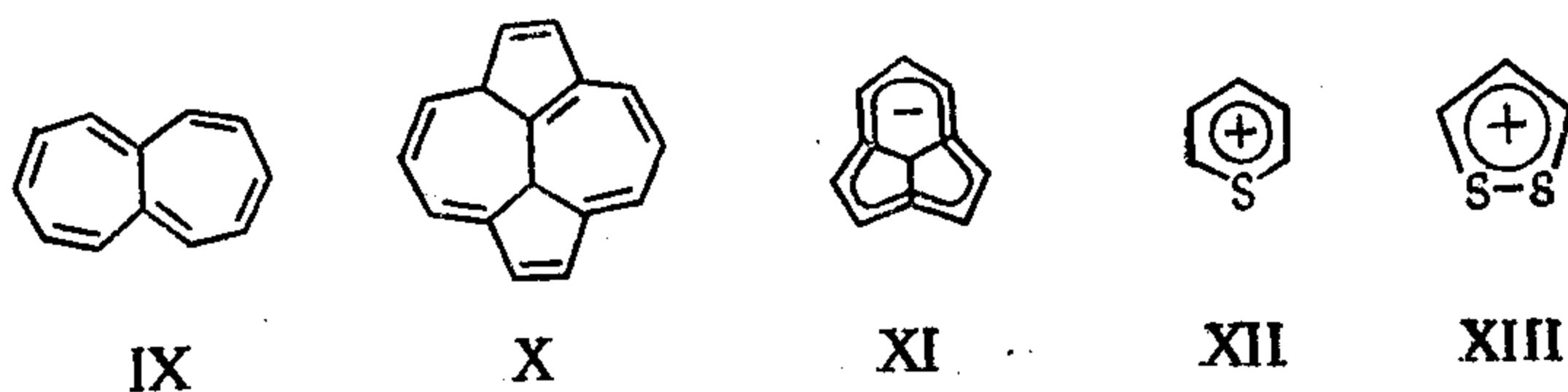


Рис. 12.14. Площадь кружков пропорциональна квадратам коэффициентов при $2p_z$ -АО различных атомов углерода в ВЗМО и НВМО молекулы азурена (по данным расчета методом МОХ). Положительным значениям коэффициентов соответствуют светлые, а отрицательным — черные кружки.

Необходимые вычисления нетрудно провести, используя выражения из табл. 10.13, равенство (13.104) и данные табл. 13.7. В работах Хайльброннера и его сотрудников можно найти многочисленные примеры оригинального использования расчетов методом возмущений.

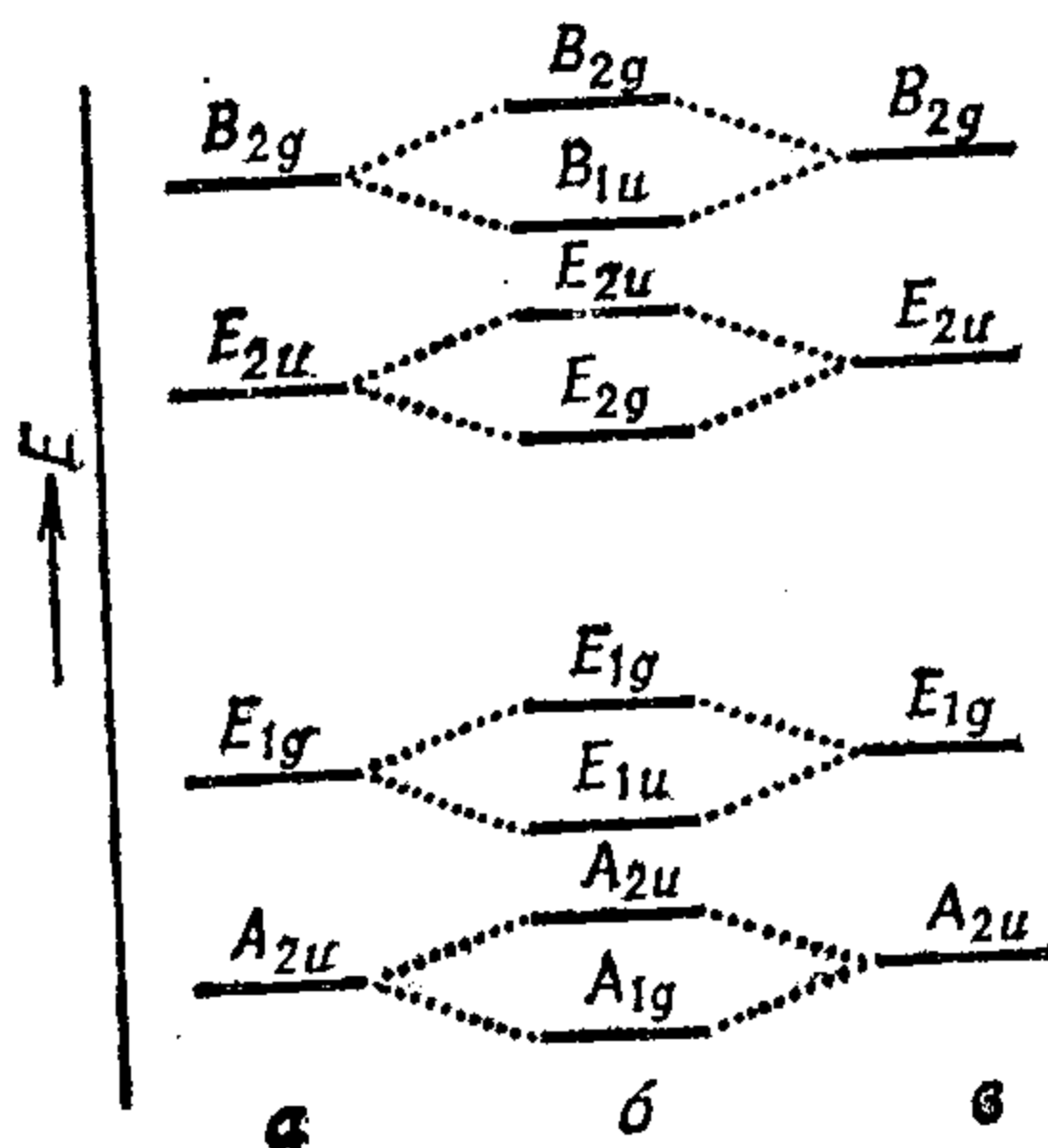
Интересно отметить, что в десятках случаев вычисление МО и предсказание стабильности соединений предшествовало их синтезу. К числу таких систем принадлежат, например, молекулы и ионы IX—XIII.

*) Сдвиги в сторону меньших или больших длин волн соответственно.

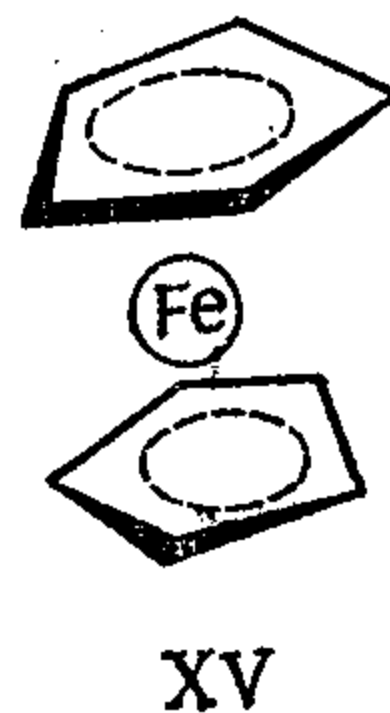
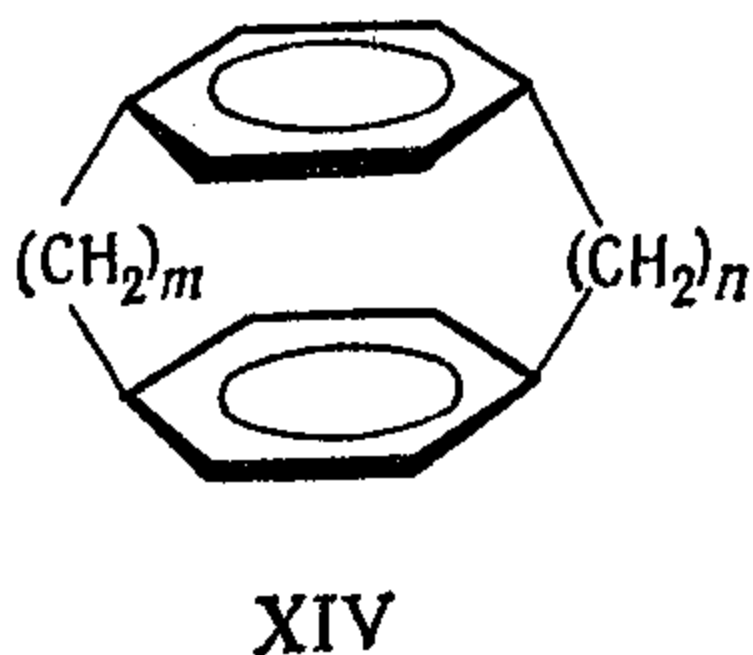


Теоретическое рассмотрение электронного строения многих неклассических систем нередко значительно ускоряет их экспериментальное изучение. Так произошло, например, с парадициклофанами (XIV). Между двумя бензольными циклами этих молекул

Рис. 12.15. Хартри-фоковские орбитальные энергии бензола (а, в) и (n, n)-парадициклофана (б). Уровни обозначены символами неприводимых представлений группы D_{6h} [9].



осуществляется трансаннулярное взаимодействие, которое в целом не оказывает влияния на химическую связь, но проявляется в электронном спектре. Теоретически были исследованы главным образом системы, в которых $m = n$; указанные эффекты проявляются особенно сильно при $m = n = 2$. Расщепление



исходных энергетических уровней бензольных колец показано на рис. 12.15.

Последний пример касается ферроцена — одного из наиболее известных представителей очень широкого класса металлоорга-

нических соединений. Установлено, что металл в различных металлоорганических соединениях может вести себя как донор или как акцептор электронов (рис. 12.16). На основе рассмотрения симметрии можно непосредственно построить качественные схемы уровней орбитальных энергий подобных соединений. При этом необходимо учитывать, что в циклопентадиениле молекулярные π -орбитали имеют симметрию A_1 , E_1 и E_2 , а АО железа — симметрию A_{1g} ($4s$, $3d_{z^2}$), A_{2u} ($4p_z$), E_{1g} ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$), E_{1u} ($4p_x$, $4p_y$) и E_{2g} ($3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$); комбинировать можно лишь те орбитали, которые имеют одинаковую симметрию. Хотя расчеты, проведенные различными методами, пока что приводят к противоречивым

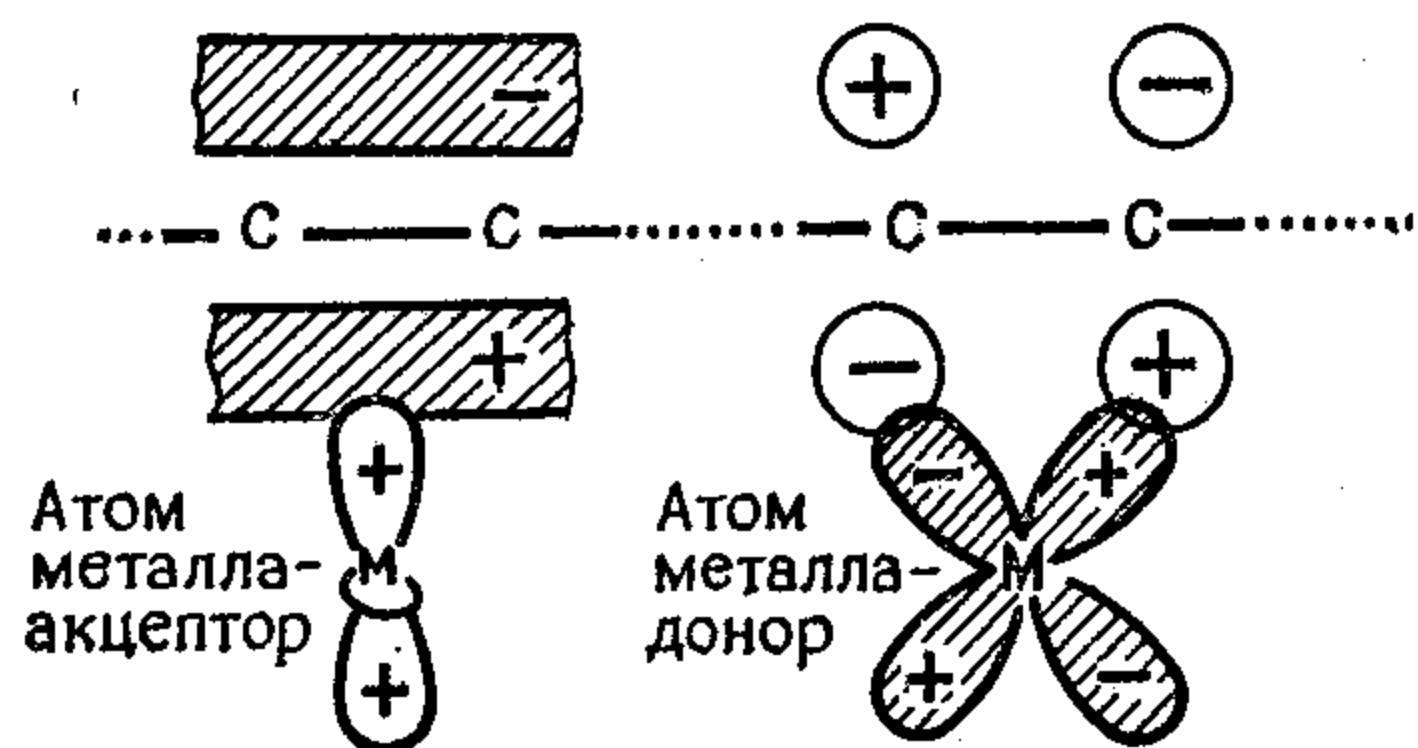


Рис. 12.16. Взаимодействие d -орбиталей переходного металла M со связывающими и разрыхляющими молекулярными орбиталями (занятая электрон орбиталь заштрихована).

выводам об электронном распределении, все они хорошо объясняют кинетическую и термодинамическую стабильность ферроцена. Аналогичные результаты получены для многих металлоорганических соединений.

12.4. Примеры исследованных биохимических систем

Стоит лишь удивляться тому, как часто при исследовании биологически важных соединений приходится сталкиваться с сопряженными системами. Это тем более примечательно, если учесть, что главные составные части живой материи — белки, сахара и жиры — представляют собой несопряженные системы.

Чаще всего исследуются сопряженные компоненты нуклеиновых кислот (пиримидины и пурины), различные коферменты, порфирины, птеридины и белки. С классической точки зрения белки являются несопряженными структурами, однако, если учесть возможность образования водородных мостиковых связей, можно рассматривать их в какой-то степени как сопряженные системы.

В качестве иллюстрации остановимся на двух примерах. Первый из них касается расчетов электронного строения парных

оснований нуклеиновых кислот. На рис. 12.17 схематически изображено расположение составляющих дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК): фосфатов, сахаров и оснований (пиримидины и пурины). Правильное пространственное представление об этом

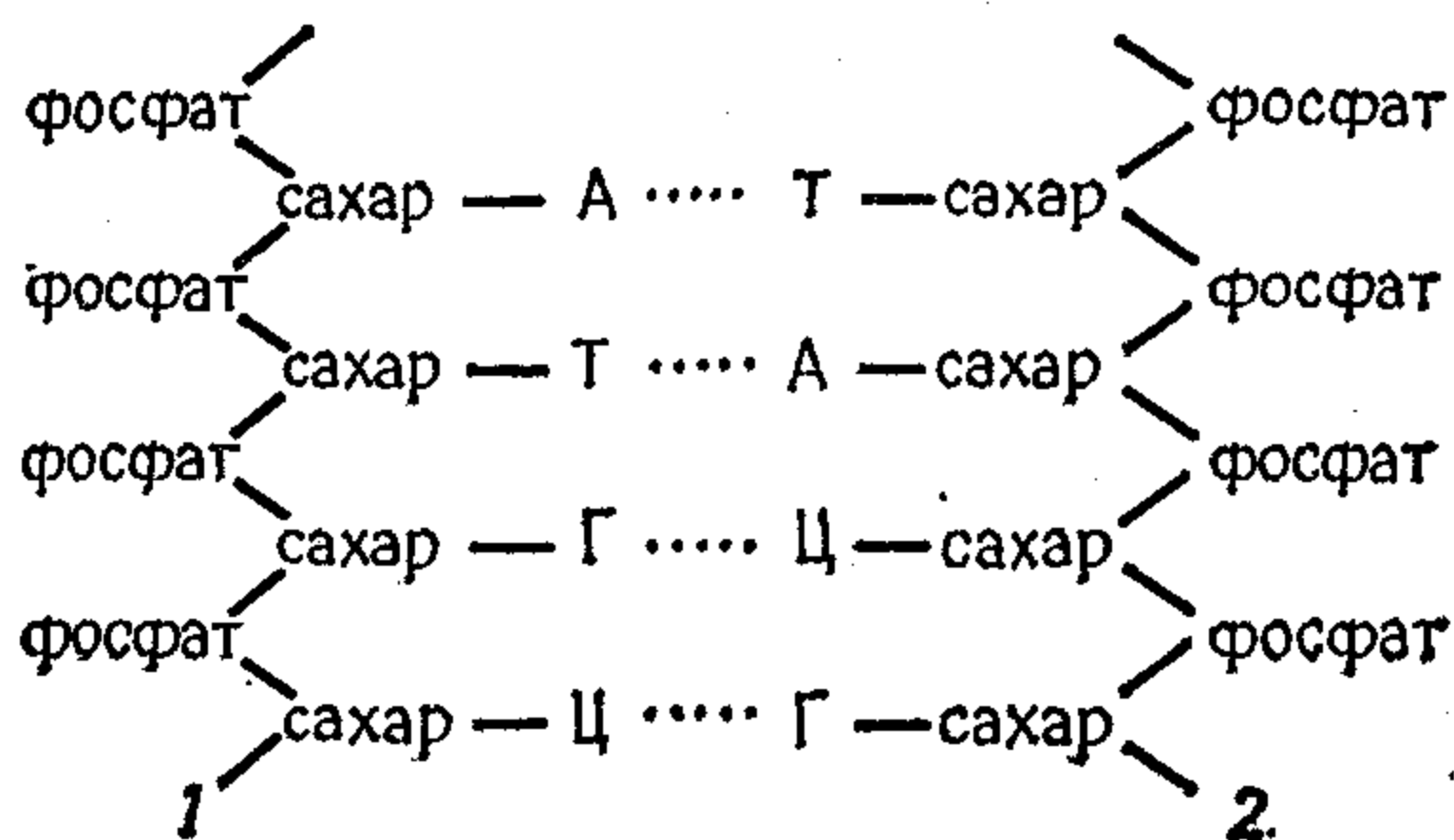


Рис. 12.17. Строение молекулы ДНК (А — аденин, Т — тимин, Г — гуанин, Ц — цитозин). Первая и вторая цепочки из сахаров и фосфатов обозначены цифрами (см. рис. 12.18).

Рис. 12.18. Модель ДНК, предложенная Уотсоном и Криком.



расположении дает модель ДНК Уотсона — Крика (рис. 12.18). Важнейшую роль в этой структуре играют пары аденин — тимин и гуанин — цитозин; молекулярные диаграммы этих пар (рис. 12.19) и молекулярные диаграммы их свободных составляющих показывают, что взаимодействие, осуществляемое водородными связями, является слабым. Это касается как энергетических характеристик, так и распределения электронов. При

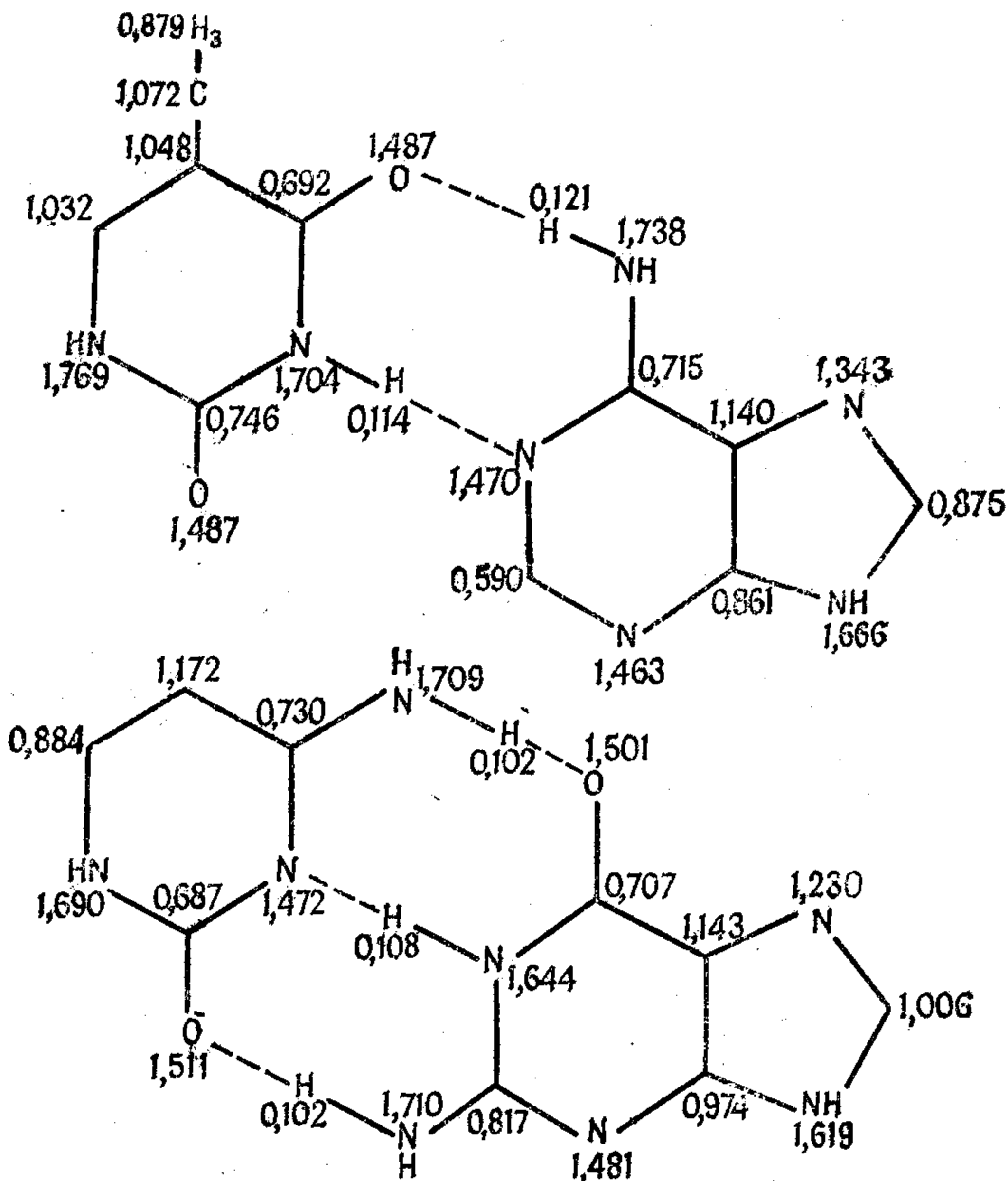


Рис. 12.19. Распределение электронной плотности в сопряженной паре оснований по данным расчетов методом ССП.

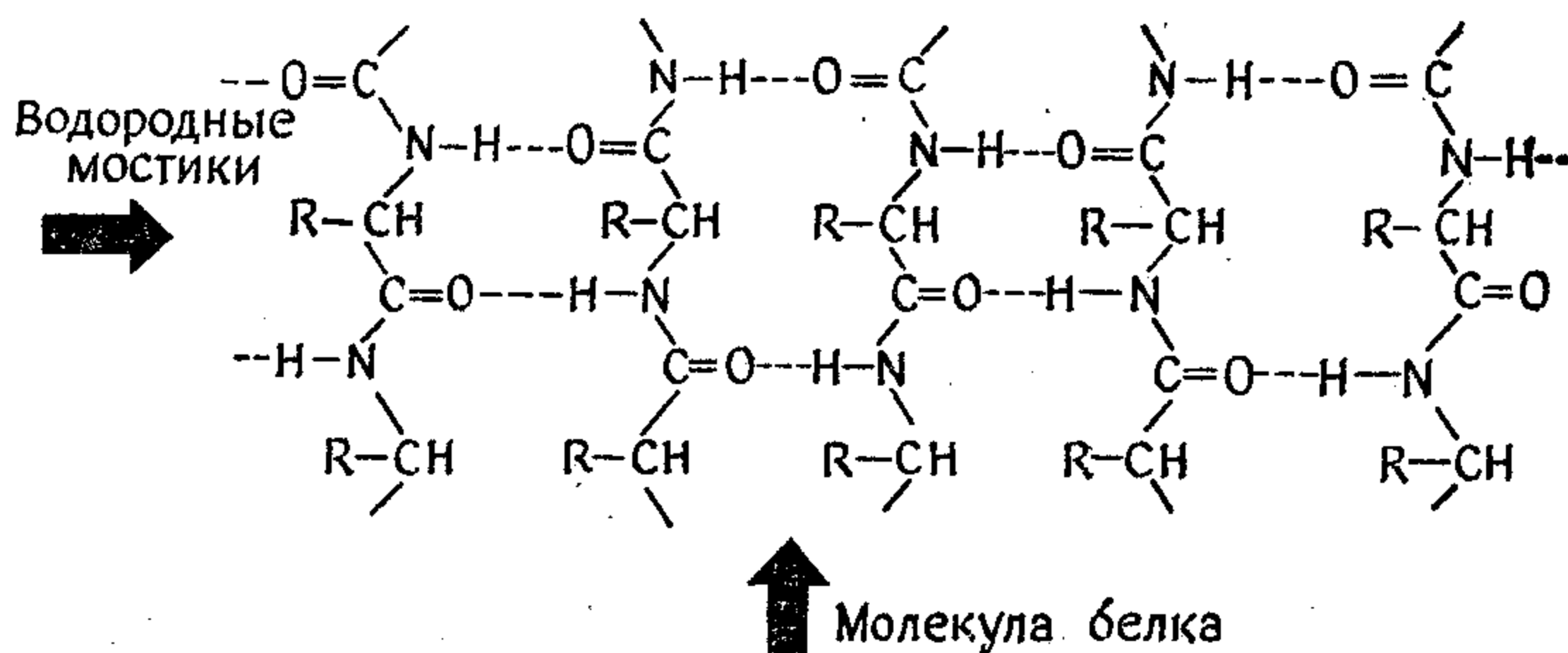


Рис. 12.20. Модель белкового вещества.

полуэмпирических расчетах наличие водородного мостика может быть учтено несколькими способами: путем учета взаимной поляризации (без межмолекулярного переноса электрона); подходящим изменением значений кулоновских интегралов для атомов, находящихся вблизи партнера по паре; введением небольшого значения резонансного интеграла (всего $0,2\beta$) для водородной связи и, наконец, рассмотрением водородного мостика путем явного учета атома водорода с включением его $2p_z$ -орбитали ($\alpha_{\text{H}} = \alpha - 1,8\beta$); связям Н—Х (и Н...Х) приписывается такое же значение резонансного интеграла, как и в предыдущем случае ($0,2\beta$). Интересно, что в описываемых системах различия между молекулярными диаграммами, получаемыми в рамках методов ССП и МОХ, незначительны.

Водородные связи играют важную роль в белковых молекулах. Сент-Дьорди еще в 40-х годах качественно объяснил их полупроводниковые свойства при помощи модели, которую полуколичественно разработали Эванс и Гергели. Эта модель основывается на предположении, что отдельные макромолекулы в области пептидных связей соединены водородными мостиками (рис. 12.20).

Уже несколько лет делаются попытки применения квантово-химических характеристик в молекулярной фармакологии и токсикологии. К самым первым из них относятся попытки А. и Б. Пюльманов установить корреляции между канцерогенной активностью бензоидных углеводородов и индексами сфер K и L (речь идет о связи типа 9—10 в фенантрене и паре атомов типа 9, 10 в антраcene). Теоретические характеристики использовались также для оценки канцерогенной активности соединений других структурных типов. Методы МО применялись для выяснения механизма метаболических процессов *in vivo* и *in vitro*. В последние годы участились попытки использования теоретических характеристик для поиска биологически активных веществ.

Число исследований в области квантовой биохимии нарастает очень быстро. Большое внимание уделяется, например, исследованиям конформаций биологически активных веществ и влияния окружающей среды на эти конформации. Многие важные работы опубликованы в сборниках ежегодных Международных симпозиумов по квантовой химии и биохимии [12].

Список литературы

1. Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
2. Matyáš Z., Úvod do kvantové fyziky polovodičů, Nakl. ČSAV, Praha, 1954.
3. Hoffmann R., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., 37, 2872 (1962).
4. Longuet-Higgins H. C., Quart. Rev., 11, 121 (1957).

5. *Craig D. P.*, Theoretical Organic Chemistry, Butterworth, London, 1959, p. 20.
6. *Pettit L. D.*, Quart. Rev., 25, 1 (1971).
7. *Hoffmann R.*, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
8. *Hoffman R., Zeiss G. D., van Dine G. W.*, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1485 (1968).
9. *Koutecký J., Paldus J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, 599 (1962).
10. *Pullman B., Pullman A.*, Quantum Biochemistry, Interscience, New York, 1963.
11. *Pullman B., Weissbluth M.* (Eds.), Molecular Biophysics, Academic Press, New York, 1965.
12. *Pullman B.* (Ed.), Environmental Effects on Molecular Structure and Properties, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1976 (8-й том Международного симпозиума по квантовой химии и биохимии; см. также предыдущие тома).

13. Молекулярная спектроскопия

13.1. Феноменологическое описание

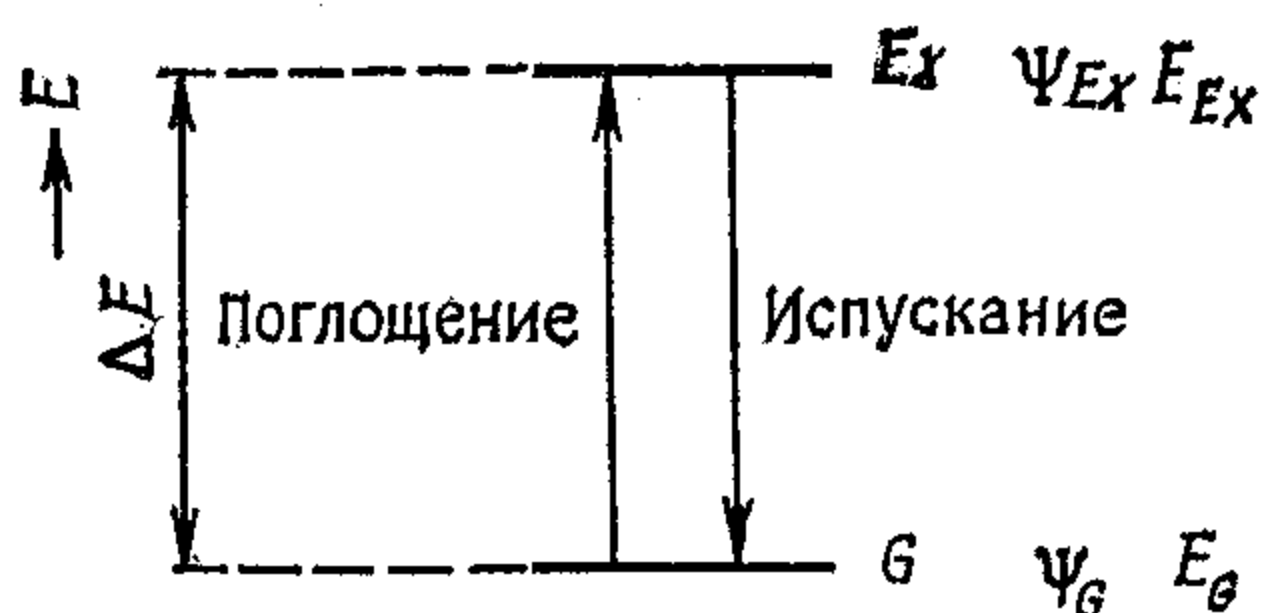
13.1.1. Предварительные замечания

В этой главе мы обсудим процессы, в которых наряду с исследуемыми молекулами важную роль играет электромагнитное излучение. Основное внимание будет уделено процессам двух типов, протекающим без структурных изменений молекулы:

а) молекула получает энергию от электрической или магнитной составляющей излучения; при этом осуществляются *процессы поглощения (абсорбции)*.

б) молекула, находящаяся в возбужденном состоянии (т. е. в состоянии, которому отвечает более высокая энергия, чем основному состоянию), переходит в основное состояние, и при этом высвобождается энергия в форме электромагнитного излучения; в таких случаях происходят *процессы испускания (эмиссии)*.

Рис. 13.1. Процессы поглощения и испускания (G и E_x — основное и возбужденное электронные состояния, Ψ и E — волновые функции и энергии этих состояний).



Эти процессы схематически изображены на рис. 13.1. Чтобы молекула вообще была способна поглощать энергию в форме излучения, она должна обладать помимо основного состояния по крайней мере еще одним, энергетически более высоким состоянием. Такими возбужденными состояниями являются, как правило, различные вращательные, колебательные и электронные состояния, которые присущи молекулам при обычных условиях. Однако существуют некоторые особые состояния — вырожденные, не полностью занятые или вообще не представляющие интереса для абсорбционной спектроскопии. Оказывается, что вырождение состояний можно снять, если поместить исследуемую молекулу в достаточно сильное внешнее электрическое или магнитное поле. В таких случаях, имеющих важное значение в ядерном магнитном резонансе и электронном парамагнитном

резонансе, указанное выше условие существования нескольких состояний с различными энергиями выполняется только при наличии внешнего силового поля.

13.1.2. Единицы измерения и спектральные области

Чтобы система перешла из основного состояния G (описываемого волновой функцией Ψ_G) в возбужденное состояние E_x (описываемое волновой функцией Ψ_{E_x}), она должна поглотить энергию ΔE :

$$\Delta E = E_{E_x} - E_G. \quad (13.1)$$

Рассматривая излучение как поток корпускулярных частиц, удобно использовать представление об энергетическом расстоянии между состояниями системы (G и E_x на рис. 13.1), однако

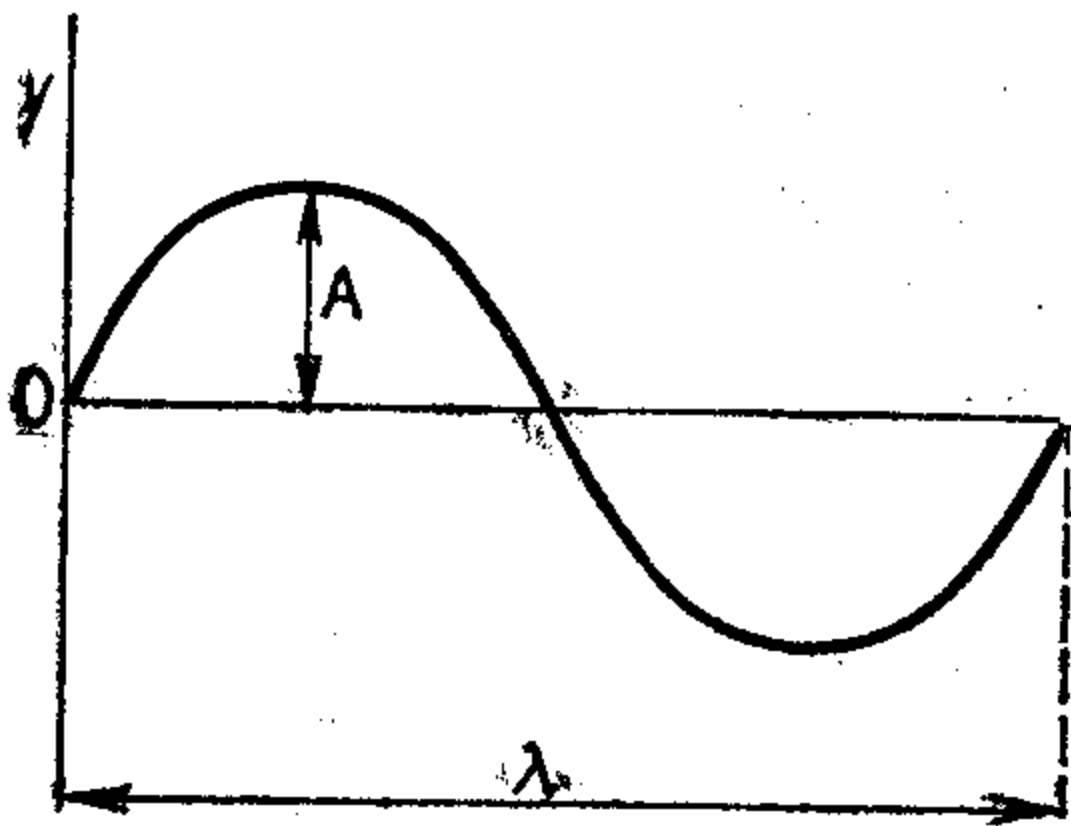


Рис. 13.2. Изображение процесса, описываемого уравнением (13.3).

часто приходится характеризовать излучение как волновой процесс, и в этом случае следует применять соотношение, которое связывает корпускулярные и волновые характеристики; таким соотношением является известное из физики условие

$$E = h\nu, \quad (13.2)$$

где E — энергия, ν — частота излучения, а h — постоянная Планка. Иногда удобно характеризовать излучение его длиной волны. Прежде чем это сделать, вспомним, что электрическую и магнитную составляющие излучения можно описывать, как это делается для любого периодического процесса, равенством (рис. 13.2)

$$y = A \sin \frac{2\pi}{\tau} t, \quad (13.3)$$

в котором A — амплитуда, τ — продолжительность одного колебания и t — время. Согласно электромагнитной теории света, распространение светового луча (в направлении оси t на рис. 13.3) связано с возбуждением электрической и магнитной волн, причем обе волны распространяются в одинаковой фазе.

Векторы напряженности электрического (E) и магнитного (H) полей лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях; одновременно эти векторы перпендикулярны направлению распространения света (см. рис. 13.3). Теперь возвратимся к нашей задаче: согласно определению скорости v , имеем $v = l/t$, где l — путь, а t — время. Скорость распространения периодического процесса

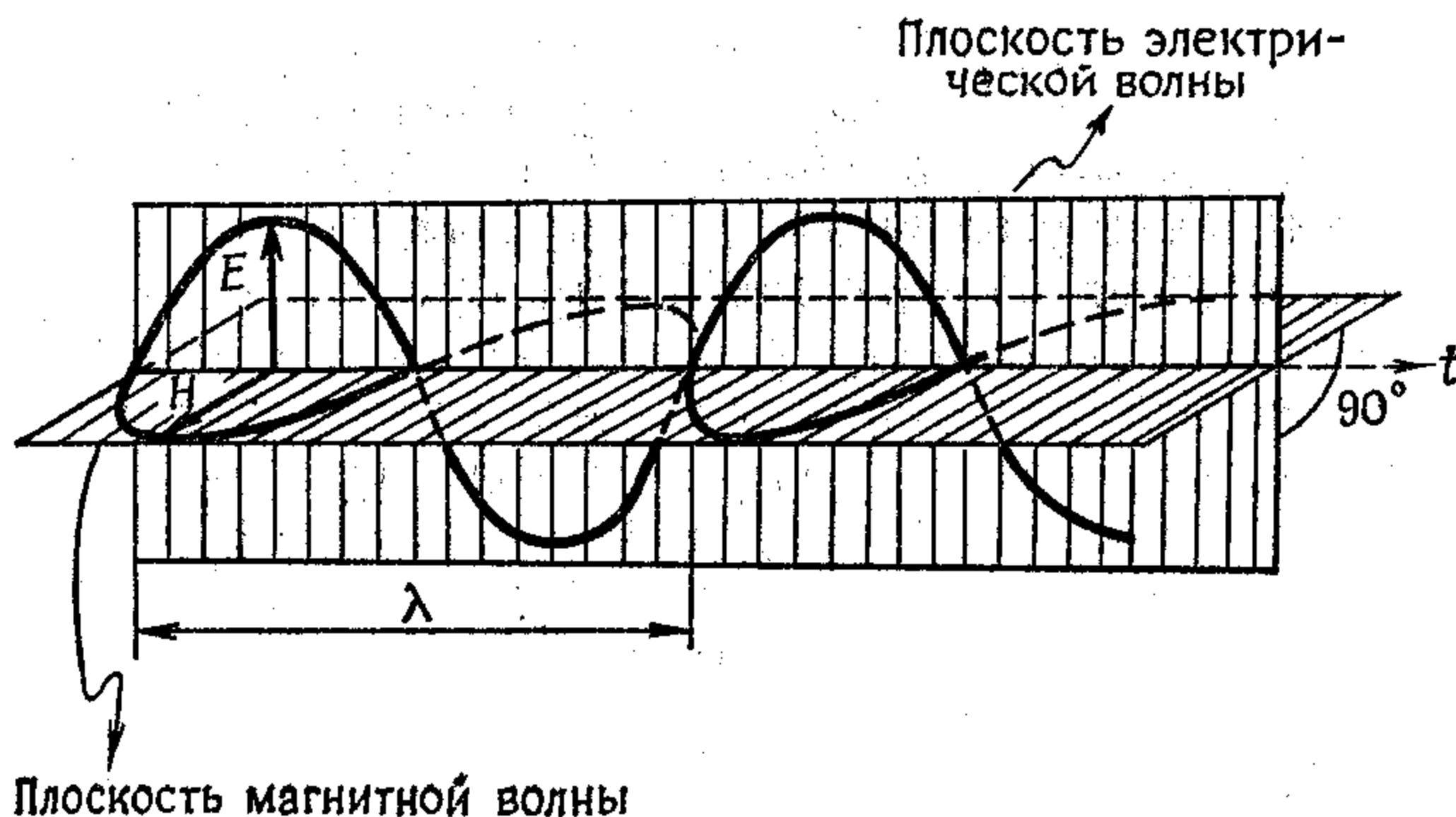


Рис. 13.3. Волна плоскополяризованного света (λ — длина волны).

можно выразить через частоту ν и длину волны λ . В рассматриваемом случае v означает скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме ($c \approx 3 \cdot 10^8$ км/с):

$$c = \lambda \nu. \quad (13.4)$$

Теперь можно переписать равенство (13.2) в таком виде:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (13.5)$$

Вместо длины волны λ часто используют обратную ей величину $\tilde{\nu}$ — волновое число (размерность — длина⁻¹).

Если молекула поглотит фотон частоты ν , ее энергия возрастет на величину $h\nu$. При испускании фотона возбужденной молекулой ее энергия уменьшится на такую же величину. Энергия одного моля фотонов ($6,023 \cdot 10^{23}$ фотонов) называется «эйнштейном».

Кинетическая энергия, приобретаемая электроном (который первоначально находился в покое) при перемещении между точками поля с падением потенциала в 1 В, составляет один электронвольт (1 эВ). Если такую энергию приобретает один моль элементарных частиц, это соответствует энергии 96,53 кДж/моль.

Одной из основных задач спектроскопии является экспериментальное и теоретическое определение расстояния между энер-

гетическими уровнями основного и возбужденных состояний. Из сказанного выше следует, что эти расстояния можно выражать в обычных единицах энергии (Дж, эВ), либо в единицах величин, пропорциональных энергии, т. е. в частотах колебаний (Гц), либо в волновых числах (см^{-1}); иногда с этой целью используется также единица длины волны (нм). Физики склонны отдавать предпочтение энергетическим единицам, физико-химики часто используют волновое число, а химики — длину волны. Мы будем применять единицы энергии или прямо пропорциональные ей величины, поскольку одной из наших целей является сопоставление экспериментальных и теоретических данных, причем в последнем случае энергия состояний G и E_x находится путем решения уравнения Шрёдингера. В разных областях спектра электромагнитного излучения для его характеристики используют различные величины и единицы, указанные в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Единицы, характеризующие излучение

Область спектра	Энергия	Частота колебаний	Волновое число	Длина волны
Ультрафиолетовая и видимая	эВ, Дж		см^{-1}	нм ($\equiv 10^{-9}$ м)
Инфракрасная			см^{-1}	мкм ($\equiv 10^{-6}$ м)
Радиочастотная		МГц ($\equiv 10^6 \text{с}^{-1}$)		

Для быстрого и правильного перевода взаимно эквивалентных величин можно использовать данные табл. 13.2 *). Чтобы

Таблица 13.2

Соотношения между единицами энергии, волновых чисел и частоты колебаний

	эВ	см^{-1}	кДж/моль	МГц
1 эВ	—	8065,5	96,487	$2,4180 \cdot 10^8$
1 см^{-1}	$1,2399 \cdot 10^{-4}$	—	$1,1963 \cdot 10^{-2}$	$2,9979 \cdot 10^4$
1 кДж/моль	$1,0364 \cdot 10^{-2}$	83,591	—	$2,5060 \cdot 10^6$
1 МГц	$4,1357 \cdot 10^{-9}$	$3,3356 \cdot 10^{-5}$	$3,9904 \cdot 10^{-7}$	—

*) В инфракрасной спектроскопии величину, имеющую размерность, обратную длине волны (волновое число), иногда называют частотой.

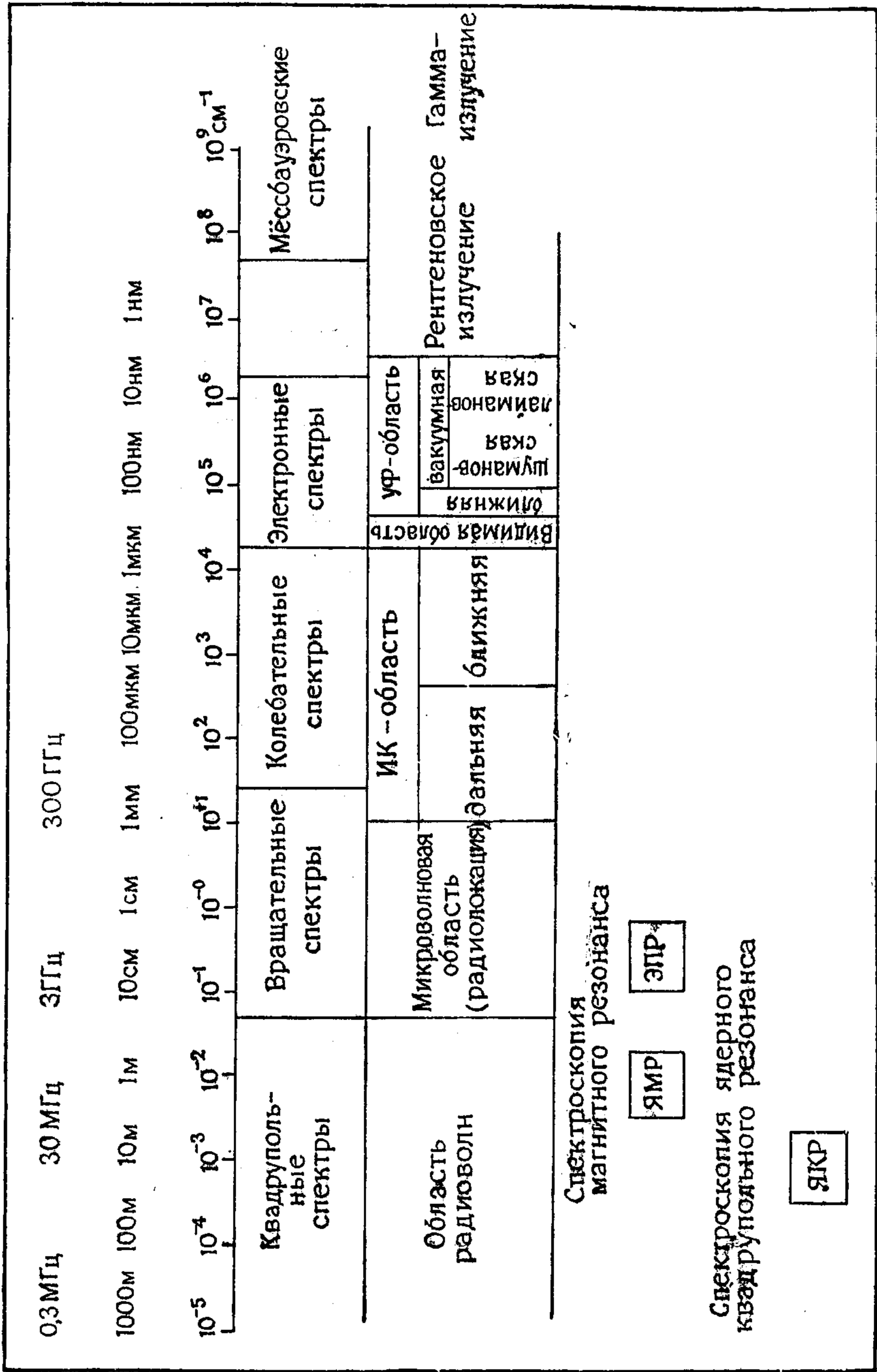


Рис. 13.4. Схематическое изображение спектральных областей.

избежать запоминания коэффициентов перевода от одних единиц к другим, удобно иметь таблицу соответствующих значений (табл. 13.2); это же относится к краткой характеристике спектральных областей, представленной на рис. 13.4.

13.1.3. Спектры поглощения и испускания, заселенность возбужденных состояний

Чтобы молекула могла поглотить излучение, оно должно обладать такой частотой ν , которая удовлетворяет (при переходе из состояния Ψ_G в состояние Ψ_{Ex} , см. рис. 13.1) условию

$$E_{Ex} - E_G = \Delta E = h\nu. \quad (13.6)$$

Нетрудно сообразить, что соответствующий спектр будет состоять из одной линии поглощения или ряда таких линий, если у системы имеется несколько возбужденных состояний (Ψ_{Ex1} , Ψ_{Ex2} и т. д.). Реальные спектры поглощения молекул по разным причинам состоят не из отдельных линий, а из полос. Каждому электронному состоянию молекулы соответствует ряд колебательных состояний, а колебательным состояниям — ряды вращательных состояний (рис. 13.5). Поэтому полосы поглощения, отвечающие электронным возбуждениям, обладают колебательной структурой, колебательные полосы имеют вращательную структуру, а вращательные полосы — еще и квадрупольную структуру. Разумеется, соотношение (13.6) также однозначно определяет частоту излучения, которое испускает молекула при переходе из состояния Ex в состояние G , если этот переход сопровождается испусканием излучения. Возбужденное состояние может отдать энергию каким-либо другим способом: в спектроскопии растворов чаще всего осуществляется столкновение возбужденных молекул с молекулами растворителя; в этом случае происходит безызлучательная дезактивация.

Следует отметить, что выполнение условия (13.6) не является достаточным для того, чтобы произошло поглощение излучения. Прежде всего необходимо исследовать величину, называемую переходным моментом (см. ниже). Лишь в тех случаях, когда этот переходный момент отличен от нуля, в спектре обнаруживается полоса поглощения. Переходный момент представляет собой величину, характеризующую изменение электронного распределения молекулы (следовательно, изменение ее дипольного момента) в процессе электронного возбуждения. Напомним, что электронный дипольный момент молекулы μ_G в состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_G , определяется выражением [см. (11.57)]

$$\mu_G = -e \int \Psi_G^* \mu \Psi_G d\tau, \quad (13.7)$$

где e — заряд протона, а μ — оператор, соответствующий дипольному моменту единичного заряда (который равен сумме радиус-векторов отдельных электронов: $\mu = \sum r_v$). Аналогичный вид

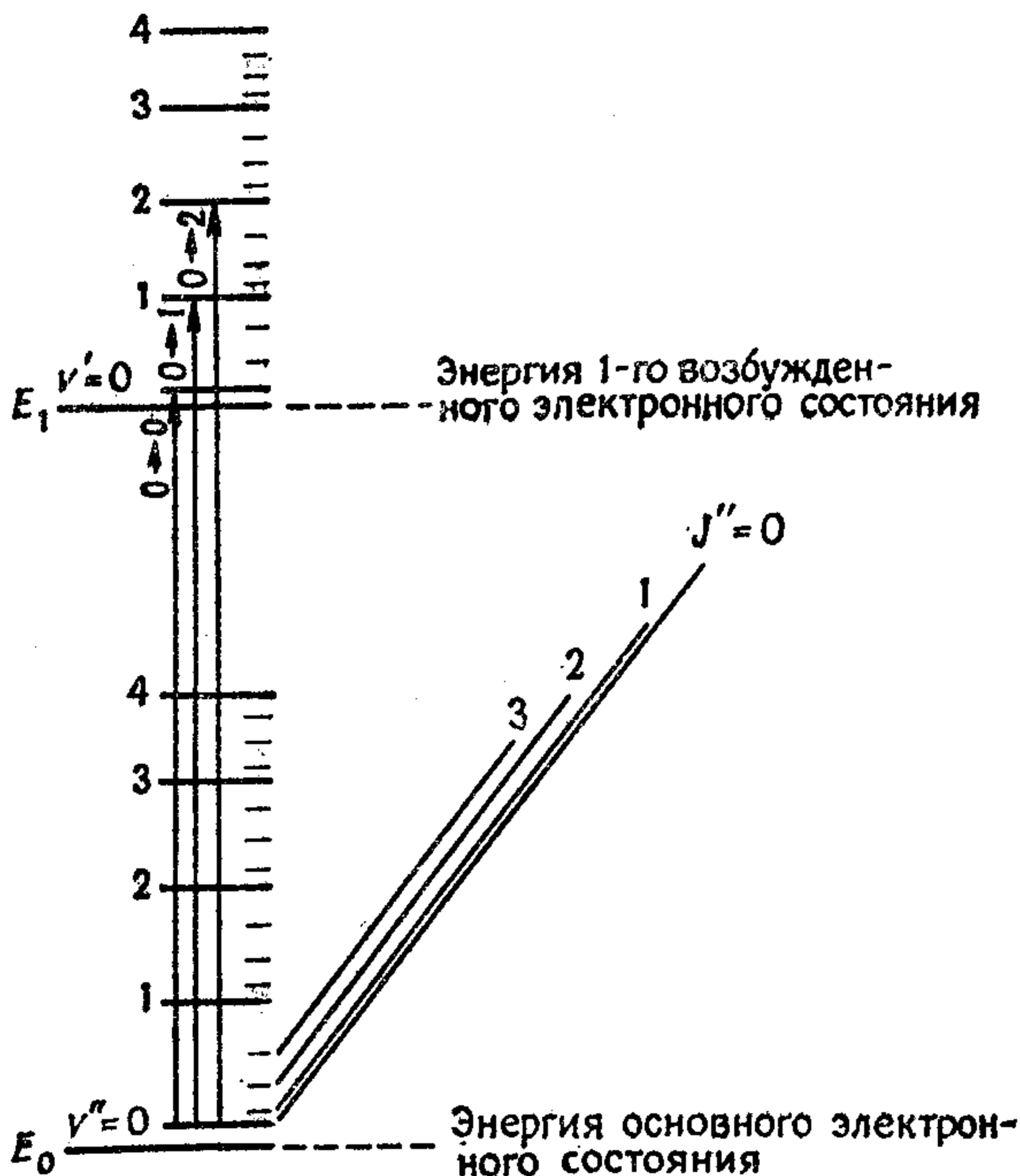


Рис. 13.5. Колебательные и вращательные состояния, отвечающие электронным состояниям E_0 и E_1 .

Три указанных перехода обуславливают колебательную структуру полосы; v и J — колебательное и вращательное квантовые числа.

имеет выражение для электронного дипольного момента возбужденной молекулы:

$$\mu_{Ex} = -e \int \Psi_{Ex}^* \mu \Psi_{Ex} d\tau. \quad (13.8)$$

И наконец, интересующий нас переходный дипольный момент $Q_{G \rightarrow Ex}$ определяется выражением

$$Q_{G \rightarrow Ex} = -e \int \Psi_G^* \mu \Psi_{Ex} d\tau. \quad (13.9)$$

Таким образом, можно сформулировать еще один вывод: лишь в том случае, когда интеграл (13.9) отличен от нуля, исследуемая молекула может поглощать энергию электромагнитного излучения. Чем больше значение интеграла (13.9), тем эффективнее поглощает исследуемая молекула. В большинстве слу-

чаев, которые мы будем рассматривать, молекула взаимодействует с электрической составляющей электромагнитного излучения. Иными словами, интересующее нас взаимодействие можно охарактеризовать как взаимодействие между излучением и осциллирующим электрическим диполем. Существуют случаи, когда электрический момент молекулы включает, грубо говоря, два таких диполя (квадруполь), ориентированных так, что их дипольные моменты взаимно компенсируются; однако такая пара все-таки создает электростатическое поле. Естественно, это поле может взаимодействовать с падающим излучением, что проявляется в квадрупольном поглощении или испускании. Добавим, что помимо этого может осуществляться взаимодействие

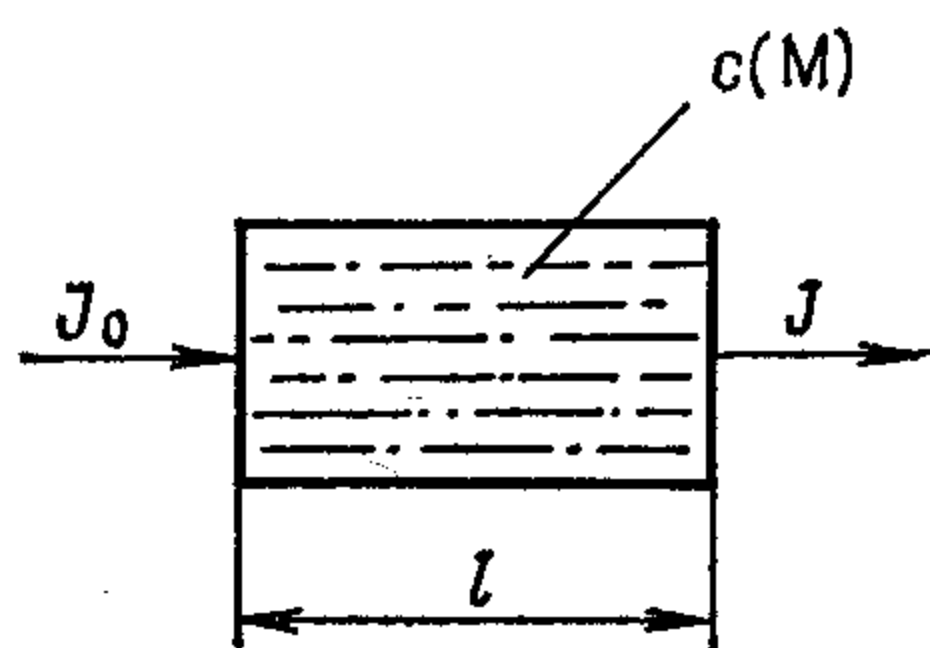


Рис. 13.6. Прохождение электромагнитного излучения через однородный раствор с концентрацией c , находящийся в кювете длиной l .

между осциллирующим магнитным диполем и падающим излучением (в этом случае говорят о магнитных дипольных переходах); оба только что упомянутых типа переходов на несколько порядков менее интенсивны, чем электрические дипольные переходы, поэтому с ними приходится иметь дело лишь в исключительных случаях.

Теперь следует разобраться в том, как величина переходного момента связана с величиной пика поглощения. Простейший способ установления этой взаимосвязи основан на использовании закона Ламберта — Бера (см. рис. 13.6):

$$A \equiv \lg \frac{J_0}{J} = \epsilon c l, \quad (13.10)$$

где J_0 — плотность потока падающего излучения, J — плотность потока излучения, выходящего из кюветы с исследуемым веществом, l — длина оптического пути, A — поглощательная способность (оптическая плотность) вещества и ϵ — молярный коэффициент поглощения [называемый также молярным коэффициентом экстинкции (погашения)]. Согласно соотношению (13.10), величина A (значение которой часто можно считать непосредственно как показание спектрофотометра) прямо пропорциональна молярности исследуемого вещества и длине оптического пути. Хотя закон Ламберта — Бера выполняется очень часто, этого не следует предполагать в общем случае (в частности, он

несправедлив для концентрированных растворов). На рис. 13.7, а показана форма кривых поглощения (в координатах $\tilde{\nu} - \epsilon$). Значение молярной поглощательной способности в максимуме поглощения ($\epsilon_{\text{макс}}$) обычно используется как характеристика поглощательной способности. О том, что это не слишком надежная характеристика, свидетельствует ситуация, изображенная на рис. 13.7, б, где трем полосам поглощения разной формы соответствует одинаковый максимум $\epsilon_{\text{макс}}$. Нетрудно сообразить, что более точной мерой интенсивности перехода является площадь, ограниченная кривой поглощения и осью волновых чисел; на рис. 13.7, а эта площадь заштрихована. Действительно, из классической теории поглощения следует выражение для силы

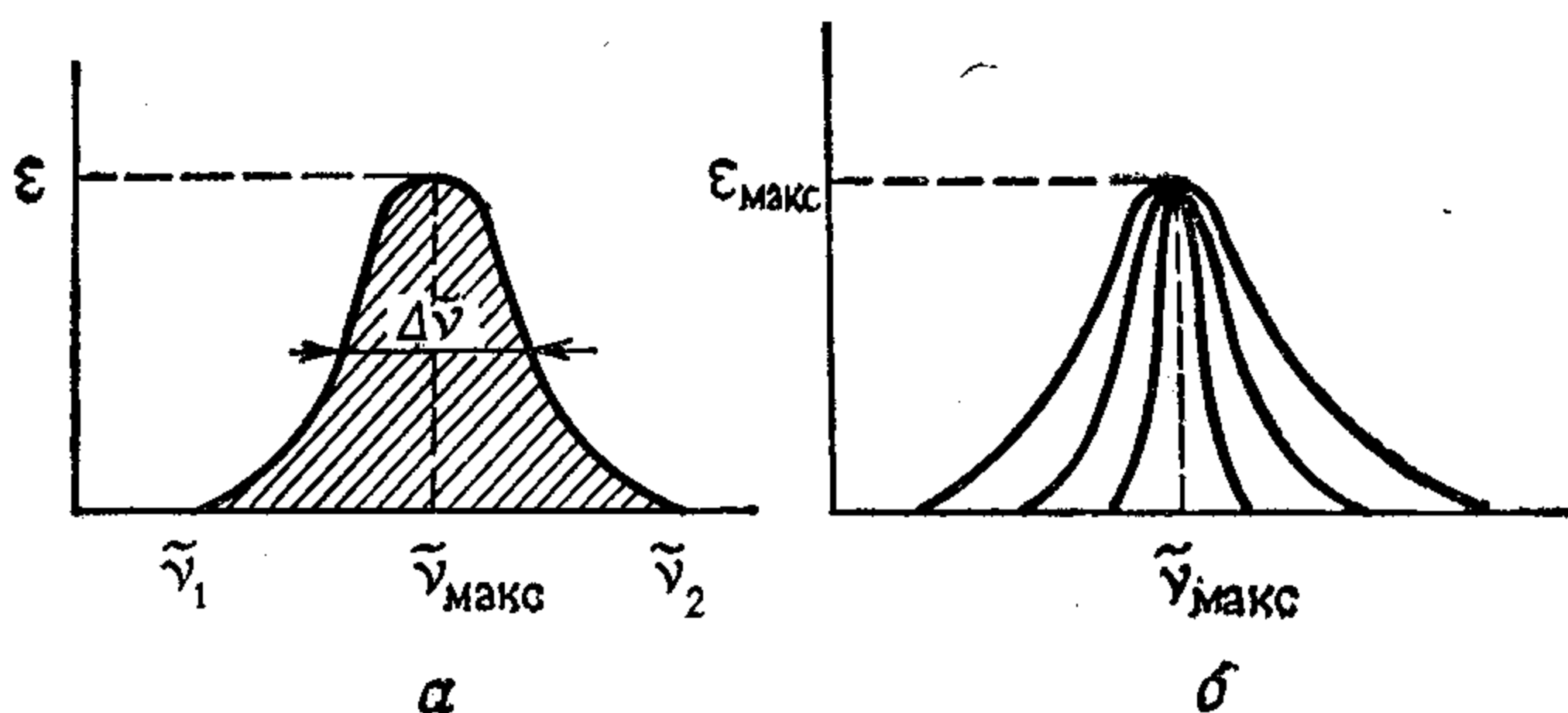


Рис. 13.7. Форма кривых поглощения в координатах $\tilde{\nu} - \epsilon$ (см. текст).

осциллятора f , в котором указанная площадь умножена на постоянную:

$$f = 2,303 \frac{4\epsilon_0 mc^2}{N_A e^2} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon d\tilde{\nu} \quad (13.11)$$

или после вычисления постоянного множителя

$$f = 4,319 \cdot 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon d\tilde{\nu},$$

где молярная поглощательная способность ϵ выражена в единицах $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а $\tilde{\nu}$ — в см^{-1} . В равенстве (13.11) величина ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, m — масса электрона, c — скорость света, N_A — число Авогадро, e — заряд протона, а множитель 2,303 переводит натуральные логарифмы в десятичные [он вводится для того, чтобы можно было перейти к молярному (линейному) коэффициенту поглощения]. Для симметричных полос поглощения интеграл в выражении (13.11) можно заменить (согласно теореме о среднем значении) произведением,

в которое входит полуширина полосы поглощения $\Delta\tilde{\nu}$ (в см^{-1}), т. е. ширина полосы в том ее месте, где $\varepsilon = \varepsilon_{\text{макс}}/2$ (см. рис. 13.7, а):

$$f = 4,319 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\text{макс}} \Delta\tilde{\nu}. \quad (13.12)$$

Силу осциллятора можно также вычислить квантовомеханически; при этом оказывается, что она пропорциональна квадрату

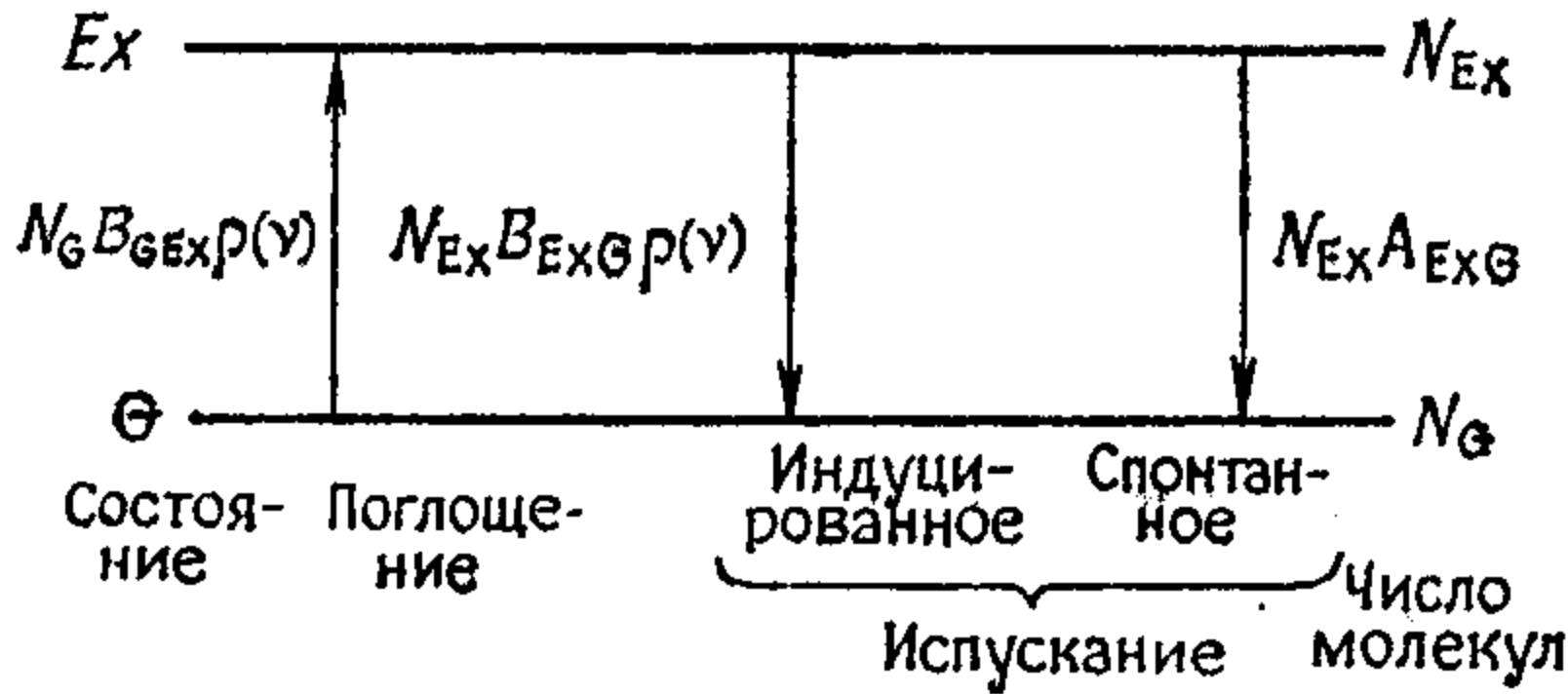


Рис. 13.8. Индуцированное поглощение, индуцированное испускание и спонтанное испускание.

переходного момента. Для перехода из основного в возбужденное состояние получаем

$$f_{G \rightarrow Ex} = \frac{8\pi^2 mc}{3\hbar e^2} \tilde{\nu}_{G \rightarrow Ex} |Q_{G \rightarrow Ex}|^2 = 1,085 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{G \rightarrow Ex} \frac{|Q_{G \rightarrow Ex}|^2}{e^2}. \quad (13.13)$$

В этом выражении $\tilde{\nu}_{G \rightarrow Ex}$ — волновое число максимума полосы поглощения (в см^{-1}), а величина $|Q_{G \rightarrow Ex}/e|$ выражается в нанометрах.

Интересно, что даже при использовании очень сильного источника излучения нельзя перевести значительную часть молекул из основного в возбужденное состояние. Это может показаться странным, если учесть, что переход из состояния G в состояние Ex мыслится как индуцируемый процесс (индуцируемый излучением, которое поглощает вещество), тогда как испускание (переход $Ex \rightarrow G$) предполагается простым спонтанным процессом. В действительности процесс испускания также индуцируется излучением. Строго говоря, следовало бы рассматривать и спонтанное возбуждение ($G \rightarrow Ex$), однако вероятность этого процесса для большинства спектральных переходов, которыми мы будем заниматься, пренебрежимо мала.

Вероятность осуществления спонтанного или индуцируемого перехода пропорциональна числу молекул в состоянии, из которого происходит переход (N_G, N_{Ex}), а также коэффициенту Эйнштейна (A для спонтанных переходов и B для индуцируемых переходов); для индуцируемых процессов она также пропор-

циональна плотности потока излучения $\rho(\nu)$. Соответствующие выражения приведены на рис. 13.8. При равновесии вероятность возбуждения и испускания одинакова и, следовательно, выполняется соотношение

$$N_G B_{G \rightarrow E} \rho(\nu) = N_{E \rightarrow G} [B_{E \rightarrow G} \rho(\nu) + A_{E \rightarrow G}]. \quad (13.14)$$

Используя закон распределения Больцмана, можно вычислить относительное число молекул N_i для отдельных состояний i , другими словами, их заселенность. При этом получается выражение

$$N_i = \text{const } g_i e^{-E_i/kT}, \quad (13.15)$$

где g_i — степень вырождения i -го состояния ($g_i = 1$, если состояние невырождено), E_i — его энергия, k — постоянная Больцмана и T — термодинамическая температура.

13.2. Возбуждение в пределах одного электронного уровня

13.2.1. Предварительные замечания о спектроскопии в радиочастотной области

Для всех видов спектроскопии в радиочастотной области важное значение имеют внутренний угловой момент (спин), магнитный момент и распределение заряда в атомных ядрах.

Внутренний угловой момент выражается в единицах $h/2\pi$ и, как правило, при помощи максимального значения его составляющей на некоторое выделенное направление — в качестве такового выбирается направление накладываемого внешнего поля. В выражении $Ih/2\pi$ ($\equiv I\hbar$) I — ядерное спиновое квантовое число. Приблизительно у 140 из 280 стабильных изотопов его величина равна нулю, а у остальных находится в пределах $1/2$ — $9/2$.

Подобно электрону, вращение ядра (вращение электрически заряженных частиц) связано с наличием магнитного момента, величина которого определяется выражением

$$\mu = \frac{\gamma I \hbar}{2\pi}, \quad (13.16)$$

где γ — гиромагнитное отношение, μ обычно выражается в единицах ядерного магнетона β_N :

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{4\pi m_p} = 5,050 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (13.17)$$

где e — заряд протона и m_p — его масса.

Распределение заряда внутри ядра обладает сферической симметрией только в тех случаях, когда ядерный спин равен нулю или $1/2$. У остальных ядер заряд в большинстве случаев распределен так, что в некоторых областях имеется избыток положительного, а в других областях — избыток отрицательного заряда. Распределение заряда в ядре, не обладающее сферической симметрией, схематически изображено на рис. 13.9. Плотность точек указывает (см. рис. 13.9, а) неравномерность распределения заряда. Такое распределение можно представить в виде суперпозиции однородного распределения положительного заряда (см. рис. 13.9, б) и распределения, на полюсах которого имеется избыток положительного, а в экваториальной области — избыток отрицательного заряда (см. рис. 13.9, в). Центры распределений

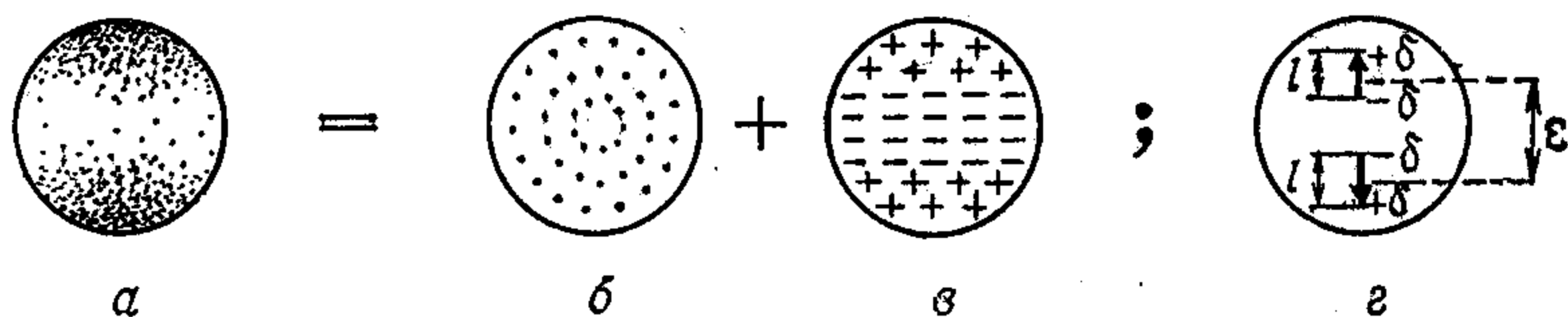


Рис. 13.9. Распределение заряда в ядре, обладающее эллипсоидальной симметрией (см. текст).

положительного и отрицательного зарядов указаны на рис. 13.9, г. Таким образом, рассматриваемое распределение можно представить в виде суммы двух антипараллельных диполей, которые образуют квадруполь. Мерой отклонения от сферически-симметричного распределения заряда является электрический квадрупольный момент eQ , определяемый выражением

$$eQ = 4lede \quad (13.18)$$

(l — длина диполя, de — абсолютная величина заряда, а e — расстояние между центрами диполей) при условии, что положительный заряд сосредоточен в области полюсов, в противном случае квадрупольному моменту приписывается отрицательный знак.

В табл. 13.3 приведены магнитные характеристики атомных ядер, представляющих наибольший интерес для химии. Два самых важных ядра, ^{12}C и ^{16}O , имеют нулевой магнитный момент и, следовательно, не активны в ядерном резонансе. Из активных ядер для ядерного магнитного резонанса наибольший интерес представляют изотопы ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P , имеющие нулевой квадрупольный момент; последнее обстоятельство приводит к тому, что эти ядра дают особенно резкие резонансные сигналы. Для ядерного квадрупольного резонанса наибольшее значение имеют

Таблица 13.3

Свойства атомных ядер

Изотоп	Магнитный момент ^а	Спиновое число	$Q \cdot 10^{28}$, м ² б
¹ H	2,79268	1/2	0
² H	0,85738	1	$2,77 \cdot 10^{-3}$
¹² C	0	0	0
¹³ C	0,70220	1/2	0
¹⁴ N	0,40358	1	$7,1 \cdot 10^{-2}$
¹⁵ N	-0,28304	1/2	0
¹⁶ O	0	0	0
¹⁷ O	-1,8930	5/2	$-4 \cdot 10^{-3}$
¹⁹ F	2,6273	1/2	0
³¹ P	1,1305	1/2	0
³³ S	0,64274	3/2	$-5,3 \cdot 10^{-2}$
³⁵ Cl	0,82091	3/2	$-7,9 \cdot 10^{-2}$
⁷⁹ Br	2,0991	3/2	0,34
⁸¹ Br	2,2626	3/2	0,28
¹²⁷ I	2,7937	5/2	-0,75

^а Выражен в единицах ядерного магнетона β_N .

^б Величина Q определяет квадрупольный момент ядра, равный Qe , где e — элементарный заряд.

распространенные изотопы ³⁵Cl, ⁷⁹Br, ⁸¹Br и ¹²⁷I, ядра которых обладают значительным квадрупольным моментом.

13.2.2. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)

Эллипсоидальное распределение заряда в некоторых ядрах можно описать, представив его в виде суперпозиции монополя и отрицательного или положительного квадрупольного момента. Соответствующие разложения для случаев вытянутого (а) и сплюсченного (б) эллипсоидов показаны на рис. 13.10. Квадрупольный момент является мерой эллипсоидальной деформации ядра. Энергия квадрупольного момента, помещенного в асимметричное электрическое поле, зависит от их взаимной ориентации. Наибольшее значение имеет взаимная ориентация ядерного квадрупольного момента и электрического поля, образуемого электроном на атомной p -орбитали. Два предельных случая при такой ориентации изображены на рис. 13.11. Предположим, что исследуемое ядро имеет спин I/\hbar ; тогда ядро способно ориентироваться по отношению

к p -орбитали лишь так, чтобы проекция спина на выделенное направление принимала значения M , где $M = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I$. Следовательно, система, состоящая из p -электрона и ядерного квадрупольного момента, может существовать только в одном из

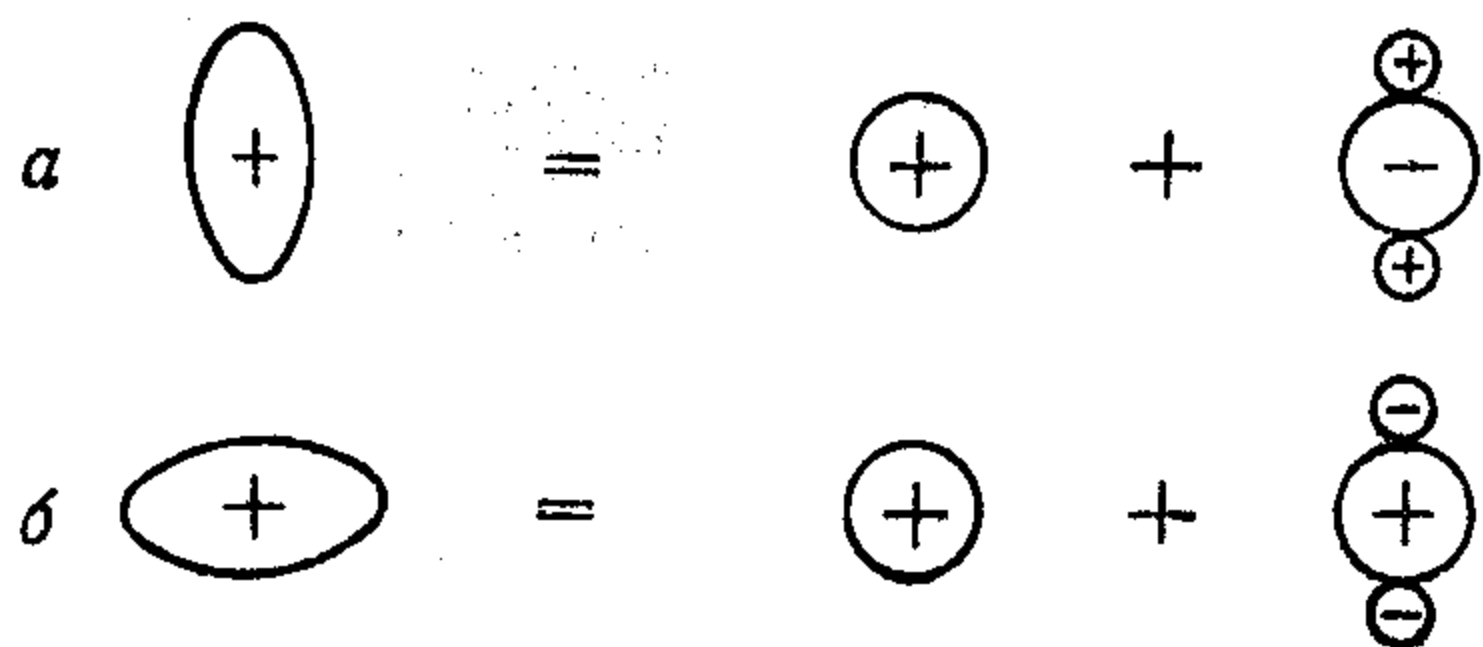


Рис. 13.10. Описание различных типов ядер с эллипсоидальным распределением заряда.

$(2I + 1)$ состояний с различными энергиями. Выделенное направление определяется направлением асимметричного электрического поля. Таким образом, число взаимных ориентаций квадрупольного момента и электрического поля ограничено; отдельные «конфигурации» отличаются друг от друга энергией. Переход между ними

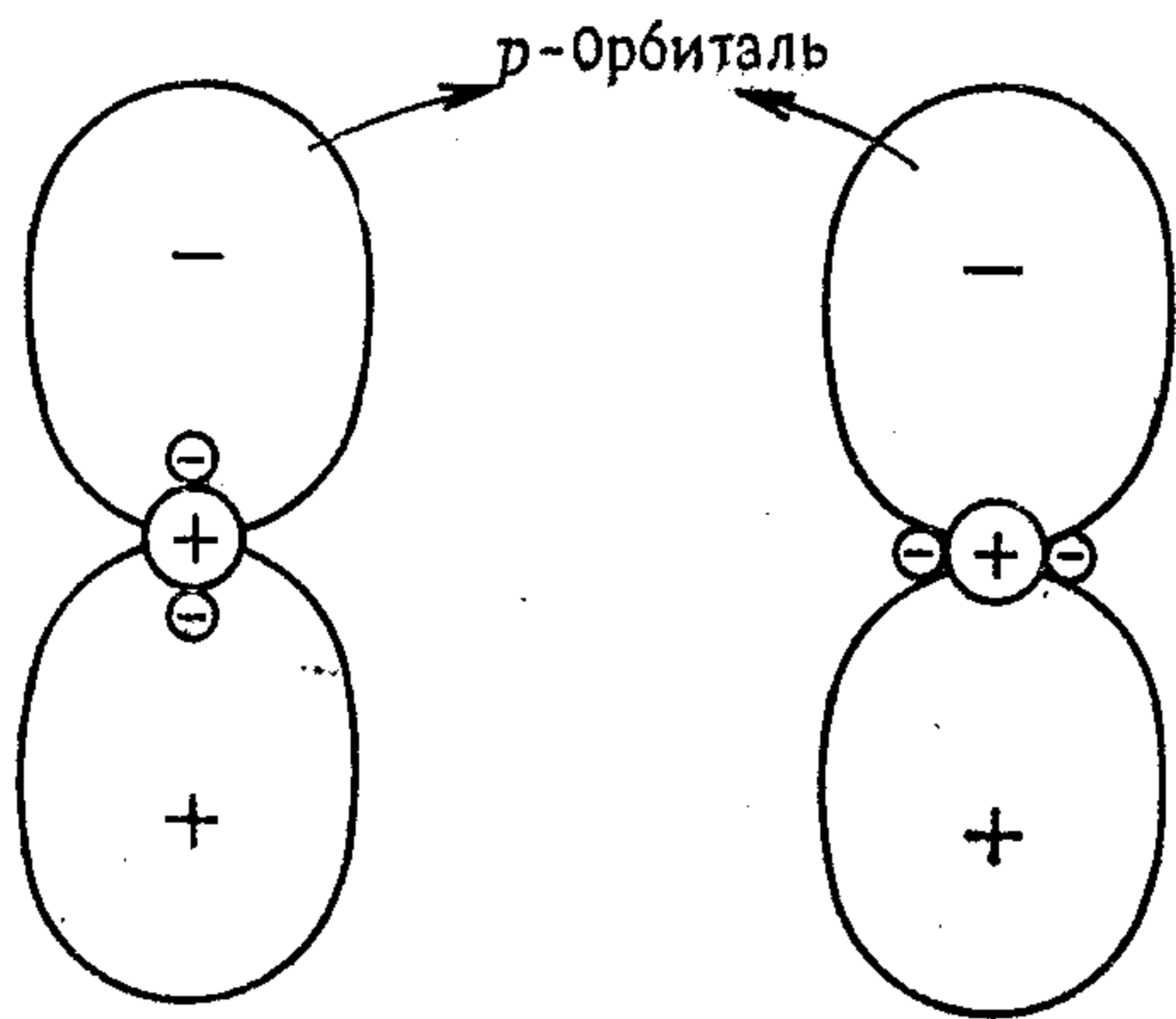


Рис. 13.11. Две важнейшие ориентации p -орбитали по отношению к квадрупольному ядру.

связан с поглощением или испусканием энергии. Таковы основные представления, позволяющие понять возникновение спектра ЯКР. Взаимодействие квадрупольного момента с другими типами орбиталей (s, d, f) не имеет такого значения из-за неподходящей для этого симметрии либо диффузности орбиталей.

p -Орбитали также становятся неэффективными в этом отношении, если они полностью заняты электронами (всего 6 электронов на орбиталях pr_x, pr_y и pr_z), поскольку распределение электронов в таком случае оказывается сферически-симметричным. Поэтому, например, атом Вг дает спектр ЯКР, тогда как ион Vg^- не эффективен в этом отношении. Поскольку в сопряженных соединениях p -орбитали заняты не полностью, метод

ЯКР предоставляет исключительные возможности для экспериментального определения распределения электронов в различных соединениях и прежде всего в сопряженных системах. К сожалению, из-за ряда причин ситуация не так благоприятна. Во-первых, число удобных для наблюдения ЯКР (активных) атомов очень невелико. Большинство выполненных до настоящего времени исследований касается соединений, включающих атомы С1 и Вг, а в последнее время — атомы N. Во-вторых, сигнал, связанный с переходами между отдельными уровнями, настолько слабый, что приходится работать с твердыми образцами; это вносит в и без того сложную методику специфические проблемы твердой фазы.

13.2.3. Элементарная теория магнитного резонанса

Угловой момент (спин) ядра имеет в основном такие же свойства, как и спин электрона, с тем отличием, что ядерный магнитный момент у большинства ядер параллелен вектору спина. У электрона эти векторы направлены противоположно. Ядрам со спиновым числом $1/2$ соответствуют две функции, α и β , обладающие следующими свойствами:

$$\mathcal{J}^2\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \alpha, \quad \mathcal{J}_z\alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha; \quad (13.19a, б)$$

$$\mathcal{J}^2\beta = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \beta, \quad \mathcal{J}_z\beta = -\frac{\hbar}{2} \beta. \quad (13.20a, б)$$

Здесь \mathcal{J}^2 — оператор квадрата спинового момента ядра, а \mathcal{J}_z — оператор z -составляющей этого момента. Аналогично тому, как это имеет место в случае электрона [см. (13.41)], для оператора магнитного момента ядра выполняется соотношение

$$\mu = g_N \beta_N \mathcal{J}, \quad (13.21)$$

где g_N — ядерный g -фактор и β_N — ядерный магнетон ($= 5,050 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$).

При помещении частицы со спином $1/2\hbar$ в магнитное поле вырождение состояний α и β снимается. Выясним, какой вид имеет гамильтониан взаимодействия магнитного диполя, обладающего моментом μ , со статическим магнитным полем, индукция которого равна B . Классическое выражение для энергии этого взаимодействия имеет вид

$$E = -\mu B. \quad (13.22)$$

Допустим, что направление вектора B совпадает с осью z , — это позволит нам обращаться с ним как со скаляром; для вычисления скалярного произведения необходимо знать проекции

векторов \mathbf{S} и \mathbf{I} на направление вектора \mathbf{B} . «Магнитные» гамильтонианы электрона \mathcal{H}_e и ядра \mathcal{H}_N записываются через операторы \mathcal{J}_z и \mathcal{I}_z :

$$\mathcal{H}_e = g\beta_e B \mathcal{J}_z, \quad (13.23)$$

$$\mathcal{H}_N = -g_N \beta_N B \mathcal{I}_z, \quad (13.24)$$

где β_e и g — постоянные, определяемые ниже в пояснении к равенству (13.41). После того как установлен вид гамильтониана,

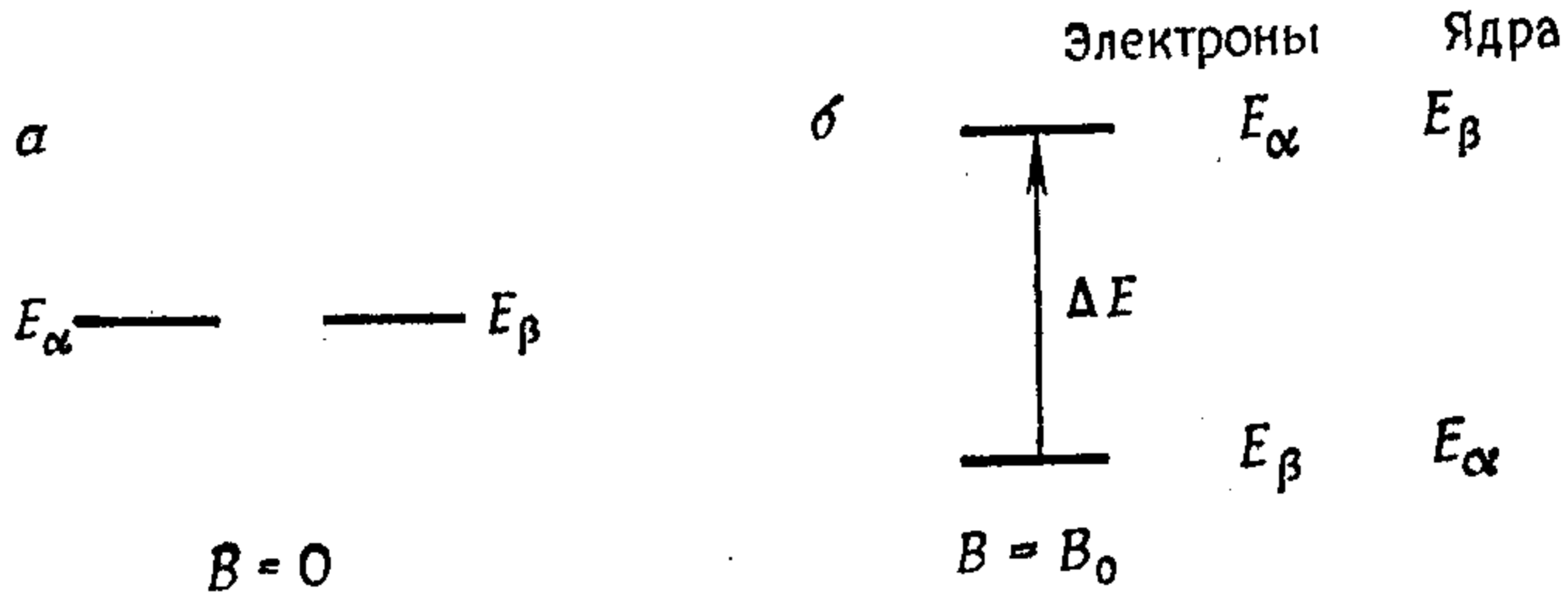


Рис. 13.12. *a* — вырожденные уровни, соответствующие спиновым функциям; *б* — снятие вырождения под влиянием внешнего магнитного поля.

можно приступить к вычислению энергии соответствующего взаимодействия электрона или ядра с магнитным полем:

$$\mathcal{H}_N \alpha = -g_N \beta_N B \mathcal{I}_z \alpha = -g_N \beta_N B \cdot \frac{1}{2} \alpha, \quad (13.25)$$

$$\mathcal{H}_N \beta = g_N \beta_N B \cdot \frac{1}{2} \beta. \quad (13.26)$$

Таким образом, для электрона и ядра (со спином $1/2$) можно записать

$$E_\alpha = \pm \frac{1}{2} g_i \beta_i B, \quad (13.27)$$

$$E_\beta = \mp \frac{1}{2} g_i \beta_i B. \quad (13.28)$$

В этих выражениях случаю электрона соответствуют верхние знаки ($g_i = g$, $\beta_i = \beta_e$), а случаю ядра — нижние знаки ($g_i = g_N$, $\beta_i = \beta_N$). Разность энергий между состояниями α и β прямо пропорциональна индукции B магнитного поля. Нетрудно видеть (см. рис. 13.12), что энергия, которую необходимо передать электрону (ядру) для его перевода из основного в возбужденное состояние, определяется соотношением

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = h\nu = g_i \beta_i B_0. \quad (13.29)$$

Равенство (13.29) выражает условие, необходимое для осуществления резонанса. Таким образом, теоретические основы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) одинаковы.

13.2.4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

В этом разделе мы будем рассматривать лишь такие атомы, ядра которых имеют спиновое квантовое число $1/2$. К ним относятся изотопы ^1H , ^{13}C и ^{19}F ; более подробно будет обсужден протонный магнитный резонанс (ПМР). Вектор магнитного момента вращающегося ядра со спином $1/2$ может ориентироваться во внешнем магнитном поле двумя способами: параллельно или антипараллельно по отношению к вектору индукции магнитного поля. Первая ориентация отвечает состоянию с более низкой энергией, а вторая — состоянию с более высокой энергией.

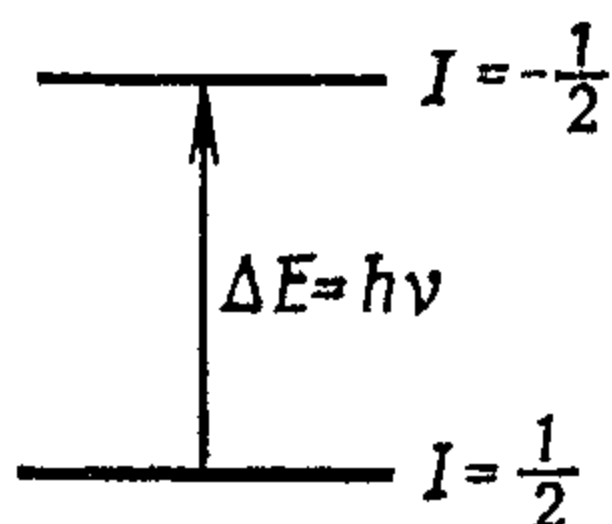


Рис. 13.13. Условие резонанса в случае ЯМР [см. уравнение (13.30)].

Расстояние между этими двумя энергетическими уровнями определяется условием резонанса (рис. 13.13)

$$h\nu = g_N \beta_N B. \quad (13.30)$$

Это расстояние настолько мало ($\Delta E \ll kT$), что дальнейшее рассмотрение можно провести в рамках классической механики. При классическом описании предполагаемое прецессионное движение исследуемой системы характеризуется угловой частотой ω (частота ларморовой прецессии), которая связана простым соотношением с частотой ν из уравнения (13.30) и с индукцией магнитного поля:

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B. \quad (13.31)$$

Из равенств (13.30) и (13.31) находим

$$\gamma = \frac{g_N \beta_N}{\hbar}. \quad (13.32)$$

Величина щели между энергетическими уровнями (см. рис. 13.13) определяется выражением

$$\Delta E = h\nu = g_N \beta_N B = \hbar \gamma B. \quad (13.33)$$

Эффективное магнитное поле, действующее на ядра, определяется векторной суммой индукции внешнего и внутреннего

магнитных полей. Индукция внутреннего поля зависит, с одной стороны, от диамагнитного экранирования ядра электронами (с этим связан химический сдвиг резонанса), а с другой стороны, от влияния магнитных моментов соседних ядер (которое проявляется в так называемом спин-спиновом взаимодействии). Причина возникновения химического сдвига качественно объясняется на рис. 13.14.

Химический сдвиг. Внутреннее поле, обусловленное движением электронов, ориентировано противоположно направлению индукции внешнего поля (B_0) и пропорционально ее величине.

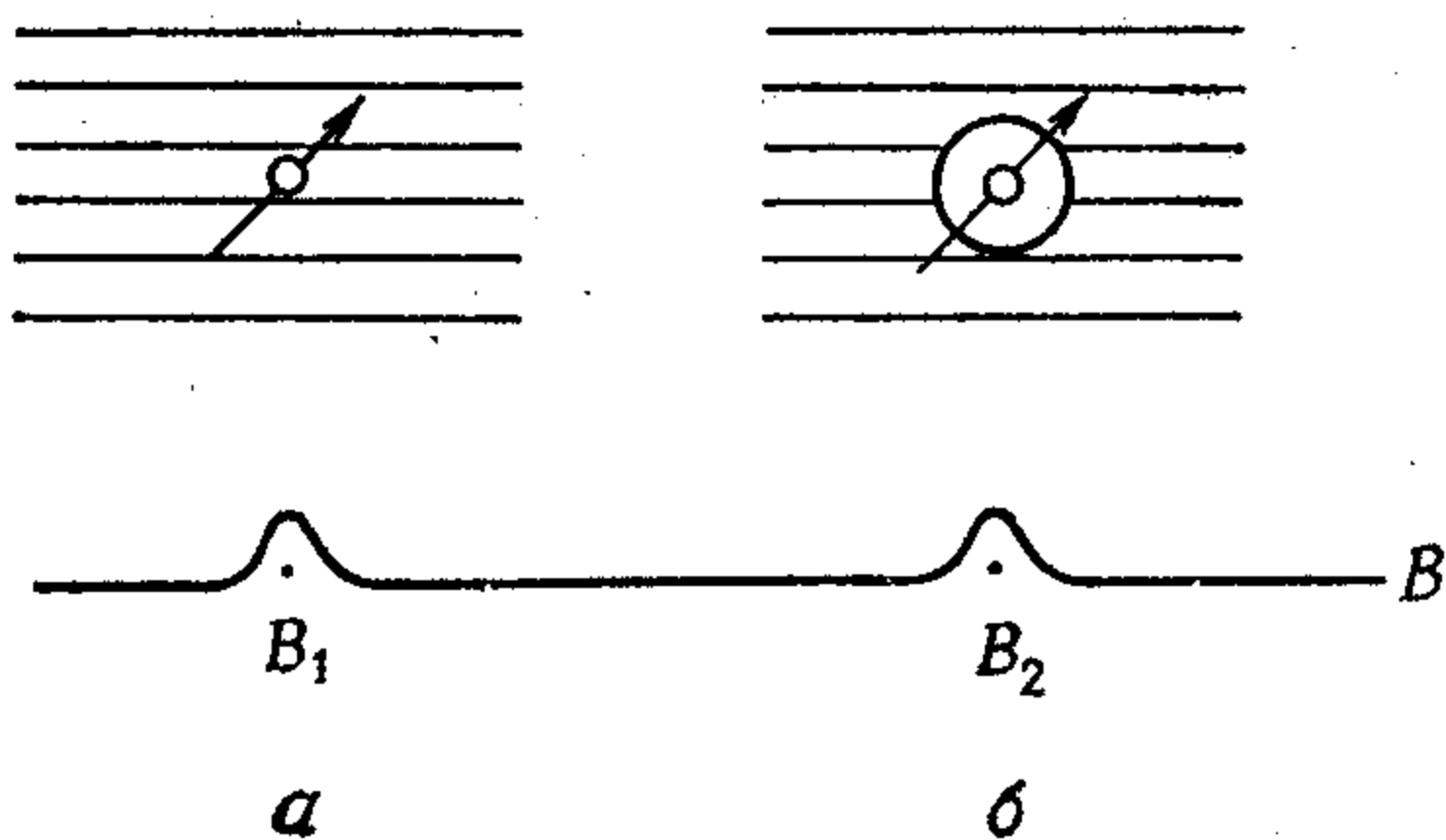


Рис. 13.14. Качественные представления о возникновении химического сдвига.

a — незэкранированное ядро, выполняется условие $h\nu_1 = (h/2\pi) B_1$; *b* — ядро, экранированное электронами, выполняется условие $h\nu_2 = (h/2\pi) B_2$.

Поэтому индукция магнитного поля, действующего на ядро, (B_j), определяется соотношением

$$B_j = B_0 (1 - \sigma_j), \quad (13.34)$$

где σ_j — постоянная экранирования ядра. Таким образом, частота перехода оказывается равной

$$\nu = \bar{\gamma} B_0 (1 - \sigma_j); \quad (13.35)$$

здесь $\bar{\gamma} = \gamma/2\pi$. Так как достаточно точное независимое определение величин ν и B_0 не осуществимо, нельзя получить абсолютного значения σ_j . Поэтому ограничиваются относительными измерениями и для этой цели вводят понятие о химическом сдвиге δ_j :

$$\delta_j = \frac{B_m - B_r}{B_r} \cdot 10^6, \quad (13.36)$$

где B_m (B_r) — индукция магнитного поля, соответствующая измеряемой полосе исследуемого (эталонного) протона (рис. 13.15). Разность индукции магнитных полей B_m и B_r очень невелика (порядка 10^{-6}), поэтому в определение величины δ_j вводится множитель 10^6 (так что δ_j принимает значения порядка 10^0).

Индукция магнитного поля измеряется в единицах «тесла» (Т) либо в соответствии с соотношением $\nu = \bar{\gamma}B$ пересчитывается в единицы частоты и измеряется в герцах. (Ее численное значение не имеет ничего общего с частотой радиоизлучения, накладываемого на образец во время измерения.) В качестве эталонного вещества почти во всех случаях используется тетраметилсилан (ТМС); условно ему приписывается нулевой химический сдвиг. Если сигнал протона в исследуемом веществе обнаруживается при более низком значении B , сдвиг δ считается

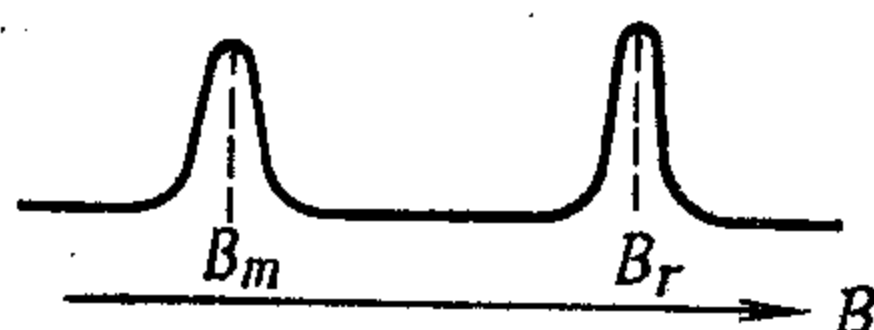


Рис. 13.15. Линии ЯМР, соответствующие исследуемому (m) и эталонному (r) протонам (B — индукция магнитного поля).

положительным, и это означает, что протон в данном веществе экранирован больше, чем в $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. В указанной шкале большинство протонов характеризуется более низким значением резонансной индукции B . Прежде использовалась другая шкала,

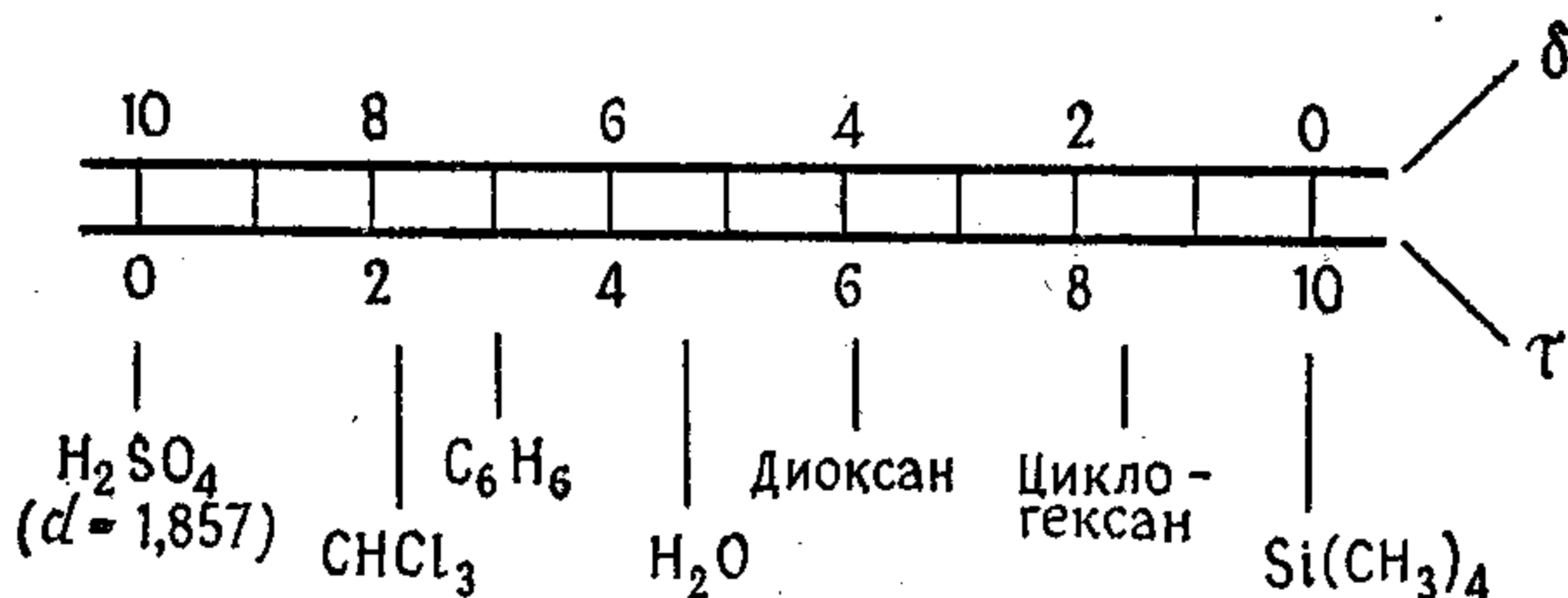


Рис. 13.16. Сопоставление шкалы сдвигов δ со шкалой τ ; указаны положения резонансных пиков для нескольких растворителей.

в которой химический сдвиг протона в $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ полагался равным 10,000, а химический сдвиг других протонов определялся как безразмерная величина:

$$\tau = 10,000 - \delta. \quad (13.37)$$

На рис. 13.16 приведены значения химических сдвигов протонов для некоторых растворителей.

Схема экспериментальной установки. Условия резонанса можно достичь, помещая образец в магнитное поле заданной индукции и изменяя частоту радиоизлучения либо, наоборот, облучая образец радиоизлучением постоянной частоты и изменяя

индукцию магнитного поля. Достижение резонанса сопровождается заметным поглощением энергии радиочастотного поля, что обнаруживается по возрастанию тока в измерительном приборе *A* (рис. 13.17). Образец помещают в индукционную катушку, где создается радиочастотное переменное поле частоты ν . Индукция магнитного поля постепенно возрастает; в тот момент,

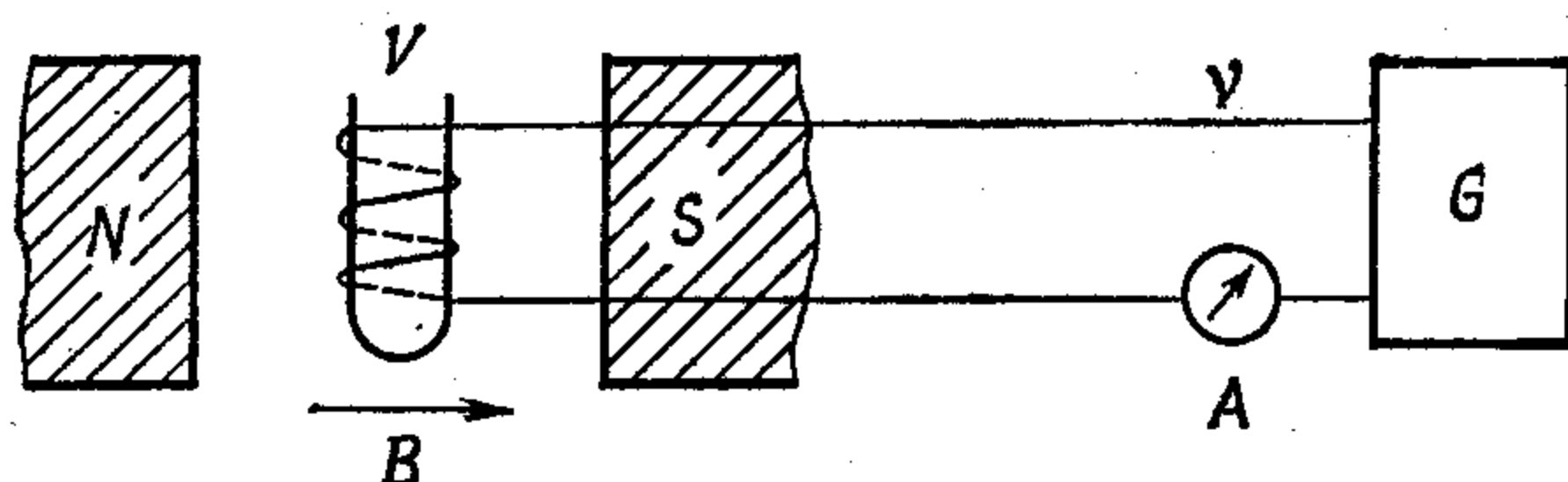


Рис. 13.17. Схема экспериментальной установки для исследования ЯМР. Полюса магнита (*N*, *S*), образец (*V*), амперметр (*A*), генератор радиочастотного излучения с частотой ν (*G*).

когда выполняется условие резонанса, это обнаруживается по быстрому возрастанию (и последующему снижению) тока, проходящего через индукционную катушку.

Химические применения спектроскопии ЯМР. На рис. 13.18 показан спектр 2-окси-2-метилпентанона-4. Отнесение полос

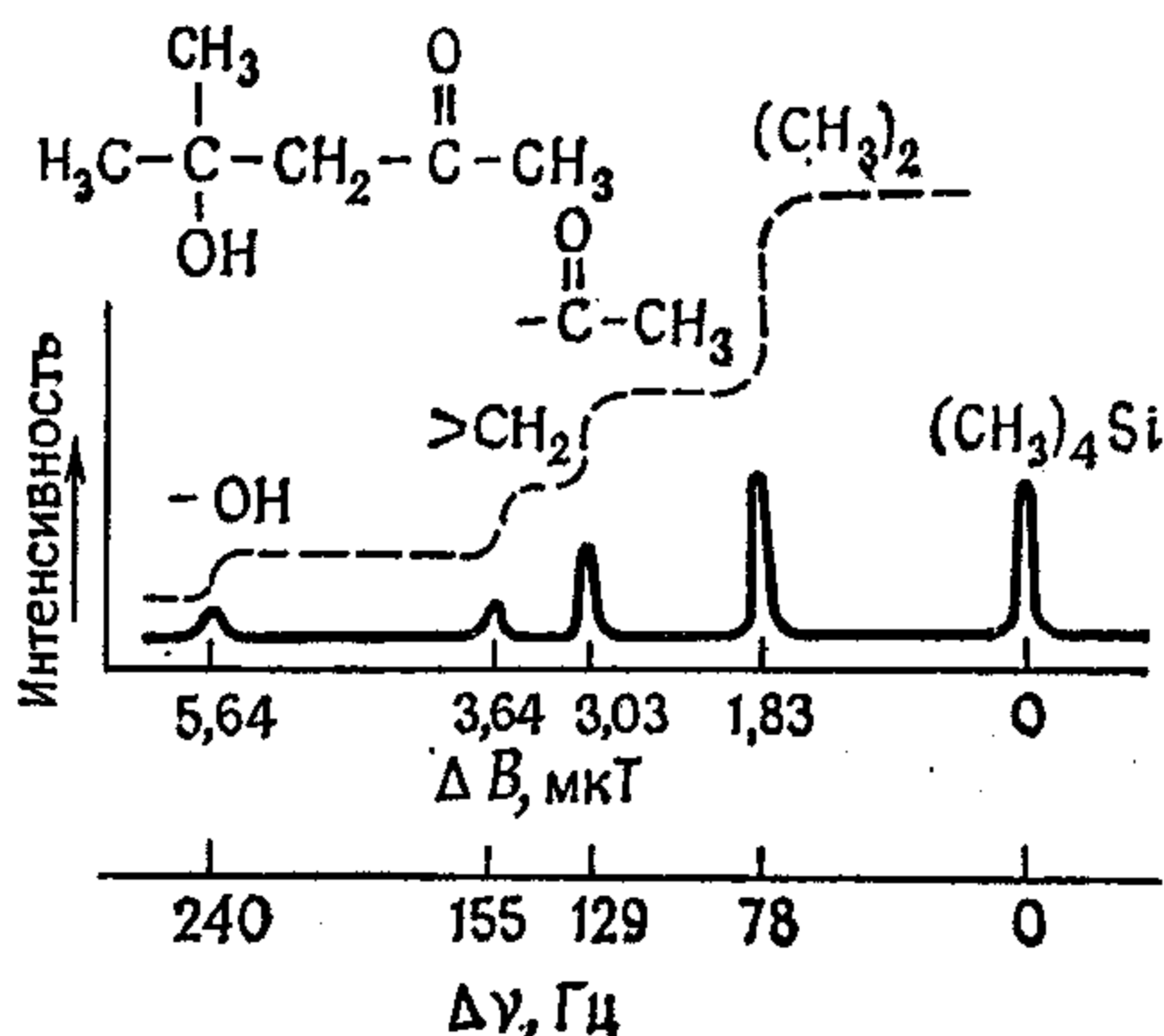


Рис. 13.18. Спектр ЯМР органического соединения.

Сдвиг индукции магнитного поля по отношению к стандарту (тетраметилсилан) пересчитан в единицы частоты (Гц). Первичный спектр — сплошная линия, а интегральная кривая — пунктирная линия.

спектра к отдельным типам протонов облегчается при рассмотрении интегральной кривой, которая, как правило, записывается одновременно со спектром. Отношение площадей полос поглощения определяется отношением числа протонов различных типов. Наблюдаемые химические сдвиги, выраженные в герцах, зависят от частоты используемого электромагнитного поля.

В качестве другого поучительного примера приведем [18]-аннулен: в его спектре ЯМР обнаруживаются две группы полос с отношением интенсивностей 2 : 1. Первая из них соответствует

внешним, а вторая — внутренним протонам (рис. 13.19). Внутренние протоны экранированы меньше, что является причиной весьма значительного различия между этими двумя группами.

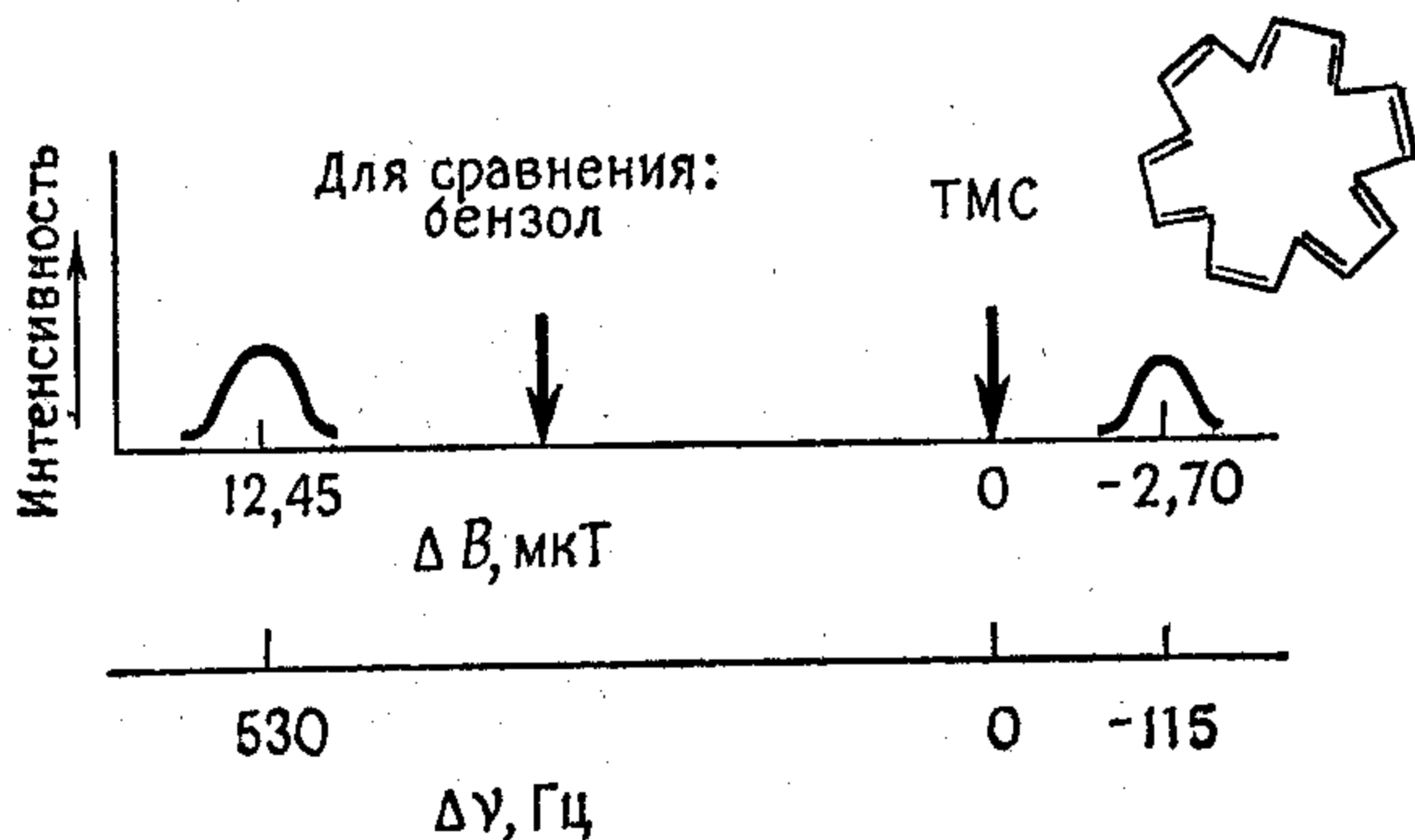


Рис. 13.19. Спектр ЯМР [18]-аннулена.

Существенное различие в экранировании приписывается диамагнитному эффекту π -электронов, циркулирующих под воздействием внешнего поля в углеродном цикле (кольцевой ток).

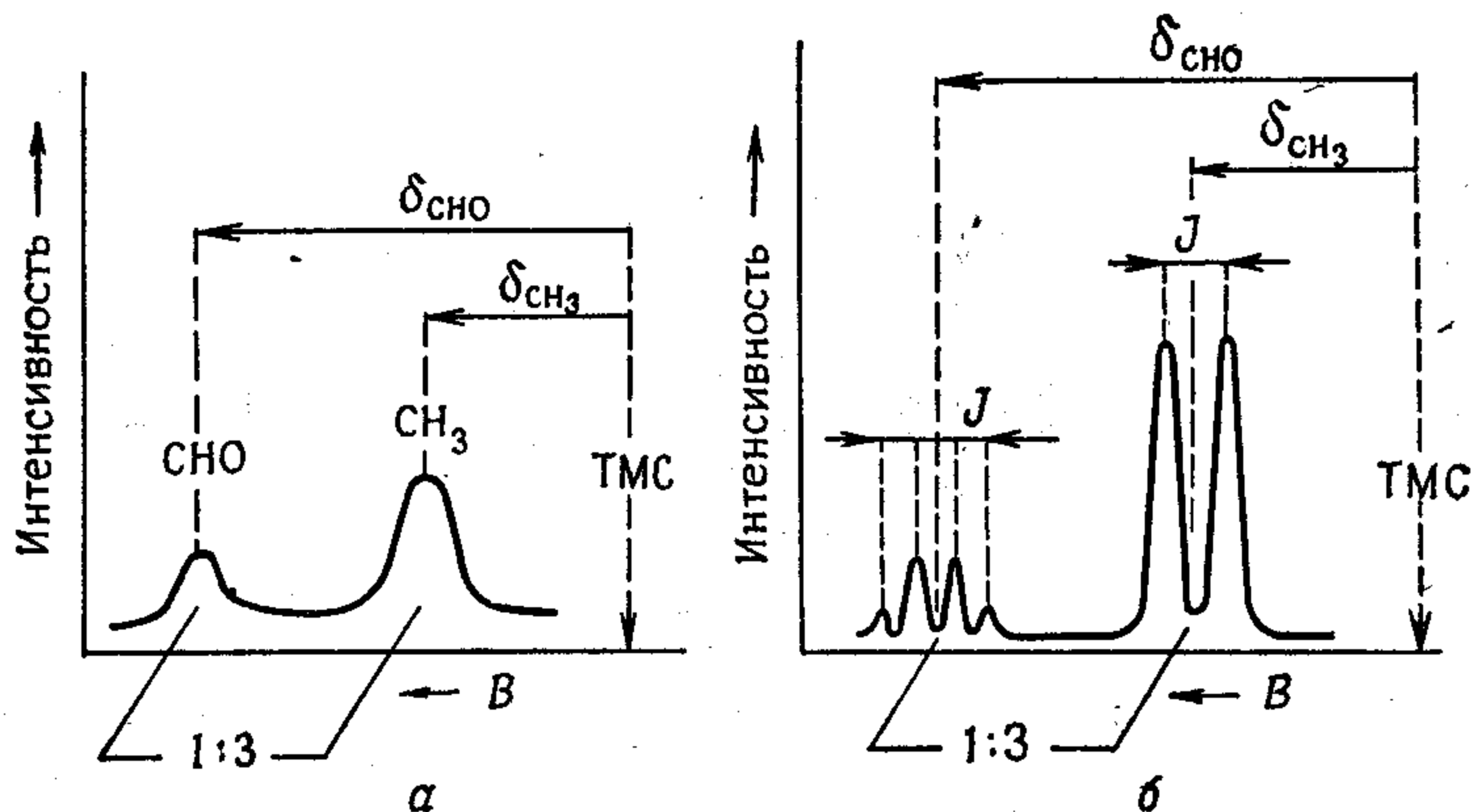


Рис. 13.20. Спектры ЯМР ацетальдегида, полученные в условиях низкого (а) и высокого (б) разрешения.

В качестве эталона использован тетраметилсилан (ТМС). Численные отношения касаются площадей полос.

Такое представление позволяет по положению резонансного сигнала периферийных протонов аннулена судить об ароматичности этого соединения.

Постоянные спин-спинового взаимодействия. Взаимодействие между магнитными моментами активных в ЯМР ядер (дающее

вклад в результирующее «микромагнитное» поле на ядрах) значительно усложняет спектр ЯМР, однако одновременно делает его намного более интересным и ценным при изучении тонких особенностей строения веществ. При анализе линий спин-спинового взаимодействия следует исходить из того, что расщепление резонансного сигнала данного протона обусловлено числом эквивалентных протонов в соседних положениях; n протонов, связанных с атомом, соседним с тем, к которому присоединен исследуемый протон, обуславливают расщепление резонансного сигнала этого протона на $(n + 1)$ линий.

СНО	ΣI_z	СН ₃	ΣI_z
↑	-1/2	↑ ↑ ↑	-3/2
↓	+1/2	↓ ↑ ↑	-1/2
		↑ ↓ ↑	-1/2
		↑ ↑ ↓	-1/2
		↑ ↓ ↓	+1/2
		↓ ↑ ↓	+1/2
		↓ ↓ ↑	+1/2
		↓ ↓ ↓	+3/2

Рис. 13.21. Ориентация спинов протонов в ацетальдегиде.

Чтобы разобраться в этой ситуации, рассмотрим в качестве примера спектр ЯМР ацетальдегида. На рис. 13.20 показаны спектры, полученные при низком и высоком разрешении. Атомы водорода, соседние с Н в группе СНО (три атома водорода метильной группы), приводят к образованию квартета из исходной полосы атома Н в группе СНО, а атом водорода группы СНО обуславливает расщепление полосы СН₃ на дублет. Химический сдвиг мультиплета определяется положением его центра; расстояния между линиями мультиплета (Гц) определяют постоянную взаимодействия J , значение которой не зависит от напряженности приложенного поля. Запись спектра при двух различных напряженностях внешнего поля позволяет различить линии, отвечающие разным мультиплетам.

Группа эквивалентных протонов создает магнитное поле, напряженность которого пропорциональна $\sum I_{z,i}$, где $I_{z,i}$ — z -составляющая спина i -го ядра. Для протонов групп СНО и СН₃ осуществляется ориентация спинов, указанная на рис. 13.21.

Очевидно, протон группы СНО может воздействовать на протоны группы СН₃ одним из двух способов, которые соответствуют двум возможным ориентациям ядерного спина. В образце исследуемого вещества такие два варианта реализуются в соотношении 1 : 1. Это является причиной расщепления резонансной полосы метильной группы на дублет; обе линии дублета, естественно, имеют одинаковую интенсивность. Аналогичные рассуждения позволяют понять происхождение квартета, а также соотношение интенсивностей его линий 1 : 3 : 3 : 1.

Замечания относительно анализа спектров ЯМР. Спин-спиновое взаимодействие делает спектры ЯМР чрезвычайно интересными, однако при определенных обстоятельствах их трудно интерпретировать, а иногда это оказывается вообще невозможным. Сложность спектра определяется соотношением между величиной химического сдвига δ и постоянной взаимодействия J (для сравнения этих величин каждую из них выражают в герцах). Если химический сдвиг велик по сравнению с постоянной взаимодействия, спектр может быть интерпретирован (спектр первого порядка). Эта ситуация осуществляется при условии

$$\delta/J \geq 10. \quad (13.38)$$

Неблагоприятная ситуация возникает для спектров высших порядков, когда

$$\delta/J < 10. \quad (13.39)$$

Интерпретация спектра первого порядка выполняется с учетом нескольких правил. Рассмотрим эти правила на примере системы A_mX_n , в которой имеется $(m + n)$ взаимодействующих между собой ядер. Все m ядер атомов A магнитно-эквивалентны; точно также эквивалентны n ядер атомов X .

Прежде всего важно обратить внимание на то, что в спектрах ЯМР не наблюдается взаимодействие между магнитно-эквивалентными ядрами. Мультиплетность линий ядер атомов A зависит, с одной стороны, от числа ядер атомов X , равного n , а с другой стороны, от ядерного спинового квантового числа I_A и определяется выражением

$$2nI_A + 1, \quad (13.40)$$

так что, если за расщепление ответственны ядра ^1H , ^{13}C , ^{19}F или ^{31}P ($I = 1/2$), число линий мультиплета равно $(n + 1)$. Если ядра атомов A взаимодействуют еще с одной группой ядер Y_p , состоящей из p ядер, мультиплетность линий ядер A определяется произведением $(2nI_X + 1)(2pI_Y + 1)$.

Мультиплет атома А симметричен и состоит из серии эквидистантных линий, интенсивность которых определяется (при $I_x = 1/2$) коэффициентами биномиального разложения:

$n^*)$	Соотношение интенсивностей линий мультиплета
1	1 : 1
2	1 : 2 : 1
3	1 : 3 : 3 : 1
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1

*) Число эквивалентных протонов (или ядер со спином $1/2$), ответственных за расщепление.

Эта простая картина усложняется, если оба мультиплета расположены близко друг к другу, т. е. когда спектр первого порядка переходит в спектр высших порядков.

13.2.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Магнитный момент неспаренного электрона может быть ориентирован во внешнем магнитном поле одним из двух способов: параллельно или антипараллельно направлению индукции поля. Этим ориентациям отвечают различные энергии; переходы между двумя соответствующими состояниями обуславливают возникновение полос в спектрах электронного парамагнитного (спинового) резонанса (ЭПР, ЭСР). В таких спектрах, как правило, обнаруживается сверхтонкая структура, вызванная взаимодействием неспаренного электрона с другими частицами, имеющими магнитный момент, например с протонами.

Магнитный момент электрона определяется выражением

$$\mu_s = -g\beta_e S, \quad (13.41)$$

где g — постоянная, аналогичная спектроскопическому фактору «расщепления» для свободного электрона $g = 2,0023$, β_e — магнетон Бора *), а S — спин, равный $\pm 1/2\hbar$.

Во внешнем магнитном поле с индукцией B магнитный момент электрона ориентируется параллельно или антипараллельно этому полю; первому состоянию соответствует более низкая энергия (E_1), а второму — более высокая энергия (E_2). В отсутствие внешнего магнитного поля обоим спиновым состояниям

*) $\beta = eh/4\pi m_e = 9,273 \cdot 10^{-24}$ А·м² (e — элементарный заряд, а m_e — масса покоя электрона).

отвечает одинаковая энергия, что означает наличие вырождения. Наложение магнитного поля приводит к расщеплению уровней (рис. 13.22).

Энергия электрона определяется произведением его магнитного момента и индукции магнитного поля:

$$E_1 = -g\beta_e B S_1, \quad (13.42a)$$

$$E_2 = -g\beta_e B S_2, \quad (13.42b)$$

где S_1 и S_2 отвечают двум возможным ориентациям спина электрона в магнитном поле. Энергия возбуждения, необходимая для

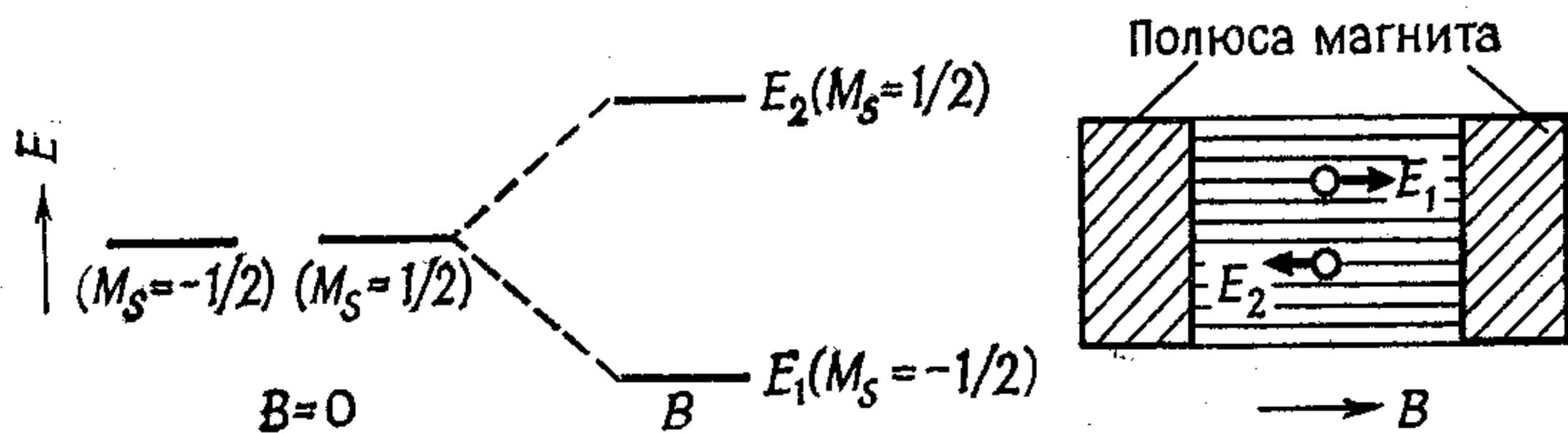


Рис. 13.22. Схематическое изображение снятия вырождения спиновых уровней в условиях наблюдения спектра ЭПР.

перевода электрона из состояния E_1 в состояние E_2 в магнитном поле с индукцией B , определяется приведенным выше выражением (13.29):

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = g\beta_e B.$$

Если, например, $B = 1\text{Т}$, резонанс наступает при использовании радиочастотного излучения с длиной волны $\sim 1\text{ см}$. Рис. 13.23 показывает, как энергия возбуждения ΔE зависит от индукции внешнего магнитного поля. Если воздействовать на радикал, помещенный в достаточно сильное магнитное поле (например, $0,3\text{Т}$), электромагнитным излучением такой частоты, чтобы выполнялось условие резонанса, то при этом наблюдается сильное возрастание тока, проходящего через индукционную катушку, в которой находится исследуемый образец. На практике используется экспериментальная схема, работающая при фиксированной частоте электромагнитного излучения ν , а на образец накладывается магнитное поле, индукция которого постепенно возрастает; при осуществлении условия резонанса на кривой поглощения появляется максимум (рис. 13.24, а). Обычно записывается дифференциальная кривая; типичный вид спектра ЭПР без сверхтонкой структуры приведен на рис. 13.24, б. Для органических радикалов значение g приблизительно совпадает с соответствующим случаем свободного электрона. Однако для ионов переходных элементов (в которых неспаренный электрон

находится на d -орбитали) значение g может сильно отличаться от этого. Если бы спектры ЭПР свободных радикалов органических соединений не были подвержены влиянию разных факторов, они были бы слишком простыми и приблизительно одинаковыми для всех веществ, а следовательно, мало интересными. В действительности имеет место взаимодействие между магнитными моментами неспаренного электрона и ядер атомов, которые обладают ненулевым ядерным спином; это взаимодействие проявляется в возникновении сверхтонкой структуры

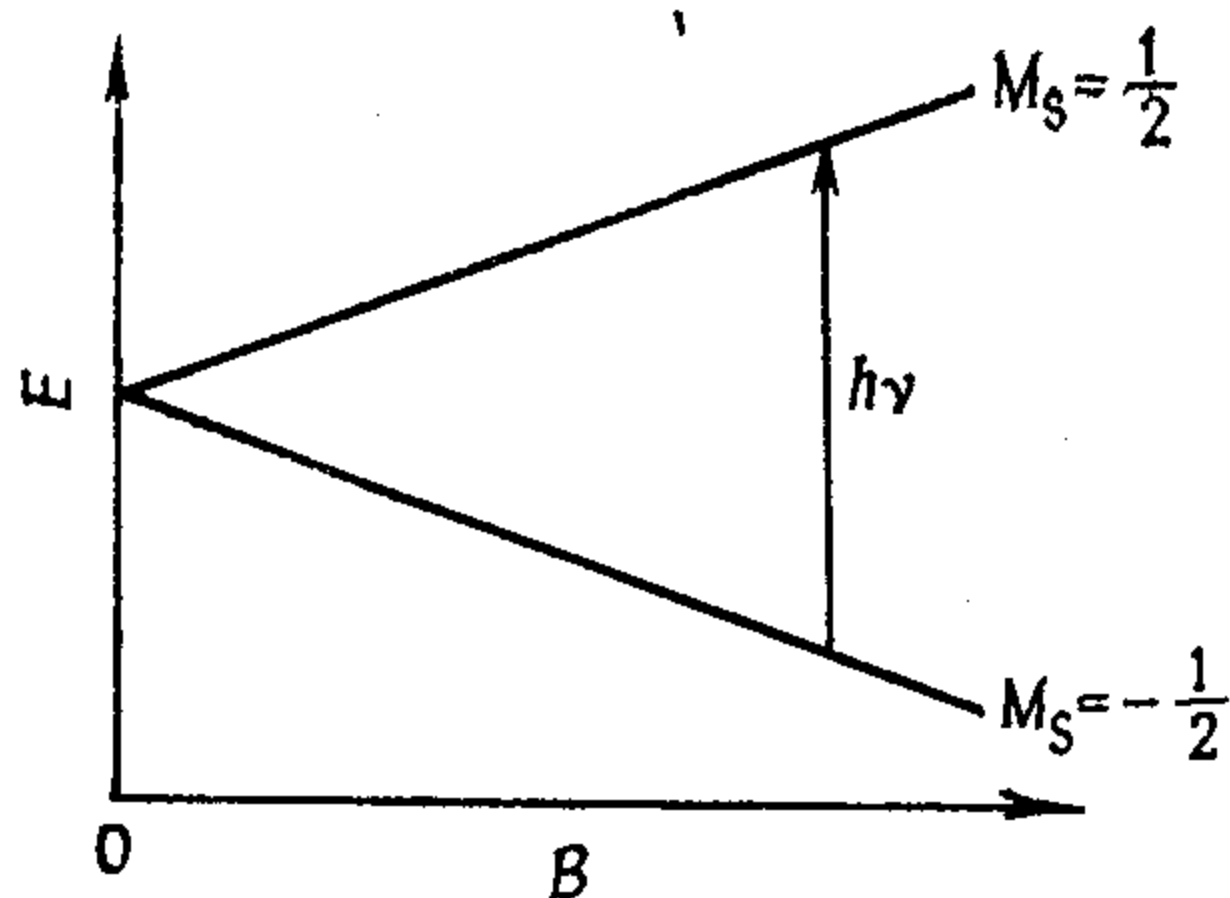


Рис. 13.23. Зависимость расщепления энергетических уровней от индукции магнитного поля в условиях наблюдения спектра ЭПР.

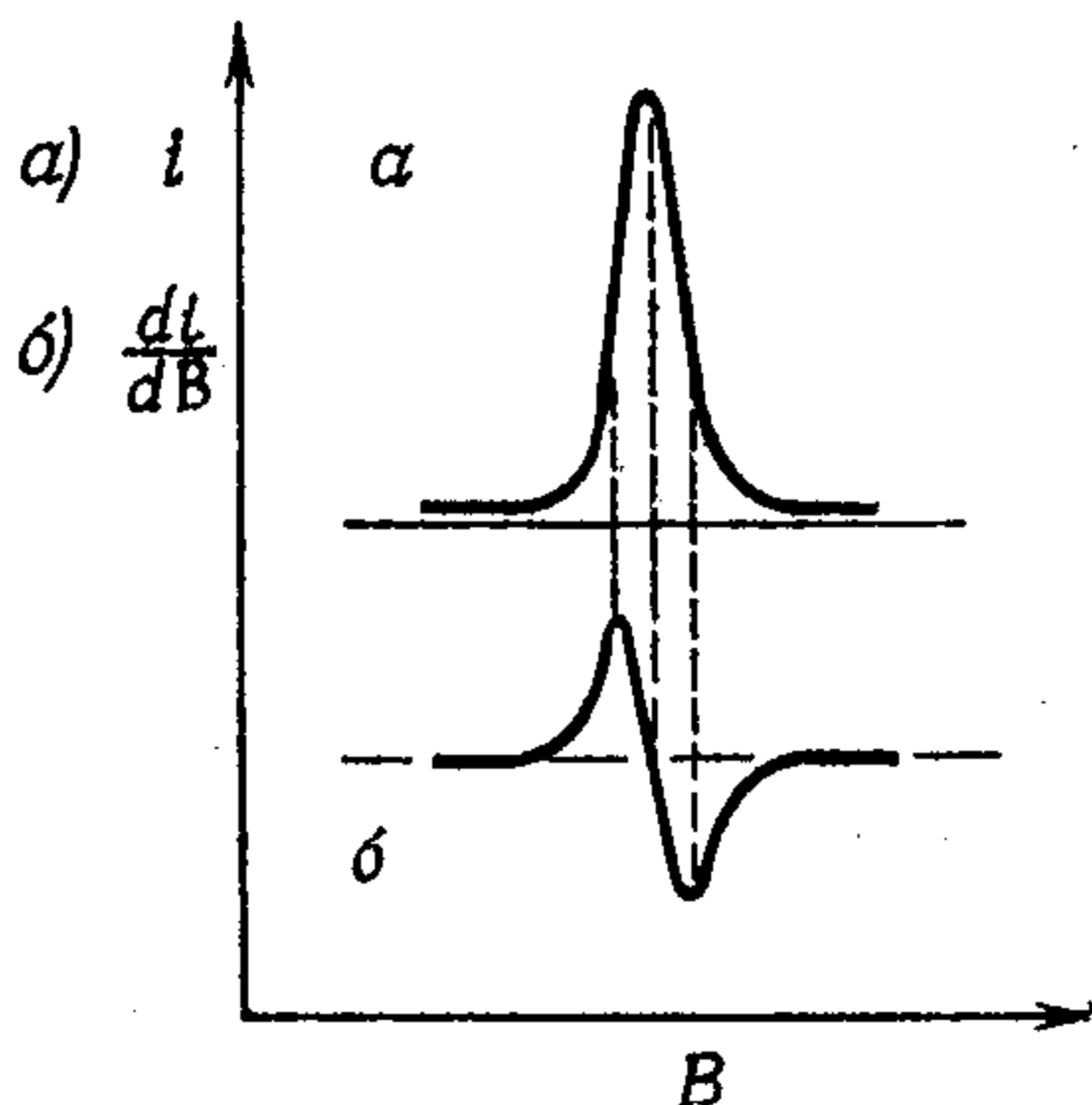


Рис. 13.24. Вид первичного (а) и дифференциального (б) спектра ЭПР.

спектра ЭПР. Представим себе, например, что происходит в метиловом радикале $C-H$. Ядерный спин ^{12}C равен нулю, спин протона составляет $\pm 1/2$. Магнитный момент протона также может быть ориентирован параллельно или антипараллельно по отношению к внешнему магнитному полю. Вследствие взаимодействия между магнитными моментами электрона и ядра магнитное поле вблизи электрона изменяется — оно становится несколько большим или меньшим, чем магнитное поле, действующее на свободный электрон. Оба возможных значения магнитных моментов электрона и протона могут комбинировать в различных сочетаниях, что приводит к возникновению четырех состояний с различной энергией (см. рис. 13.25). Однако, как можно видеть из рисунка, лишь некоторые переходы между этими состояниями оказываются разрешенными. Переходы подчиняются следующим правилам отбора:

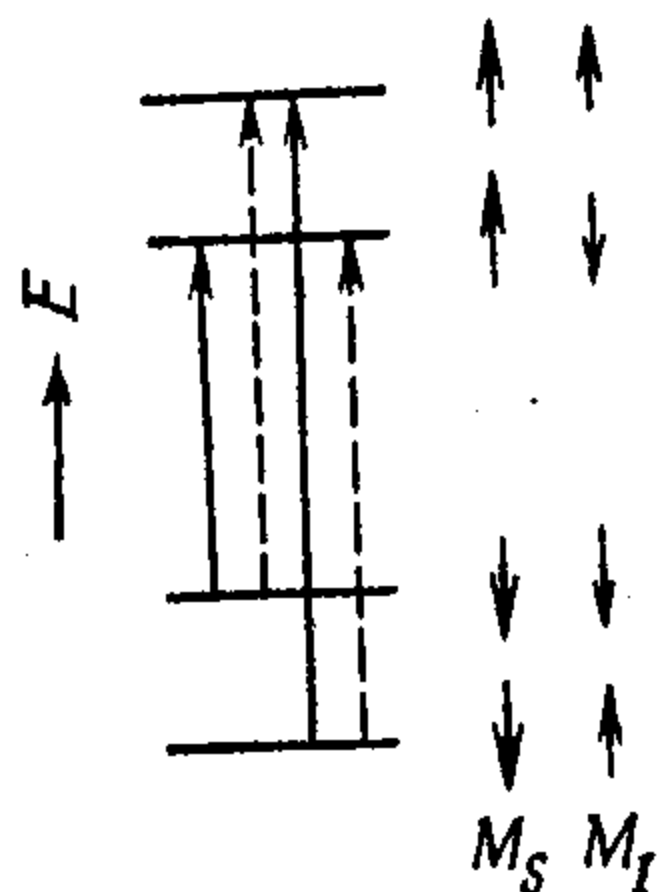
$$\Delta M_s = \pm 1,$$

$$\Delta M_l = 0,$$

где M_S и M_I — квантовые числа, характеризующие z -составляющие электронного и ядерного спинов соответственно. На рис. 13.25 разрешенные переходы показаны сплошными стрелками, а запрещенные — пунктирными. В результате указанного взаимодействия спектр ЭПР радикала CN состоит из двух линий.

Взаимодействие между неспаренным электроном и ядром можно рассматривать как взаимодействие двух маленьких магнитиков. Выражение для энергии такого взаимодействия

Рис. 13.25. Разрешенные (—) и запрещенные (---) переходы в спектре ЭПР (M_S и M_I — спиновые квантовые числа электрона и протона).



состоит из двух членов. Первый представляет собой классическое выражение для взаимодействия между диполями электронного и магнитного моментов и имеет ненулевое значение лишь для кристаллов. Второй член рассматриваемого выражения имеет неклассическое происхождение, его величина пропорциональна квадрату значения электронной волновой функции на атомном ядре. Наличие этих двух вкладов в выражении для энергии сверхтонкого взаимодействия обуславливает сложный характер спектров ЭПР твердых веществ.

Возвратимся теперь к взаимодействию неспаренного электрона с определенным числом эквивалентных протонов. О взаимодействии электрона с одним протоном мы уже упоминали. Появление каждого следующего протона приводит к расщеплению всех существующих уровней: это возможно лишь в тех случаях, когда значение M_I равно целому кратному величине $\pm 1/2$, т. е. для вырожденных уровней. С учетом правил отбора нетрудно установить энергии разрешенных в спектре ЭПР переходов (рис. 13.26). Число соответствующих линий оказывается на 1 больше, чем число эквивалентных протонов. Соотношение интенсивностей линий определяется вырождением уровней, между которыми осуществляется переход. Так, спектр ЭПР радикала CN_2 состоит из трех линий, интенсивности которых относятся друг к другу как 1:2:1, а спектр (плоского) радикала CN_3 — из четырех линий с отношением интенсивностей 1:3:3:1. Вообще говоря, при взаимодействии неспаренного электрона с n

эквивалентными ядрами атомов водорода число линий составляет $(n + 1)$, а отношение их интенсивностей определяется коэффициентами биномиального разложения степени n . На рис. 13.27 схематически изображен спектр ЭПР анион-радикала бензола.

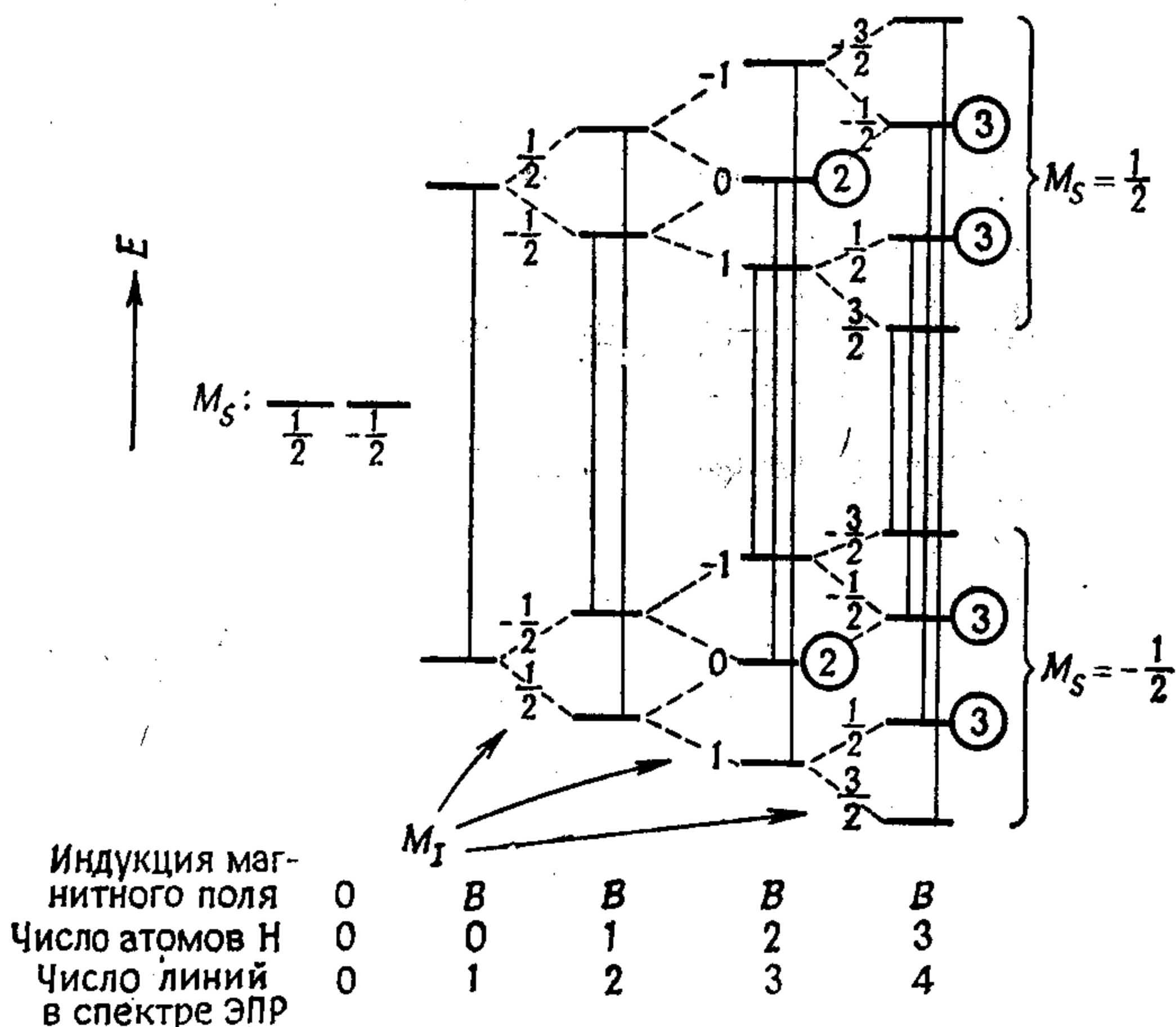


Рис. 13.26. Диаграмма энергетических уровней, возникающих при взаимодействии неспаренного электрона с последовательно увеличивающимся числом эквивалентных протонов.

Слева от уровней указано квантовое число ядерного спина (M_I), а справа (в кружках) — вырождение уровня.

Расстояние между его линиями оказывается постоянным и называется постоянной сверхтонкого расщепления (a_H) или *сверхтонкого взаимодействия* (СТВ); обычно a_H выражают в единицах «тесла».

Спектр ЭПР существенно усложняется, если в исследуемом радикале имеются протоны, находящиеся в неэквивалентных положениях. Посмотрим, что происходит в анион-радикале нафталина, где имеются 4 протона в положениях α и 4 протона в положениях β . Под влиянием взаимодействия с четырьмя α -протонами образуется пять линий (с отношением интенсивностей 1:4:6:4:1) (см. рис. 13.28, а); взаимодействие с четырьмя β -протонами расщепляет каждую из этих пяти линий на серию, состоящую также из пяти линий (с отношением интенсивностей 1:4:6:4:1, см. рис. 13.28, б). Таким образом, полный спектр

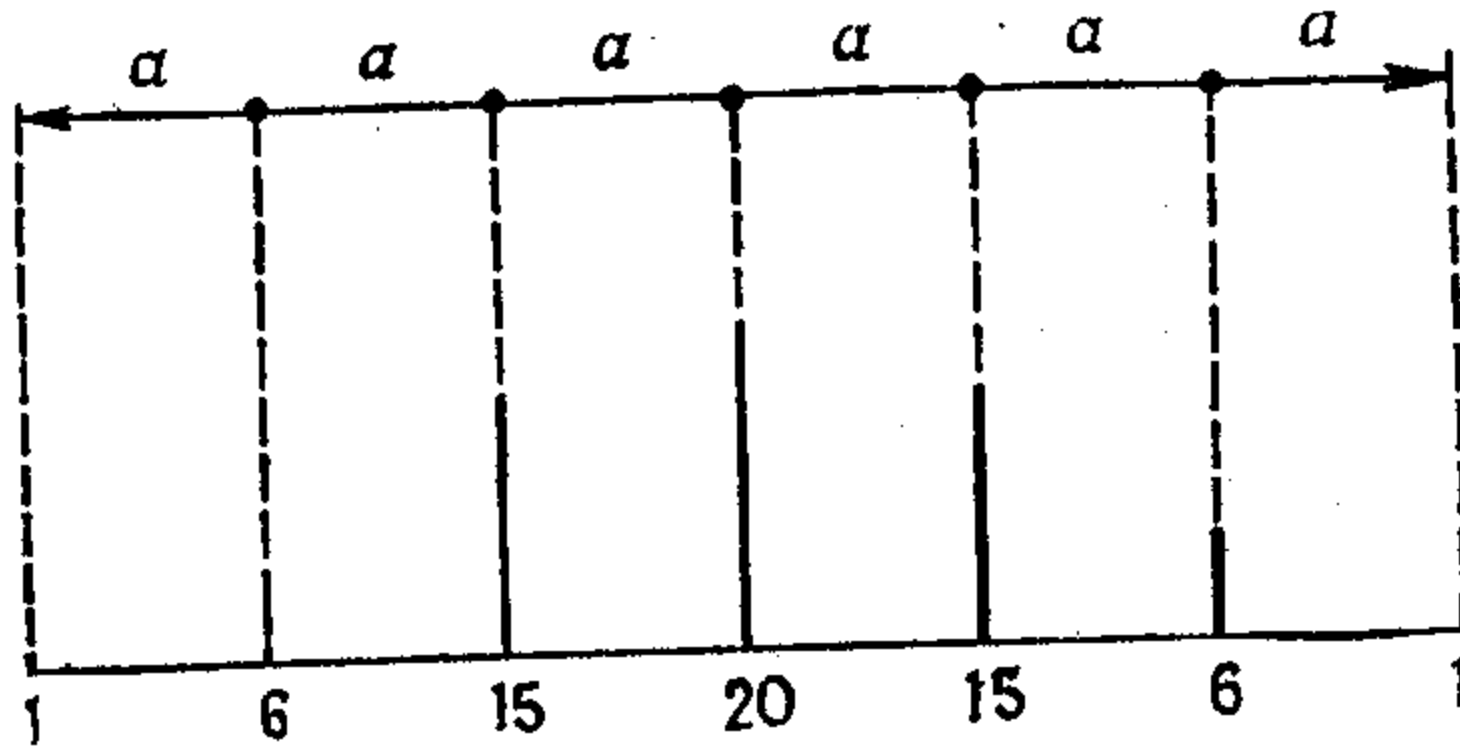


Рис. 13.27. Спектр ЭПР анион-радикала бензола.

a — постоянная сверхтонкого взаимодействия. Внизу указаны относительные интенсивности линий.

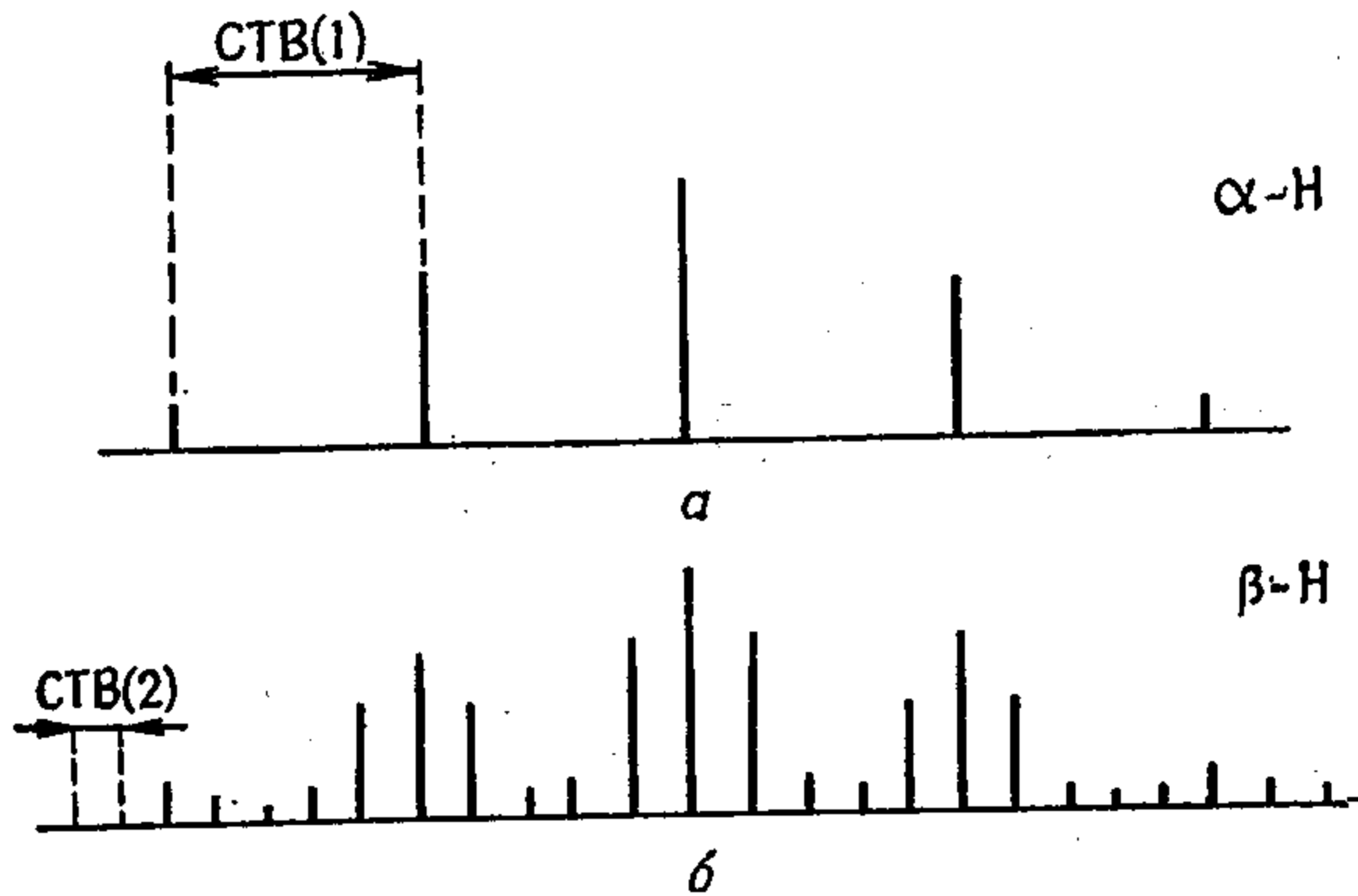


Рис. 13.28. Теоретически предсказываемый спектр ЭПР анион-радикала нафталина: расщепление под влиянием α -атома водорода (а) и расщепление под влиянием β -атома водорода (б).

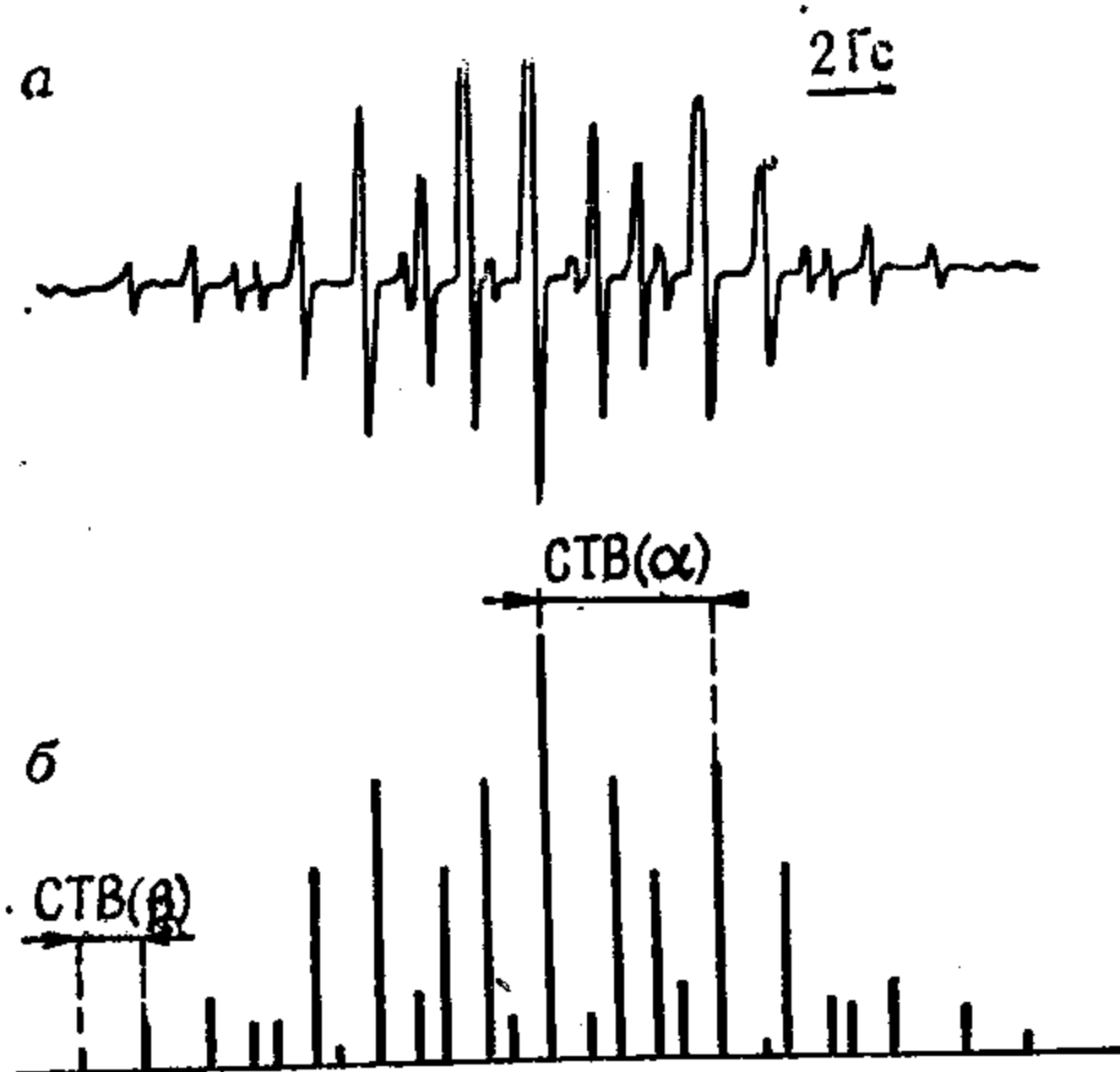


Рис. 13.29. а — экспериментально полученный спектр ЭПР анион-радикала нафталина; б — теоретически предсказываемый спектр, полученный в предположении, что постоянные СТВ равны $a_\alpha = 0,490$ мТ, $a_\beta = 0,183$ мТ.

ЭПР анион-радикала нафталина должен состоять из 25 линий. Экспериментально измеренный спектр (рис. 13.29, а) подтверждает это предположение, однако картина оказывается не настолько наглядной, как мы этого ожидали. Постоянные СТВ, обусловленные взаимодействием с α - и β -протонами, равны соответственно 0,49 и 0,183 мТ, что приводит к взаимному перекрыванию квинтетов. Поскольку наиболее сложной оказывается центральная часть спектра, его анализ начинается обычно с «крыльев». На рис. 13.29, б показан спектр, восстановленный с использованием приведенных выше значений постоянных СТВ.

Постоянная сверхтонкого взаимодействия пропорциональна спиновой плотности на протонах, вызывающих расщепление. Расширенные квантовохимические методы (РМХ, ППДП) позволяют вычислять эти плотности; при этом между теоретическими и экспериментальными значениями наблюдается хорошая корреляция. Поскольку большинство исследованных радикалов и анион-радикалов является сопряженными системами, стоит упомянуть также о возможности использования π -электронного приближения. Оказывается, что спиновая плотность на атоме

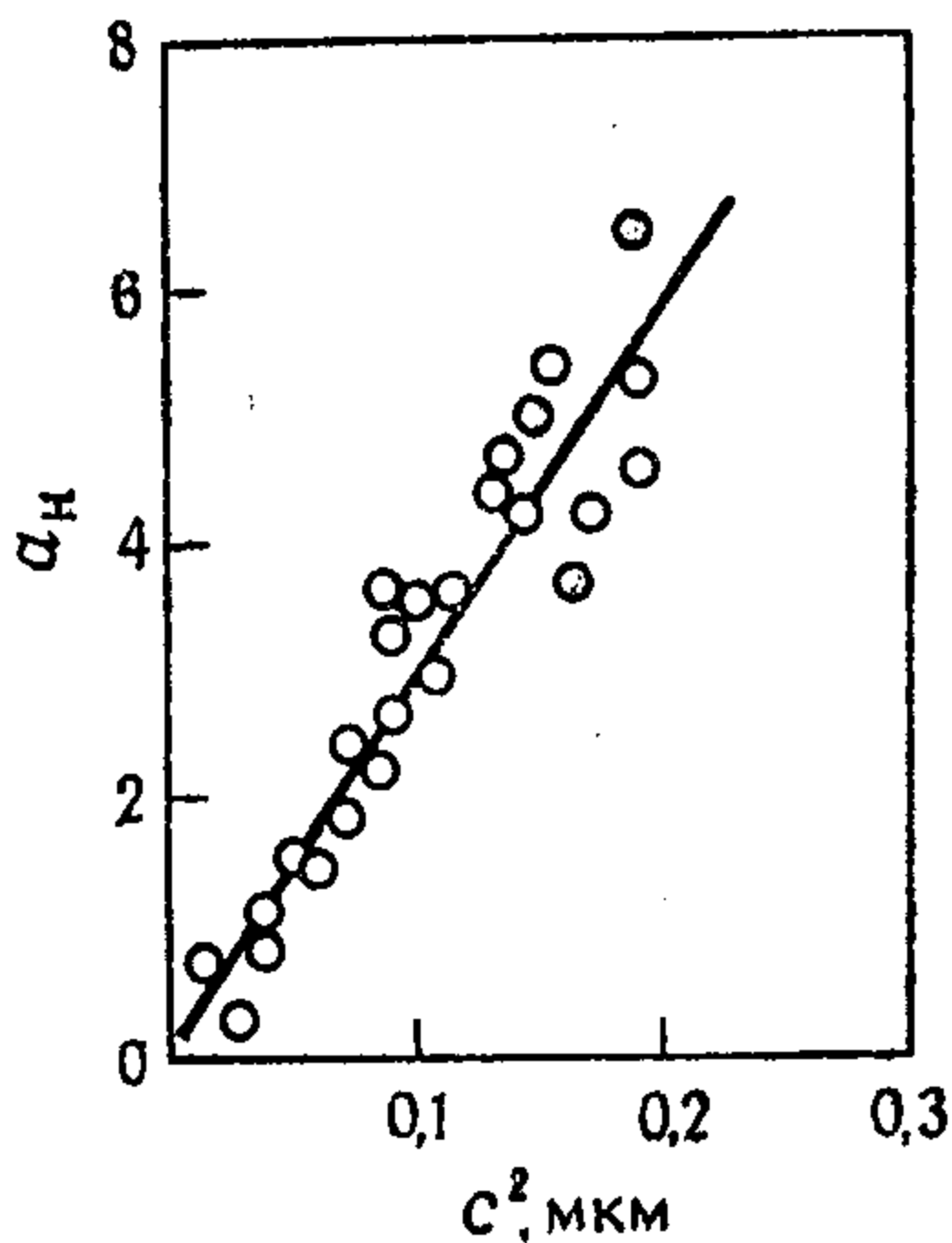
Таблица 13.4

Сопоставление теоретических данных с данными спектров ЭПР

Анион-радикал	Положение (μ)	a_{μ} , мТ	c_{μ}^2
Нафталин	1	0,495	0,181
	2	0,183	0,069
Антрацен	1	0,274	0,097
	2	0,151	0,048
	9	0,534	0,193
Тетрацен	1	0,155	0,056
	2	0,115	0,034
	5	0,425	0,147
Пирен	1	0,475	0,136
	2	0,109	0
	4	0,208	0,087
Перилен	1	0,308	0,083
	2	0,046	0,013
	3	0,353	0,108
Коронен	1	0,147	0,056
Дифенил	2	0,273	0,090
	3	0,043	0,020
	4	0,546	0,158

водорода пропорциональна электронной плотности неспаренного электрона (электрона, определяющего радикальный характер исследуемой системы) на углероде или другом атоме, к которому присоединен этот водород. В рамках метода МОХ или метода ССП Попла вычисление этой электронной плотности не составляет большого труда: она равна квадрату коэффициента разложения при соответствующем атоме в МО, на которой находится неспаренный электрон. В табл. 13.4 приведены подобные данные для ряда сопряженных анион-радикалов. Графическое пред-

Рис. 13.30. Корреляция между экспериментальными значениями постоянных СТВ в спектрах ЭПР и вычисленными по методу МОХ плотностями неспаренного π -электрона на атомах углерода, к которым присоединен соответствующий протон.



ставление таких данных основано на использовании соотношения Мак-Коннела

$$a_H = Q\rho, \quad (13.43)$$

где a_H — экспериментальное значение постоянной СТВ, ρ — спиновая плотность, аппроксимированная (как правило, удачно) величиной $c_{\mu t}^2$ ($c_{\mu t}$ — коэффициент разложения МО, найденный методом МОХ, t — однократно занятая МО радикала, а μ указывает атом), Q — постоянная, равная $\sim 2,5$ мТ (рис. 13.30). С помощью электронных плотностей, найденных в рамках метода МОХ, удалось хорошо интерпретировать несколько тысяч спектров ЭПР — это один из крупных успехов теории МО; особенно примечательна применимость в этом отношении метода МОХ. Вместе с тем положение в этой области показывает, что применение одноэлектронного приближения ограничено. Как выясняется, анализ спектра ЭПР в некоторых случаях приводит к отрицательным значениям спиновой плотности в отдельных положениях (в основном в тех, для которых коэффициент разложения МО, найденный методом МОХ или ССП, мал или равен нулю). Поскольку наименьшим значением квадрата

коэффициента разложения МО может быть только нуль, очевидно, в таких случаях простые методы приводят к качественно неверным результатам. Если же вычислять спиновые плотности по методу конфигурационного взаимодействия, получаются правильные результаты. Мак-Лечлан вывел выражение, которое позволяет передавать даже отрицательные спиновые плотности через величины, найденные методом МОХ:

$$\rho_{\mu} = c_{\mu m}^2 + \lambda \sum_{\nu} c_{\nu m}^2 \Pi_{\mu\nu}, \quad (13.44)$$

где $c_{\mu m}$ ($c_{\nu m}$) — найденные методом МОХ коэффициенты разложения для занятой неспаренным электроном МО, соответствующие атомам μ (ν), $\Pi_{\mu\nu}$ — поляризуемость атом — атом, а λ — теоретический параметр. Это выражение часто успешно используется.

13.2.6. Чисто вращательные спектры

Переходы этого типа происходят в дальней инфракрасной и микроволновой областях спектра. Вращательные спектры пока что не приобрели большого значения в исследованиях химической связи, однако они успешно используются для определения геометрии малых молекул. Анализ вращательных спектров позволяет определять моменты инерции молекулы, т. е. величины, определяемые массами и взаимным расположением атомов, образующих молекулу. Здесь мы ограничимся простейшим случаем — двухатомными молекулами. В предположении, что такая молекула ведет себя как жесткий ротатор, можно использовать уже известные нам волновые функции и соответствующие им значения энергии, характеризующие вращательные состояния (см. разд. 3.3.4).

Если осуществляется переход из состояния с квантовым числом J'' в состояние с квантовым числом J' (величины, соответствующие энергетически менее выгодным состояниям, обозначаются двумя штрихами, а соответствующие энергетически более выгодным состояниям — одним штрихом), то его энергия равна

$$\Delta E = E' - E'' = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]. \quad (13.45)$$

Чтобы этот переход был разрешенным, ему должно соответствовать ненулевое значение переходного момента (см. разд. 6.5)

$$P_{J'' \rightarrow J'} = e \int Y_{J'' m}^*(\Theta, \Phi) \sum_{\mu} r_{\mu} Y_{J' m}(\Theta, \Phi) d\tau, \quad (13.46)$$

где функция Y_{lm} представляет собой сферическую гармонику, а $\sum_{\mu} r_{\mu}$ — оператор дипольного момента. Вычисление интеграла (13.46) приводит к очень простому правилу отбора для вращательных переходов: разрешенными оказываются лишь те из них, при которых вращательное квантовое число изменяется на 1, т. е.

$$J' - J'' = \pm 1. \quad (13.47)$$

Таким образом, число J'' можно выразить через J' , поэтому

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(J'' + 1). \quad (13.48)$$

Разделив равенство (13.48) на hc , перейдем к волновым числам

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} 2(J'' + 1) = 2B(J'' + 1). \quad (13.49)$$

Величина B является характеристической постоянной молекулы и называется *вращательной постоянной*. Согласно равенству (13.49), вращательный спектр двухатомной молекулы состоит из серии эквидистантных линий, отстоящих друг от друга на расстояние $2B$. Эту величину можно получить непосредственно из спектра и использовать для вычисления момента инерции молекулы:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B}, \quad (13.50)$$

после чего нетрудно определить длину связи двухатомной молекулы:

$$a = \sqrt{\frac{I}{\mu}}, \quad (13.51)$$

где μ — приведенная масса молекулы.

Однако анализ вращательных спектров показывает, что линии оказываются не строго эквидистантными — на самом деле расстояние между ними постепенно уменьшается при возрастании значений J . Более подробная теория вращательных спектров двухатомных молекул, основанная на рассмотрении нежесткого ротатора, приводит к гораздо лучшему согласию с экспериментальными данными.

13.2.7. Колебательная спектроскопия

Начнем опять с рассмотрения двухатомной молекулы и предположим, что ее колебания можно описать в приближении гармонического осциллятора. Это позволит нам воспользоваться уже известными решениями уравнения Шрёдингера (волновыми

функциями и соответствующими им энергиями) для гармонического осциллятора (см. разд. 3.3.3).

Прежде всего выпишем выражение для энергетических уровней гармонического осциллятора [см. (3.74)]:

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \left(\sqrt{\frac{k}{m}} \right) \left(n + \frac{1}{2} \right) = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

из которого следует, что энергия колеблющейся молекулы может принимать значения $1/2 h\nu$, $3/2 h\nu$, $5/2 h\nu$ и т. д. Вычислением переходного момента мы займемся несколько позже. Сейчас отметим лишь то, что (подобно тому, как это имело место во вращательном спектре) в колебательном спектре разрешены переходы только между состояниями, квантовые числа которых отличаются на 1:

$$n_1 - n_2 = \Delta n = \pm 1. \quad (13.52)$$

Это показывает, что расстояние между уровнями энергии, для которых разрешен переход, во всех случаях одинаково, а поэтому в рамках использованного приближения в колебательном спектре двухатомной молекулы следует ожидать появления только одной линии.

Переходный момент вычисляется при помощи общепринятого выражения. В процессе колебаний происходит изменение дипольного момента гетероядерной двухатомной молекулы. Разлагая выражение для дипольного момента в ряд Тейлора и пренебрегая в нем членами, включающими производные высших порядков, получим

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 q, \quad (13.53)$$

где μ_0 — постоянная составляющая дипольного момента, а q — координата, вдоль которой происходит колебание. Для перехода между состояниями i и j имеем

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow j} &= \int \Psi_i^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 q \right] \Psi_j dq = \\ &= \int \Psi_i^* \mu_0 \Psi_j dq + \int \Psi_i^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 q \Psi_j dq. \end{aligned} \quad (13.54)$$

Поскольку μ_0 — постоянная величина, а Ψ_i и Ψ_j — ортогональные функции, необходимым условием осуществления перехода является изменение дипольного момента в процессе колебания.

Если бы колебания реальных молекул были гармоническими, каждому типу колебаний соответствовала бы всего одна спектральная полоса. Однако помимо этих фундаментальных полос в спектре обнаруживаются дополнительные полосы (по одной-

двум для каждого типа колебаний) с меньшими интенсивностями и при бóльших значениях волнового числа. Эти переходы называют *высшими гармониками*; они наблюдаются при волновых числах, отвечающих переходам в состояния с более высоким изменением колебательного квантового числа (обычно на 2 или 3). Для понимания их природы следует принять во внимание ангармоничность колебаний, т. е. учесть высшие члены разложения в ряд Тейлора выражения для потенциальной энергии V , входящего в гамильтониан осциллятора:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \\ + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \text{Члены высших порядков.} \quad (13.55)$$

Здесь нулевой индекс означает, что соответствующее выражение относится к равновесному состоянию молекулы, которому отвечает минимальная энергия; q_i — i -я обобщенная координата, а V_0 — потенциальная энергия равновесного состояния молекулы, которая является условным нулем нашей энергетической шкалы. Первая производная потенциальной энергии в точке минимума равна нулю. Вторые производные представляют собой так называемые силовые постоянные ($i = j$) и константы взаимодействия колебаний ($i \neq j$). Используя для частных производных (являющихся постоянными величинами) обозначения b_{ij} , b_{ijk} , принятые в литературе, получим выражение

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} b_{ijk} q_i q_j q_k + \text{Члены высших порядков.} \quad (13.56)$$

Для двухатомных молекул это выражение упрощается:

$$V = \frac{1}{2} k_1 q^2 = \frac{1}{6} k_2 q^3 + \text{Члены высших порядков.} \quad (13.57)$$

Нетрудно видеть, что в предельном случае выражение (13.57) сводится к полученному нами ранее в предположении о применимости к колебаниям молекул закона Гука (см. разд. 3.2.2). Решения уравнения Шрёдингера для осциллятора при использовании для его потенциальной энергии выражения (13.57) приводят к собственным функциям, подстановка которых в выражение для переходного момента дает более сложные правила отбора для колебательных переходов. Разрешенными оказываются переходы, при которых изменение колебательного квантового числа равно не только ± 1 .

В этом случае выражение для собственных значений приобретает вид

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h c \omega_r - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h c \omega_r X + \text{Члены высших порядков.} \quad (13.58)$$

где X — постоянная аангармоничности, а ω_r — равновесная частота двухатомной молекулы. Это выражение позволяет вычислять частоты фундаментальных и высших гармонических колебаний двухатомных молекул.

Для молекул, состоящих из N атомов, картина оказывается гораздо более сложной. Мы ограничимся здесь общим описанием подхода, применяемого при вычислении фундаментальных колебаний. Определение частот колебаний представляет интерес прежде всего в связи с интерпретацией инфракрасных спектров, а также для использования в статистической термодинамике. В выражения для констант равновесий и скоростей наряду с другими величинами входит функция распределения по колебательным состояниям. Из $3N$ степеней свободы N -атомной молекулы 3 приходятся на поступательное движение и еще 3 (2 в случае линейных молекул) на вращательное движение молекулы. Остальные $3N - 6$ (для линейных молекул $3N - 5$) степеней свободы соответствуют колебаниям. Если колебания атомов отвечают гармоническому движению, все они колеблются с одинаковой частотой и в фазе (все атомы одновременно проходят через положения равновесия), то мы имеем дело с так называемыми *нормальными колебаниями*. Для расчета таких колебаний необходимо знать межатомные силы (описываемые силовыми постоянными) и конфигурацию молекулы (валентные углы и длины связей). Волновое число колебания (называемое в этой области спектроскопии фундаментальной частотой) вычисляется из величины λ :

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2. \quad (13.59)$$

Величины λ находят путем решения векового (секулярного) уравнения

$$\begin{vmatrix} \sum G_{11}F_{11} - \lambda, & \sum G_{1j}F_{j2}, & \dots, & \sum G_{1k}F_{kn} \\ \sum G_{21}F_{11}, & \sum G_{2j}F_{j2} - \lambda, & \dots, & \sum G_{2k}F_{kn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum G_{n1}F_{11}, & \sum G_{nj}F_{j2}, & \dots, & \sum G_{nk}F_{kn} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (13.60)$$

Здесь суммирование проводится по внутренним индексам; F_{ij} и G_{ij} — элементы матриц потенциальной и кинетической

энергии (F и G), определяемых следующим образом:

$$F = UfU^T, \quad (13.61)$$

$$G = UgU^T, \quad (13.62)$$

где U — матрица коэффициентов перехода к нормальным координатам, U^T — транспонированная матрица, f — матрица силовых постоянных и g — матрица, элементы которой включают кинетическую энергию (массы атомов и конфигурацию молекулы).

Для вычисления нормальных координат необходимо знать внутренние координаты молекулы r_k (они подразделяются на четыре типа и связаны с изменением длин связей, деформацией валентных углов и торсионных углов). Нормальные координаты S_i являются линейными комбинациями внутренних координат вида

$$S_i = \sum_k U_{ik} r_k, \quad (13.63)$$

где U_{ik} — численный коэффициент. Матрица U является унитарной (см. разд. 4.5). При численном решении уравнения (13.60) вычисление элементов матриц F и G не составляет особого труда. Диагональные элементы f_{ii} матрицы f представляют собой обычные силовые постоянные отдельных связей в исследуемой молекуле, а недиагональные элементы f_{ij} — постоянные взаимодействия.

Спектроскопия в инфракрасной области является колебательно-вращательной спектроскопией. Для экспериментальной химии значение ИК-спектроскопии чрезвычайно велико, а до появления спектроскопии ЯМР это был единственный универсальный и эффективный метод исследования строения вещества. Хотя изучаемые колебательные состояния обусловлены свойствами молекулы как единого целого, отдельные функциональные группы обладают *характеристическими частотами*, часто не слишком зависящими от строения остальной части молекулы. На этом, по существу, основано использование ИК-спектроскопии для исследования состава молекул. Этой области в литературе уделяется огромное внимание.

13.2.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (спектроскопия КР)

Условием того, чтобы определенное колебание было активно в спектре комбинационного рассеяния (спектре КР), является изменение индуцируемого дипольного момента при возбуждении. Это в свою очередь обусловлено изменением поляризуемости молекулы.

Индукцируемый дипольный момент μ пропорционален напряженности электрического поля и коллинеарен ее вектору E :

$$\mu = \alpha E. \quad (13.64)$$

Коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью. Однако выражение (13.64) справедливо лишь для сфери-

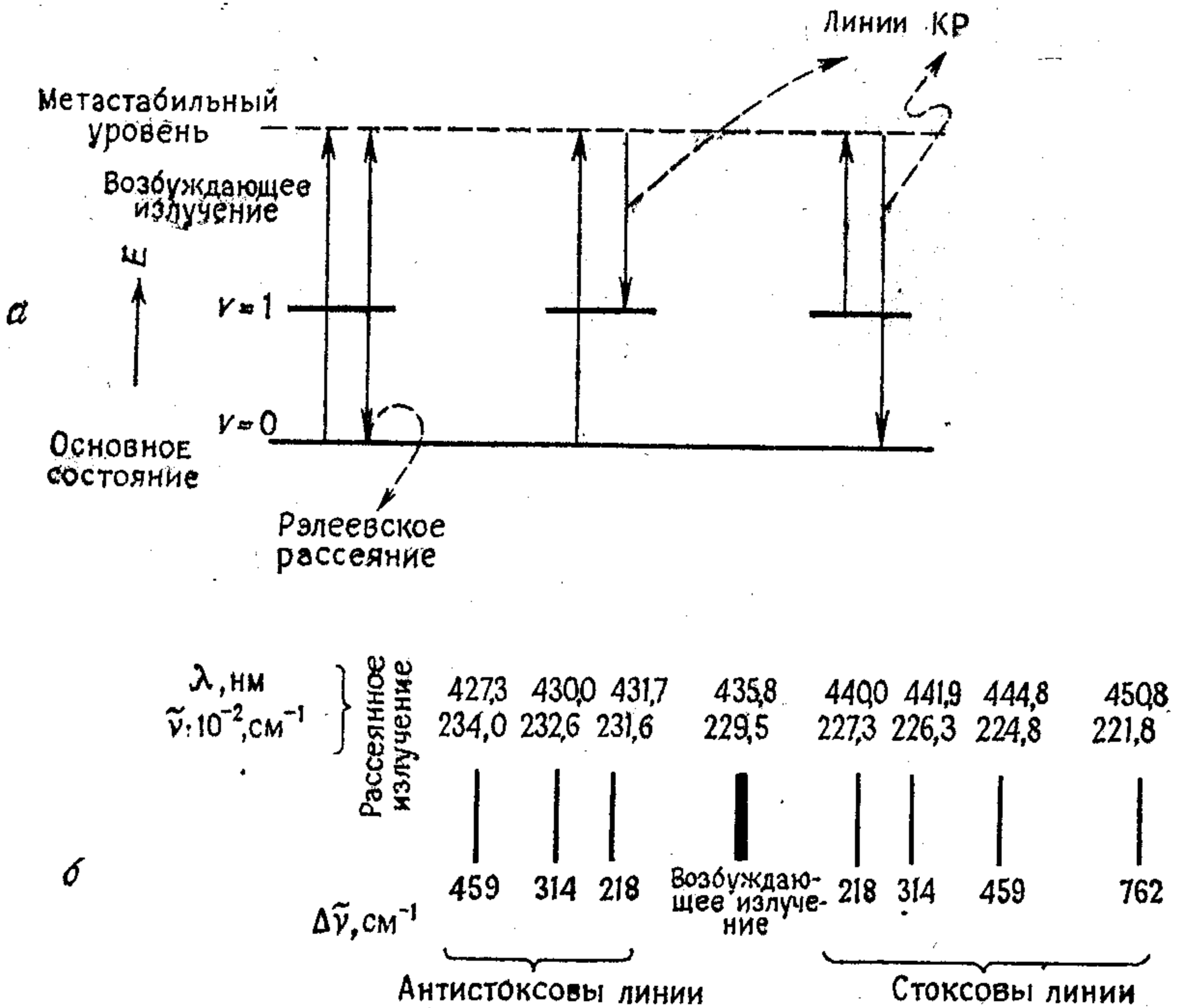


Рис. 13.31. *a* — возникновение рэлеевского рассеяния и линий КР; *б* — спектр КР.

чески-симметричных систем, например атомов. Векторное равенство (13.64) можно записать в виде отдельных равенств для соответствующих составляющих:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha E_x, \\ \mu_y &= \alpha E_y, \\ \mu_z &= \alpha E_z. \end{aligned} \quad (13.65)$$

Если молекула, находящаяся в основном колебательном состоянии, приобретет такой квант энергии, который переведет ее в состояние, не стабильное при комнатной температуре, возвра-

щение молекулы в исходное состояние сопряжено с рэлеевским рассеянием; энергия рассеянных таким образом фотонов совпадает с энергией поглощенных фотонов. Однако возбужденная молекула может перейти в одно из высших (возбужденных) колебательных состояний. На рис. 13.31, а показан переход в колебательное состояние с квантовым числом $\nu = 1$, а также случай, когда молекула возбуждается с этого колебательного состояния в метастабильное состояние, а из него переходит в основное колебательное состояние. Очевидно, в первом случае энергия рассеянного фотона меньше, а во втором случае больше, чем энергия возбуждающего излучения, причем как раз на величину разности энергии основного и первого возбужденного (вообще говоря, высшего) колебательного состояний.

В спектроскопии КР для возбуждения часто используется излучение линии ртутной лампы с энергией, отвечающей волновому числу $22\,945\text{ см}^{-1}$; в рассеянном излучении, т. е. в спектре КР, обнаруживаются линии с меньшими и большими волновыми числами, которые называют стоксовыми и антистоксовыми линиями соответственно; разности энергий между отдельными стоксовыми или антистоксовыми линиями (для тех и других эти разности принимают одинаковые значения) определяют колебательный спектр исследуемой молекулы (см. рис. 13.31, б). Поскольку при комнатной температуре колебательное состояние с $\nu = 1$ бывает мало заселено, интенсивность (см. ниже) стоксовых линий, как правило, выше интенсивности антистоксовых линий. Для сферически-несимметричных молекул поляризуемость зависит от направления. В этом общем случае составляющие индуцированного дипольного момента определяются выражениями

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z.\end{aligned}\tag{13.66}$$

Полная поляризуемость является функцией всех коэффициентов и представляет собой матрицу

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix},\tag{13.67}$$

которая симметрична ($\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$ и т. д.). Матрица, при помощи которой устанавливается линейное соотношение между двумя векторами, называется *тензором*.

Интенсивность комбинационного рассеяния и правила отбора для происходящих при этом переходов определяются матричными элементами типа

$$\int (\Psi_1^v)^* \alpha_{ij} \Psi_2^v d\tau, \quad (13.68)$$

где Ψ_n^v — колебательная волновая функция n -го состояния. Интенсивности комбинационных переходов A пропорциональны квадратам матричных элементов поляризуемости

$$A \sim \left| \int (\Psi_1^v)^* \alpha_{ij} \Psi_2^v d\tau \right|^2. \quad (13.69)$$

В заключение следует отметить, что наряду с колебательной существует вращательная спектроскопия КР.

13.3. Возбуждение многоэлектронных уровней

13.3.1. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях

Расстояние между энергетическими уровнями основного и первого возбужденного электронного состояний молекул обычно на 0,5—2 порядка больше расстояния между колебательными уровнями. Подавляющее большинство молекул, электронными спектрами которых мы будем заниматься, имеют синглетное основное состояние. Поглощение молекулой кванта энергии, равного расстоянию между уровнями основного и возбужденного состояний, можно интерпретировать в рамках одноэлектронного приближения как переход электрона с одной из МО, занятых в основном состоянии, на одну из незанятых МО. Электронное возбуждение с минимальной энергией схематически изображено на рис. 13.32, где помимо орбитального одноэлектронного представления электронных переходов показано представление возбуждений как переходов между термами основного и возбужденного состояний. На этой схеме энергетические уровни соответствуют энергиям n -электронных функций отдельных состояний. Связь между орбитальным представлением состояний и их представлением при помощи термов указана пунктирными линиями.

Подход, основанный на орбитальном представлении, применим к веществам с разнообразной структурой и в рамках теории ССП позволяет вывести выражения для энергий переходов системы из основного в различные возбужденные состояния. Сначала мы рассмотрим решение этой проблемы, а затем — физико-химические аспекты электронной спектроскопии и ее применение к различным соединениям.

Энергии возбуждения переходов электрона с i -й МО на a -ю МО, согласно рис. 13.32, можно записать следующим образом:

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = {}^1E_{i \rightarrow a} - E_0, \quad (13.70)$$

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = {}^3E_{i \rightarrow a} - E_0. \quad (13.71)$$

При описании состояний с помощью термов эти энергии записываются так:

$${}^1\Delta E = {}^1E_1 - {}^1E_0, \quad (13.72)$$

$${}^3\Delta E = {}^3E_1 - {}^1E_0. \quad (13.73)$$

Используя орбитальное описание, выражения (13.70) и (13.71) можно вычислить либо в рамках теории ССП (методами Рутана

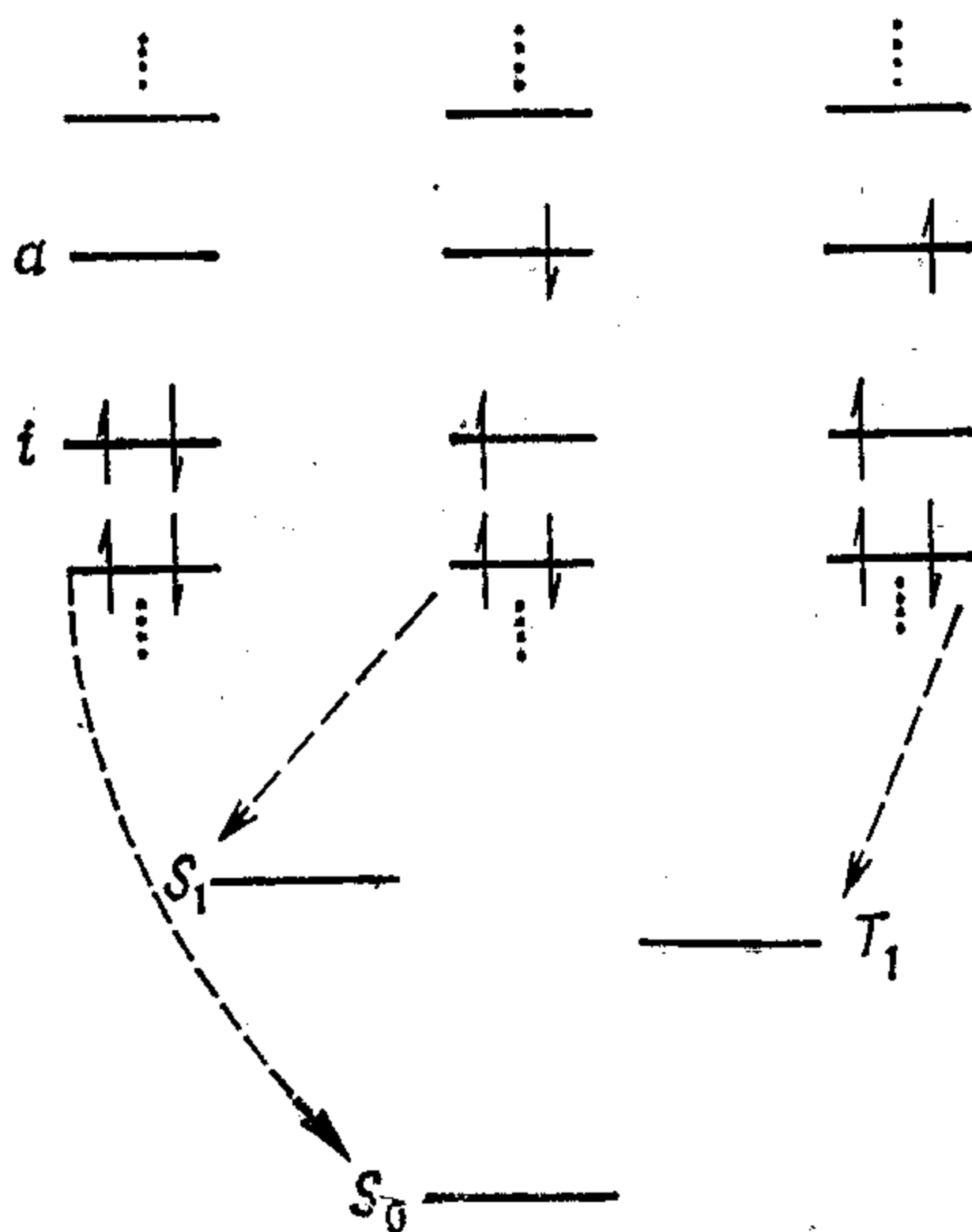


Рис. 13.32. Схематическое изображение электронных переходов с минимальными энергиями.

или Попла), либо в рамках простого метода МО. Например, при использовании приближения ССП, следует рассчитать энергии, соответствующие слейтеровскому детерминанту основного состояния 1E_0 и детерминанту (или линейной комбинации двух детерминантов) возбужденного состояния (1E_1 или 3E_1), а затем определить разность полученных двух значений. Выражение для энергии системы с замкнутой электронной оболочкой уже было выведено выше (см. разд. 5.5):

$${}^1E_0 = 2 \sum_i H_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}),$$

где J_{ij} — кулоновский, а K_{ij} — обменный интегралы.

Рассматривая конфигурацию возбужденного состояния, следует учесть возможность всех переходов электрона, после

которых он описывается спиновой функцией α и β (рис. 13.33). Соответствующие детерминанты имеют вид

$$\Delta_A = |\varphi_1, \bar{\varphi}_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_{n/2}, \bar{\varphi}_{n/2}, \bar{\varphi}_a|, \quad (13.74)$$

$$\Delta_B = |\varphi_1, \bar{\varphi}_1, \dots, \bar{\varphi}_i, \dots, \varphi_{n/2}, \bar{\varphi}_{n/2}, \varphi_a|, \quad (13.75)$$

$$\Delta_C = |\varphi_1, \bar{\varphi}_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_{n/2}, \bar{\varphi}_{n/2}, \varphi_a|, \quad (13.76)$$

$$\Delta_D = |\varphi_1, \bar{\varphi}_1, \dots, \bar{\varphi}_i, \dots, \varphi_{n/2}, \bar{\varphi}_{n/2}, \bar{\varphi}_a|. \quad (13.77)$$

На орбиталях, не отмеченных черточкой, электрон находится в спиновом состоянии α , а на орбиталях с черточкой — в спиновом состоянии β .

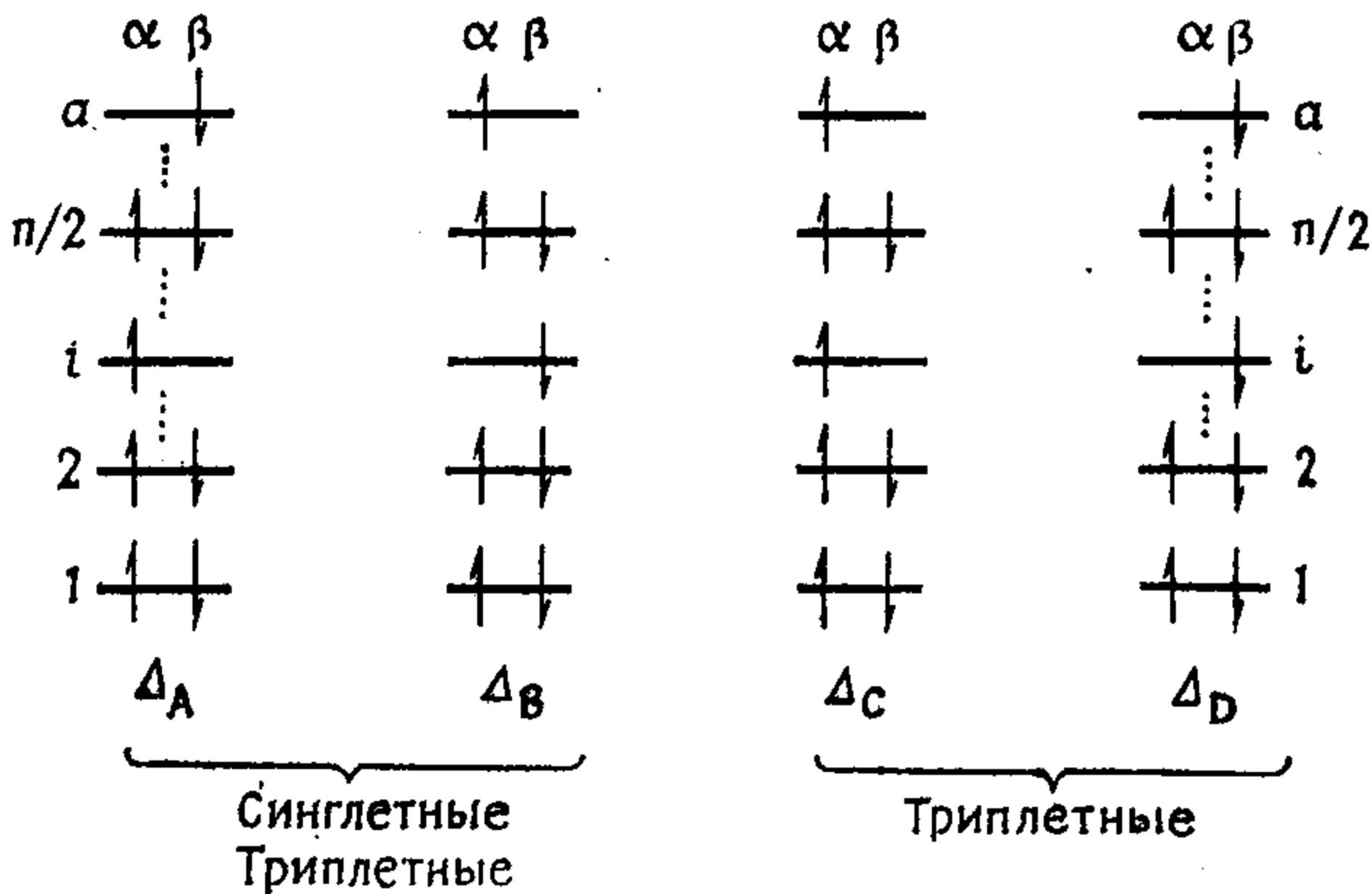


Рис. 13.33. Схематическое изображение синглетных и триплетных конфигураций.

Рассматривая свойства детерминантов (13.74) — (13.77), нетрудно убедиться в том, что им соответствуют следующие собственные значения оператора \mathcal{S}_z : 0, 0, 1, —1. Построим из пары функций (13.74) и (13.75) (Δ_A и Δ_B), как обычно в подобных случаях, линейные комбинации (см. разд. 6.7):

$$\Delta^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_A - \Delta_B), \quad (13.78)$$

$$\Delta^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_A + \Delta_B), \quad (13.79)$$

где $1/\sqrt{2}$ — нормировочный множитель.

Волновая функция Δ^- соответствует синглетному состоянию, а функции Δ^+ , Δ_C , Δ_D — триплетному состоянию, как это пока-

зывают собственные значения оператора \mathcal{P}^2 :

$$\mathcal{P}^2 \Delta^- = 0, \quad \mathcal{P}^2 \Delta_C = \frac{2h^2}{4\pi^2} \Delta_C,$$

$$\mathcal{P}^2 \Delta^+ = \frac{2h^2}{4\pi^2} \Delta^+, \quad \mathcal{P}^2 \Delta_D = \frac{2h^2}{4\pi^2} \Delta_D.$$

Таким образом, волновая функция синглетного возбужденного состояния, возникающего при переходе $i \rightarrow a$, описывается двумя детерминантами; то же можно сказать об одной из трех волновых функций триплетного состояния, а двум остальным функциям этого состояния соответствует по одному детерминанту:

$${}^1\Psi_{i \rightarrow a} = (\Delta_A - \Delta_B) / \sqrt{2}, \quad (13.80)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow a} = (\Delta_A + \Delta_B) / \sqrt{2}, \quad (13.81)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow a} = \Delta_C, \quad (13.82)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow a} = \Delta_D. \quad (13.83)$$

О вычислении энергии состояния, описываемого при помощи одного слейтеровского детерминанта, уже упоминалось в разд. 5.4; энергия триплетных состояний вычисляется аналогичным образом и, как правило, оказывается ниже энергии синглетного состояния. Для ${}^1\Delta E_{i \rightarrow a}$ имеем

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = \frac{1}{2} \int (\Delta_A - \Delta_B) \mathcal{H} (\Delta_A - \Delta_B) d\tau - \int \Delta_0 \mathcal{H} \Delta_0 d\tau, \quad (13.84)$$

где Δ_0 — слейтеровский детерминант основного состояния. Для энергии состояния, описываемого линейной комбинацией слейтеровских детерминантов, получаем выражение

$$\begin{aligned} {}^1E_{i \rightarrow a} = & 2 \sum_{j \neq i} H_j + \sum_j \sum_{k \neq i} (2J_{jk} - K_{jk}) + H_i + \\ & + \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij}) + H_a + \sum_{j \neq a} (2J_{ja} - K_{ja}) + J_{ia} + K_{ia}. \end{aligned} \quad (13.85)$$

Теперь согласно равенству (13.84), из (13.85) следует вычесть выражение для E_0 [см. (5.60)]. Для упрощения прибавим (и вычтем) к выражению (13.85) члены, позволяющие провести суммирование подряд по всем индексам. В результате получим

$$\begin{aligned} {}^1E_{i \rightarrow a} = & 2 \sum_j H_j + \sum_j \sum_k (2J_{jk} - K_{jk}) - H_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + \\ & + H_a + \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) - (J_{ia} - K_{ia}) + K_{ia}. \end{aligned} \quad (13.86)$$

Аналогично определяется энергия триплетного возбужденного состояния. Это позволяет записать энергии синглет-синглетных (S—S) и синглет-триплетных (S—T) переходов в рамках

приближения ССП следующим образом:

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia}, \quad (13.87)$$

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia}, \quad (13.88)$$

где ε_a (или ε_i) — орбитальные энергии a -й (или i -й) МО; J_{ij} и K_{ij} — обычные кулоновские и обменные интегралы.

Поскольку K_{ij} — положительная величина, переходу $S \rightarrow S$, согласно правилу Гунда, отвечает большая энергия, чем переходу $S \rightarrow T$; в предельном случае ($K_{ij} = 0$) энергия обоих пере-

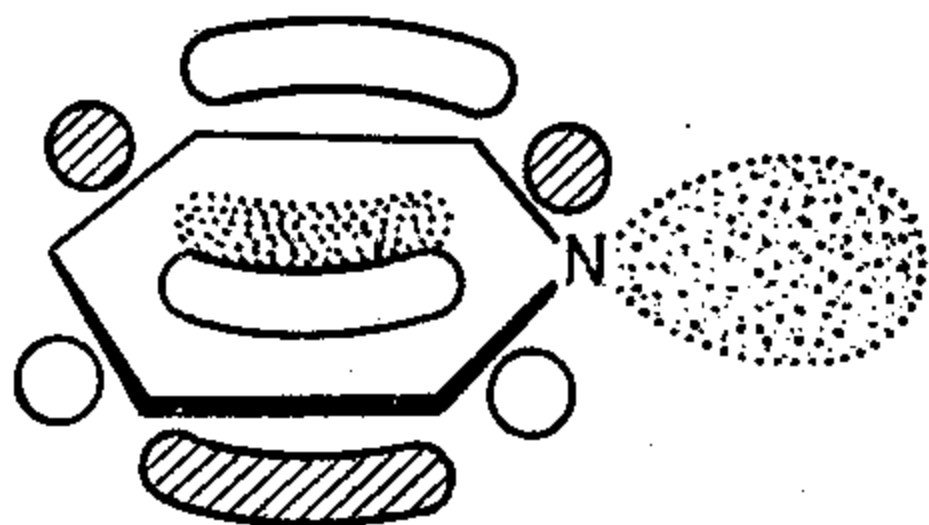


Рис. 13.34. Пример перехода с небольшим значением обменного интеграла K (интеграл $K_{\pi\pi^*}$ в пиридине).

ходов была бы одинаковой. Величина расщепления $S \rightarrow T$ определяется разностью выражений (13.87) и (13.88)

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} - {}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = 2K_{ia}. \quad (13.89)$$

Вспомнив, как был определен интеграл K_{ij} , легче понять условие, которое должно быть выполнено, чтобы это расщепление было велико или, наоборот, мало:

$$K_{ia} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_a(1) \varphi(1, 2) \varphi_i^*(2) \varphi_a(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Очевидно, чем больше пространство, в которое одновременно достаточно сильно проникают орбитали φ_i и φ_a , тем больше значение K_{ia} и тем сильнее расщепление. Обратный случай хорошо иллюстрирует такой пример из молекулярной спектроскопии: для переходов $n \rightarrow \pi^*$ (см. ниже) соответствующий интеграл имеет очень небольшое значение, поскольку несвязывающая атомная орбиталь и разрыхляющая молекулярная π -орбиталь часто находятся в разных частях пространства (см. рис. 13.34). Экспериментально установлено, что расщепление $S \rightarrow T$ для $n \rightarrow \pi^*$ -переходов очень мало.

Из равенств (13.87) и (13.88) нетрудно найти выражения для энергий возбуждения в рамках полуэмпирических методов МО, для этого из них следует лишь исключить члены, отвечающие отталкиванию электронов, т. е. интегралы J_{ia} и K_{ia} . Таким образом, получаются выражения, которые мы уже привели выше; при этом сразу же обнаруживается, что пренебрежение межэлектронным отталкиванием делает неразличимыми синглетные и триплетные переходы:

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = {}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = E_a - E_i, \quad (13.90)$$

где E_a и E_i — вычисленные в рамках методов МОХ или РМХ орбитальные энергии, между которыми осуществляется одно-электронный переход. При использовании метода МОХ с учетом выражения для орбитальных энергий ($E_j = \alpha + k_j\beta$) можно записать далее:

$${}^1\Delta_{i \rightarrow a} = {}^3\Delta_{i \rightarrow a} = (k_a - k_i)\beta. \quad (13.91)$$

Равенство вычисленных энергий переходов $S \rightarrow S$ и $S \rightarrow T$ является принципиальным недостатком теорий, в которых явно не учитывается отталкивание между электронами.

Классификация переходов. В ближней УФ-области (200—400 нм) и видимой области (400—800 нм) значительное поглощение наблюдается главным образом у двух классов соединений. Ими являются сопряженные (в основном органические) соединения и комплексные соединения, в которых в качестве центрального атома выступает ион переходного элемента. В соединениях первого типа поглощение света обусловлено, как правило, переходами между связывающими (π) и разрыхляющими (π^*) МО, а также переходами между несвязывающими АО (которые имеются, например, у атома азота в пиридине) и π^* -орбиталями. Такие переходы принято называть соответственно $\pi \rightarrow \pi^*$ - (или $N \rightarrow V$) и $n \rightarrow \pi^*$ - (или $N \rightarrow Q$)-переходами (см. рис. 13.35, а). Переходы двух указанных типов можно различить экспериментально, например путем изучения влияния относительной диэлектрической проницаемости растворителя на положение полос поглощения. В то время как возрастание относительной диэлектрической проницаемости (например, при переходе от гексана к воде) вызывает сравнительно большой сдвиг в сторону меньших длин волн (гипсохромный сдвиг от 20 до 40 нм) $n \rightarrow \pi^*$ -полос, для $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос обнаруживается небольшой сдвиг в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг, от 3 до 10 нм). Кроме того, интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -полос оказывается меньшей [$\epsilon \approx 10 \div 1000$ л/(моль·см)], чем интенсивность $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос [$\epsilon \approx 500 \div 100\,000$ л/(моль·см)].

При взаимодействии вещества с низким потенциалом ионизации (например, антрацена) с веществом с большим сродством к электрону (например, хлоранилом) часто возникает межмолекулярное возбуждение, которое обнаруживается по полосе поглощения в относительно длинноволновой области, где ни одно из исходных веществ не имеет полос поглощения: в этом случае говорят о полосе (межмолекулярного) «переноса заряда» (см. рис. 13.35, б). Такие полосы обычно сравнительно мало интенсивны [$\epsilon \approx 100$ л/(моль·см)], имеют пологую форму и лишены колебательной структуры.

Окраска комплексных ионов переходных элементов (например, Fe^{2+} , Co^{3+}) с различными лигандами (например, H_2O ,

$d-d$ обусловлена переходами между не полностью занятыми d -орбиталями центрального иона, вырождение которых снимается за счет взаимодействия с лигандами. Такие $d-d$ -переходы обычно имеют низкую интенсивность (см. рис. 13.35, в).

Чтобы теоретически определить, является ли рассматриваемый

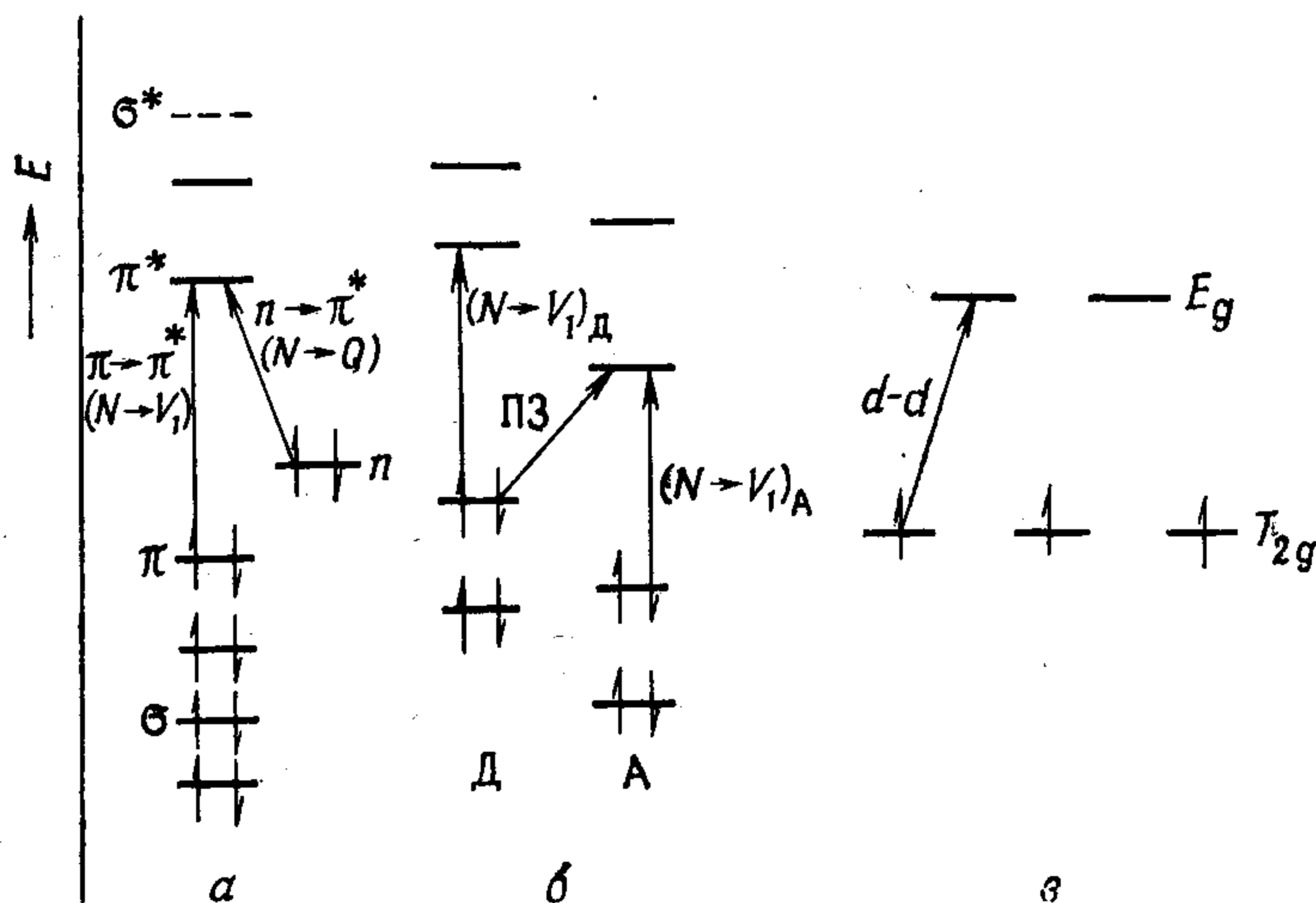


Рис. 13.35. а — изображение $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ - переходов в сопряженном соединении; б — межмолекулярное возбуждение: переход электрона с ВЗМО донора (Д) на НВМО акцептора (А) с возникновением полосы переноса заряда (ПЗ); в — переход электрона с T_{2g} -орбитали атома переходного элемента на E_g -орбиталь. Расщепление вырожденных d -уровней вызвано влиянием поля лигандов с октаэдрической симметрией; соответствующий переход обозначен $d-d$.

мый переход разрешенным, необходимо установить величину соответствующего переходного момента (см. разд. 6.5):

$$Q_{i \rightarrow j} = \int \Psi_{i \rightarrow j}^* \left(\sum_{\mu} z_{\mu} \right) \Psi_0 d\tau, \quad (13.92)$$

где $\Psi_{i \rightarrow j}$ и Ψ_0 — волновые функции возбужденного и основного состояний соответственно, $\sum_{\mu} z_{\mu}$ — оператор дипольного момента для единичного заряда и r_{μ} ($\mu = 1, 2, \dots, n$) — радиус-векторы электронов. Направление переходного момента $Q_{i \rightarrow j}$ называется *направлением поляризации* электронного перехода $i \rightarrow j$.

Если указанный интеграл равен нулю, говорят, что переход запрещен; остальные переходы называют разрешенными. В молекулах, обладающих симметрией, можно на основании одних лишь сведений о свойствах симметрии орбиталей (или состоя-

ний), между которыми должен осуществляться переход, судить о том, разрешен он или запрещен. Правила, установленные на основании такого подхода, называются правилами отбора. Для сопоставления теоретических и экспериментальных данных вводится величина, называемая силой осциллятора f , пропорциональная квадрату переходного момента:

$$f_{i \rightarrow j} = 1,085 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu} \left(\frac{|Q_{i \rightarrow j}|}{e} \right)^2, \quad (13.93)$$

где $\tilde{\nu}$ — волновое число максимума поглощения (см^{-1}), а величина Q/e выражается в нанометрах. Силу осциллятора можно также оценить на основании экспериментальных данных при помощи выражения [см. (13.11)]

$$f^{\text{эксп}} = 4,319 \cdot 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon d\tilde{\nu}, \quad (13.94)$$

где интеграл соответствует площади под кривой полосы поглощения в координатах ϵ [в л/(моль·см)] и $\tilde{\nu}$ (в см^{-1}).

На практике, однако, дело обстоит сложнее, поскольку каждому электронному состоянию (описываемому волновой функцией Ψ_i) соответствует ряд колебательных состояний (описываемых функциями $\chi_{i,v}$, где первый индекс означает электронное, а второй — колебательное состояние). Если возбуждение происходит из основного электронного (Ψ_0) и основного колебательного (χ_{00}) состояния, для переходного момента электронно-колебательного (вибронного) перехода выполняется следующее соотношение:

$$Q_{00 \rightarrow 1k} = Q_{0 \rightarrow 1} S_{00 \rightarrow 1k}, \quad (13.95)$$

где

$$S_{00 \rightarrow 1k} = \int \chi_{00}^* \chi_{1k} d\tau \quad (13.96)$$

представляет собой интеграл перекрывания между колебательной волновой функцией основного колебательного состояния в основном электронном состоянии χ_{00} и колебательной функцией χ_{1k} k -го колебательного состояния в первом возбужденном электронном состоянии; интегрирование проводится по координатам электронов. В выражение для силы осциллятора входит квадрат интеграла перекрывания (13.96). Рассматривая выражение (13.96), следует учитывать, что функции χ_{00} и χ_{1k} не ортогональны, поскольку они не соответствуют одному и тому же «электронному» гамильтониану.

Равенство (13.95) выражает принцип Франка — Кондона. Его смысл становится понятным при рассмотрении колебательных волновых функций, изображенных на рис. 13.36. Строго

говоря, этот рисунок относится к двухатомной молекуле, однако в многоатомных молекулах ситуация аналогична. Время, необходимое для возбуждения электрона, мало по сравнению со временем, необходимым для изменения координат ядер (т. е. по сравнению со временем колебания), а поэтому сразу же после возбуждения молекула имеет такую же геометрию, как перед самым возбуждением. Если минимумы обеих потенциальных

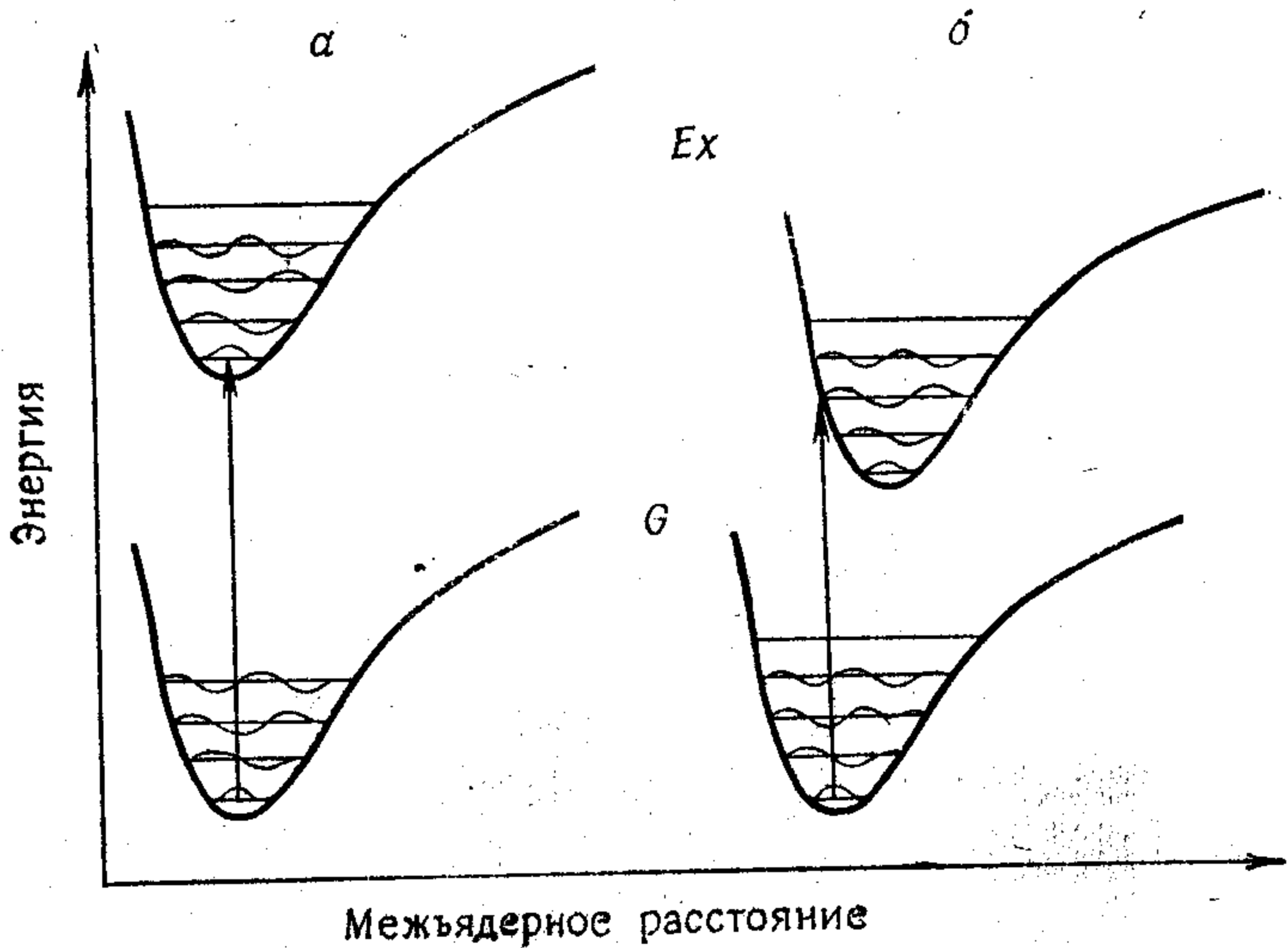


Рис. 13.36. Колебательные волновые функции, вписанные в кривые потенциальной энергии.

Равновесное межъядерное расстояние (r) совпадает с таковым в основном состоянии (а) и превышает его (б). В случае а наибольшей интенсивностью обладает колебательный переход 0—0, в случае б — переход 0—2.

кривых (G , E_x) приходится на одно и то же межъядерное расстояние, то вертикальный переход (франк-кондоновский переход с неизменной длиной связи) соответствует колебательному переходу 0—0. Из рис. 13.36 видно, что интеграл перекрытия (13.96) имеет максимальное значение для перехода 0—0, а соответствующая этому случаю кривая поглощения имеет вид, показанный на рис. 13.37, а. В отличие от этого в случае, когда минимум кривой потенциальной энергии возбужденного электронного состояния приходится на большее межъядерное расстояние, чем минимум потенциальной кривой основного состояния, наиболее длинноволновая колебательная полоса (переход 0—0) оказывается не самой интенсивной. Наиболее интенсивной становится колебательная полоса, отвечающая вертикальному переходу, для которого интеграл перекрытия (13.96) приобретает максимальное значение (см. рис. 13.37, б).

Рассматривая кривые потенциальной энергии основного и возбужденных состояний, следует упомянуть также о явлении, называемом *преддиссоциацией*. Это явление проявляется в спектрах некоторых многоатомных молекул. В области определенной длины волны в спектре поглощения молекулы в газовой

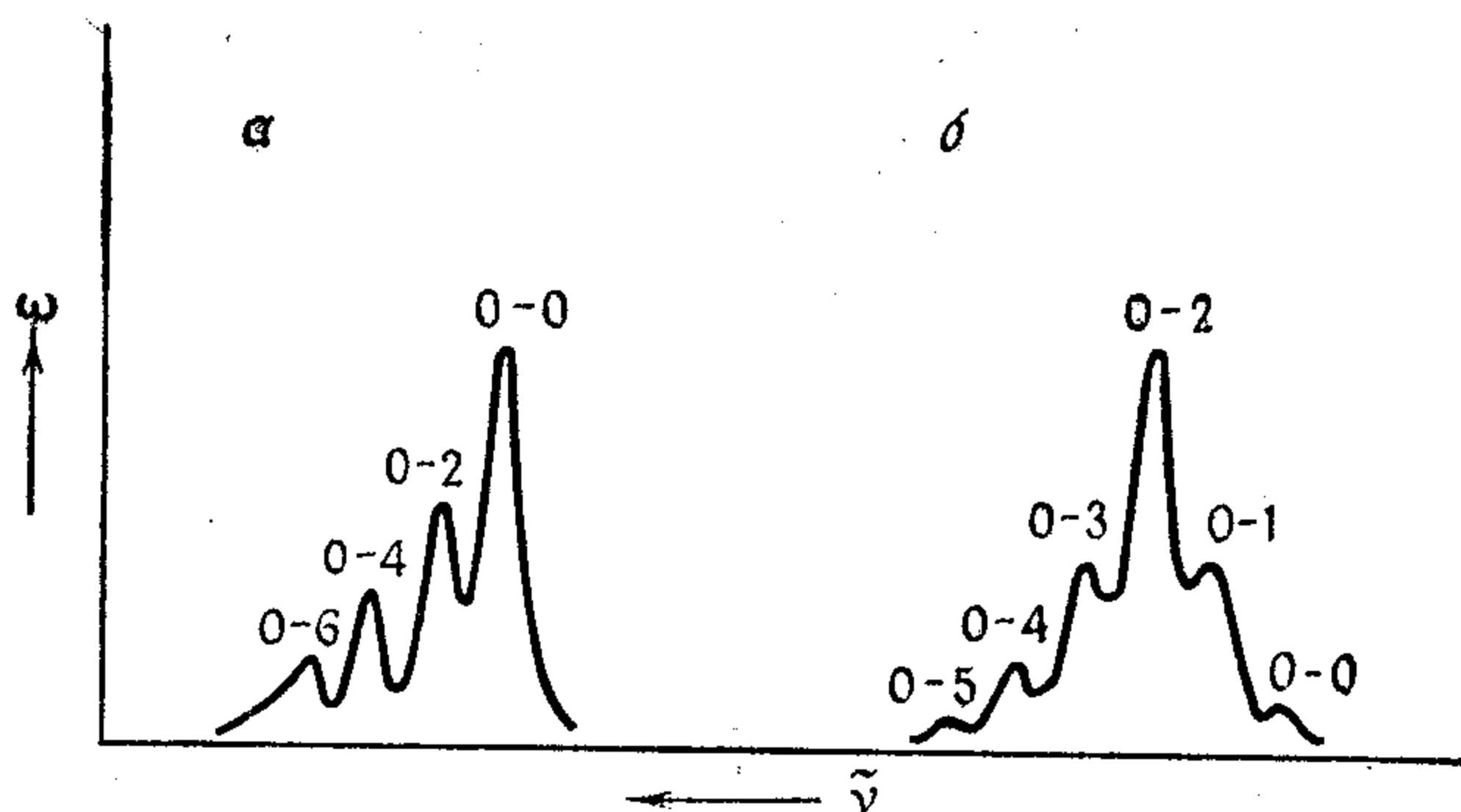
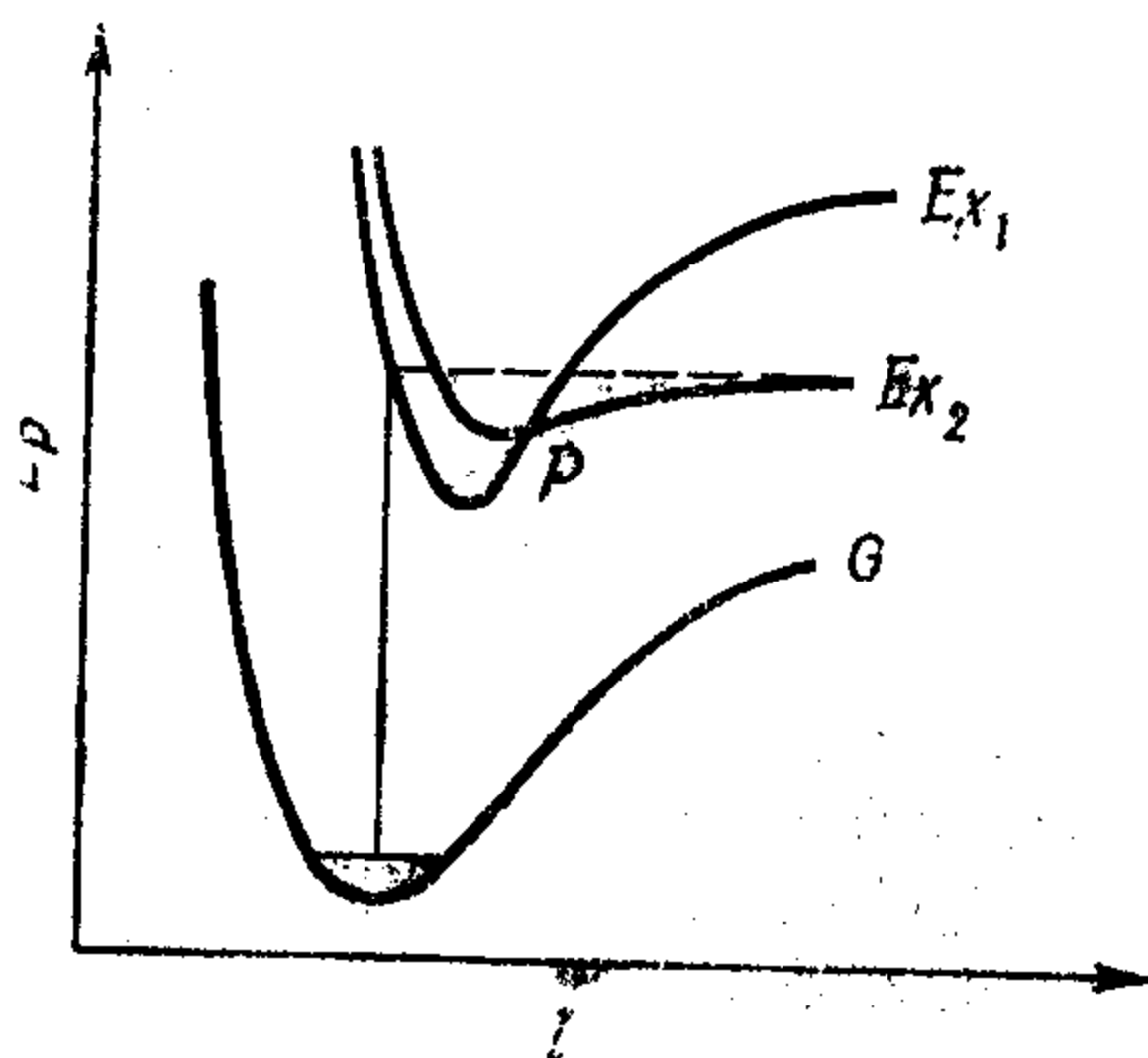


Рис. 13.37. Колебательная структура полосы электронного перехода (соответствующие колебательные переходы рассматриваются на рис. 13.36). В случае *а* вертикальным является переход 0—0, в случае *б* — переход 0—2.

фазе пропадает вращательная или колебательная структура полос (вращательная структура электронных полос обнаруживается, естественно, лишь при использовании прибора с высокой

Рис. 13.38. Преддиссоциация, обусловленная пересечением кривых потенциальной энергии возбужденных состояний 1 и 2 (E_{x_1} и E_{x_2}).



разрешающей способностью) и возникает абсорбционный континуум. Это явление связано с пересечением потенциальных кривых возбужденных состояний, что является обычной ситуацией для больших молекул. На рис. 13.38 показан один из таких случаев. Допустим, переход $G \rightarrow E_{x_1}$ разрешен, а переход $G \rightarrow E_{x_2}$ запрещен. В результате перехода $G \rightarrow E_{x_1}$ колеблющаяся молекула может приобрести конфигурацию, отвечающую

точке P , в которой пересекаются потенциальные кривые двух возбужденных состояний. Поскольку в этой точке вероятность перехода из состояния E_{x_1} в состояние E_{x_2} отлична от нуля, это может привести к диссоциации молекулы, так как энергия диссоциации в состоянии E_{x_2} (согласно изображенной на рис. 13.38 форме потенциальных кривых возбужденных состояний) намного меньше, чем в состоянии E_{x_1} . Переход между двумя возбужденными состояниями осуществляется за меньшее время, чем необходимо для одного вращения или колебания молекулы. Таким образом, эти движения перестают быть квантованными, и на кривой поглощения появляется континуум. Условием его возникновения в случае, представленном на рис. 13.38, является равенство энергии возбуждения и энергии, указанной на рисунке отрезком вертикальной прямой, или превышение последней.

Переходы $S-T$ и $T-T$. В большинстве случаев полосы поглощения в электронных спектрах соответствуют синглет-синглетным ($S-S$) переходам. Переходы $S-T$ (между синглетным основным и триплетным возбужденными состояниями) запрещены, так как при этом в спиновой части интеграла переходного момента появляется выражение $\int \alpha\beta ds$, имеющее нулевое значение (из-за ортогональности спиновых функций). Спиновый запрет является очень строгим, поэтому при обычных условиях переходы $S-T$ не наблюдаются. Лишь в том случае, когда нарушается квантование спина, такие переходы становятся разрешенными. Этого можно достичь добавлением в раствор исследуемого соединения какого-либо парамагнитного вещества либо введением атома тяжелого элемента в контакт с исследуемой молекулой. В качестве парамагнитных веществ используют радикалы (например, NO) и бирадикалы (например, O₂). Тяжелый атом можно непосредственно ввести в исследуемую молекулу как заместитель (например, превращая нафталин в 1-иоднафталин) либо измерять спектр исследуемой молекулы в растворителе, в состав которого входят тяжелые атомы (например, в этилиодиде); соответственно говорят о внутреннем или внешнем эффектах тяжелого атома.

Тяжелый атом подавляет квантование спина за счет спин-орбитального взаимодействия. Для учета этого взаимодействия надо включить в гамильтониан член, существование которого следует из релятивистской квантовой механики [см. (4.88)]:

$$\mathcal{H}_{(SL)} = \xi \mathcal{L} \mathcal{S}, \quad (13.97)$$

где \mathcal{L} и \mathcal{S} — операторы орбитального и спинового угловых моментов, а величина ξ зависит от потенциала, в котором движется электрон. Для наших целей достаточно рассмотреть матричные

элементы оператора (13.97) в базисе простых АО:

$$\chi_{n, l, m, s} = R(n, l) \Phi(r'), \quad (13.98)$$

где R — радиальная, а Φ — угловая части АО; r' — набор квантовых чисел углового момента. Матричные элементы можно представить в факторизованном виде

$$\langle \chi_{n, l, m, s} | \mathcal{H}_{(SL)} | \chi_{n, l, m, s} \rangle = \langle R | \xi | R \rangle \langle \Phi | \mathcal{L} \mathcal{P} | \Phi \rangle. \quad (13.99)$$

Основной вклад в это произведение вносит первый сомножитель, который равен

$$\xi_{n, l} \approx \frac{Z^4}{n^3 l (l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)}, \quad (13.100)$$

где n и l — квантовые числа, а Z — порядковый номер элемента. Выражение (13.100) показывает, что спин-орбитальное взаимодействие резко возрастает при переходе к тяжелым элементам.

В отличие от переходов $S - T$ переходы $T - T$ разрешены по спину. Их измеряют следующим образом: при очень сильном облучении образца исследуемого вещества в нем образуется (за счет «интеркомбинационных» переходов $S_1 \rightarrow T_1$) относительно высокая концентрация молекул в первом возбужденном состоянии, сразу же после этого проводится обычное измерение спектра поглощения. Поскольку энергии возбуждения многих переходов $T - T$, как правило, меньше энергии первого перехода $S - S$, идентификация длинноволновых переходов $T - T$ не вызывает затруднений. Следует отметить, что появление в последнее время метода пикосекундного импульсного фотолиза дало возможность наблюдать также спектральные переходы между первым возбужденным синглетным состоянием и высшими возбужденными синглетными состояниями (переходы $S_1 \rightarrow S_x$).

Перейдем теперь к рассмотрению электронных спектров соединений различных структурных типов и к их интерпретации. Хотя, по существу, речь идет здесь о молекулярной спектроскопии, для понимания спектров комплексных соединений переходных элементов целесообразно начать наше рассмотрение с краткого введения в атомную спектроскопию.

Правила отбора для атомных спектров формулируются очень просто. Для того чтобы переход был разрешен, должно выполняться (помимо очевидного условия $\Delta E = h\nu$) следующее правило отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

(смысл используемых здесь обозначений поясняется в гл. 8). В отсутствие возмущающего влияния внешнего поля, при условии что возбуждение можно описывать как переход электрона

с определенной АО на другую АО (такое описание часто допустимо), должно выполняться условие

$$\Delta l = \pm 1$$

В качестве примера рассмотрим атом натрия (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$). Для оптической спектроскопии наибольший интерес представляют переходы валентного $3s$ -электрона атома натрия. В этом случае побочное квантовое число l может принимать значения 0, 1, 2, что отвечает s -, p - и d -орбиталям. Таким образом, состояния атома описываются термами S , P и D . Для установления вида мультиплетов, возникающих из этих термов, следует выполнить векторное сложение орбитального момента L со спиновым моментом S :

L	0	1	2
S	$1/2$	$1/2$	$1/2$
J	$1/2$	$1/2, 3/2$	$3/2, 5/2$
$-2S + 1$	2	2	2
Результирующие состояния	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$

На рис. 13.39 схематически изображены электронные переходы в атоме натрия.

Электронные спектры комплексных соединений представляют интерес, так как, с одной стороны, их интерпретация является одной из важных задач квантовой химии, а с другой стороны, спектральные данные позволяют определить силу поля лигандов. Табл. 13.5 показывает, что октаэдрические комплексы ионов переходных элементов поглощают свет в разных частях видимой области спектра.

Таблица 13.5

Окраска аква-комплексов $[Me(H_2O)_6]^{n+}$, образующихся в водных растворах сульфатов или перхлоратов переходных элементов

Число d -электронов	Число неспаренных электронов	Ионы металлов	Окраска раствора
0	0	K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}	Бесцветный
1	1	Ti^{3+}	Розово-фиолетовый
2	2	V^{3+}	Зеленый
3	3	Cr^{3+}	Фиолетовый
4	4	Cr^{2+}	Синий
5	5	Mn^{2+}	Бледно-розовый
6	4	Fe^{2+}	Зеленый
7	3	Co^{2+}	Розовый
8	2	Ni^{2+}	Зеленый
9	1	Cu^{2+}	Синий
10	0	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}	Бесцветный

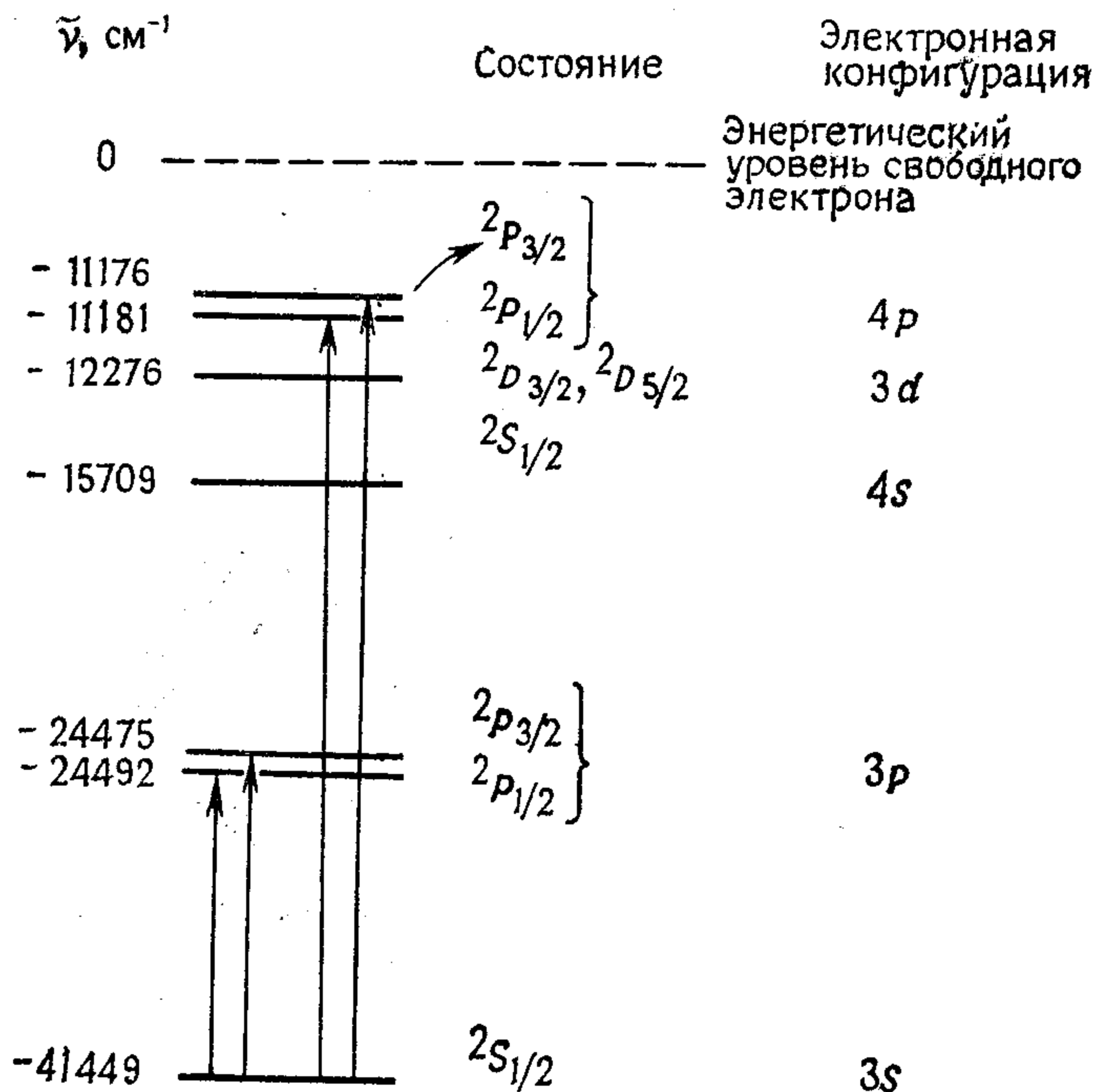


Рис. 13.39. Энергии возбуждения разрешенных и запрещенных переходов определяются разностями между энергиями соответствующих состояний, отсчитываемых относительно энергии системы $\text{Na}^+ + e$, равной нулю. Разрешенные переходы указаны стрелками.

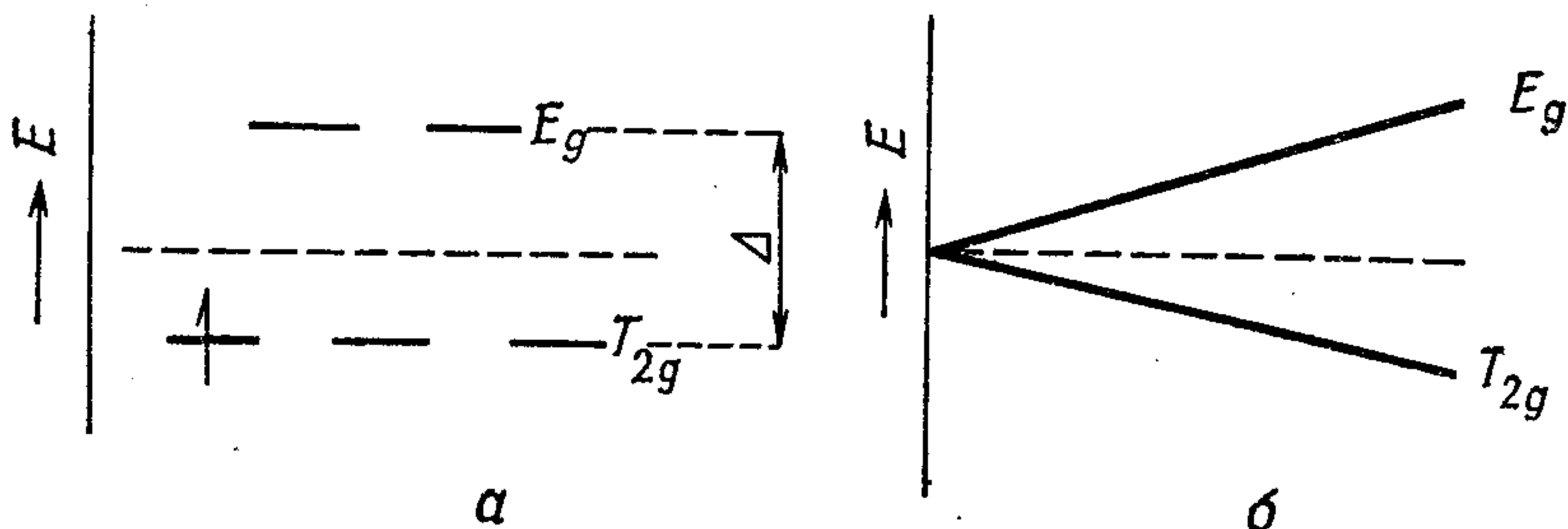


Рис. 13.40. Электронный переход в октаэдрическом комплексном ионе с одним d -электроном.

a — энергетическая схема одноэлектронных уровней ($l=2, s=1/2$); b — схема термов,

Простейший случай представляют системы с одним d -электроном на центральном атоме, находящемся в поле октаэдрической симметрии (рис. 13.40). Угловые функции атомной d -орбитали ($l = 2$) и состояния 2D ($L = 2$) совпадают, поэтому смысл обеих частей этого рисунка, по существу, одинаков. Комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ является примером комплексов с конфигурацией d^1 ; свойства комплексов с конфигурацией d^9 (например, Cu^{2+}) весьма сходны со свойствами комплексов d^1 . Спектр

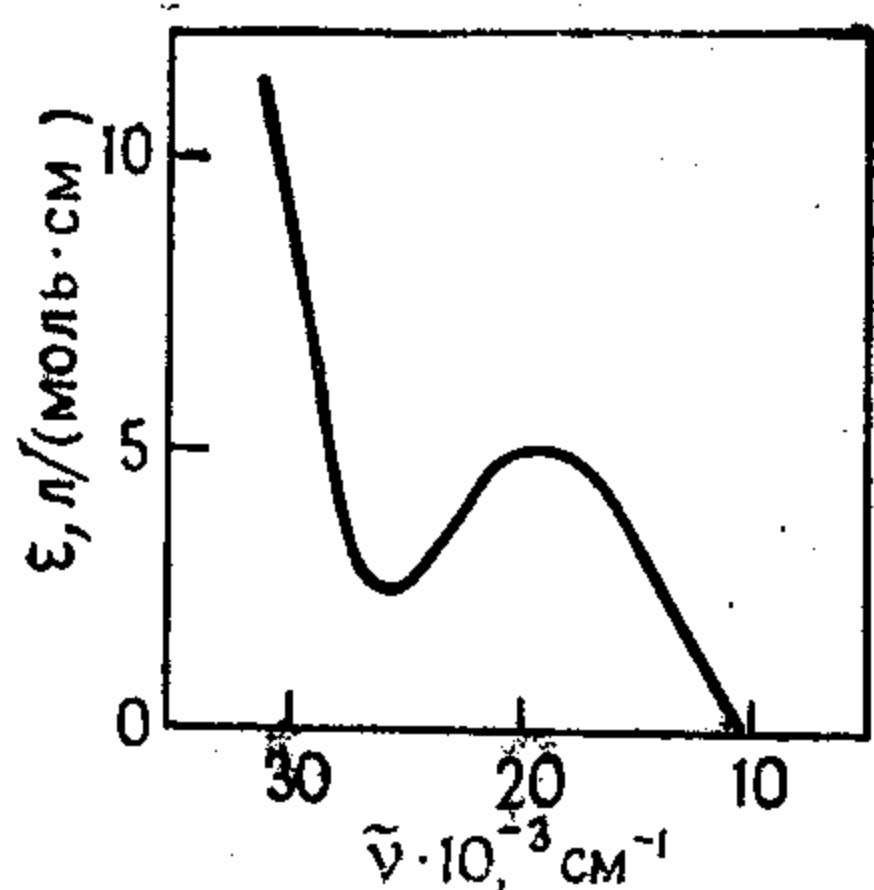


Рис. 13.41. Электронный спектр поглощения $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

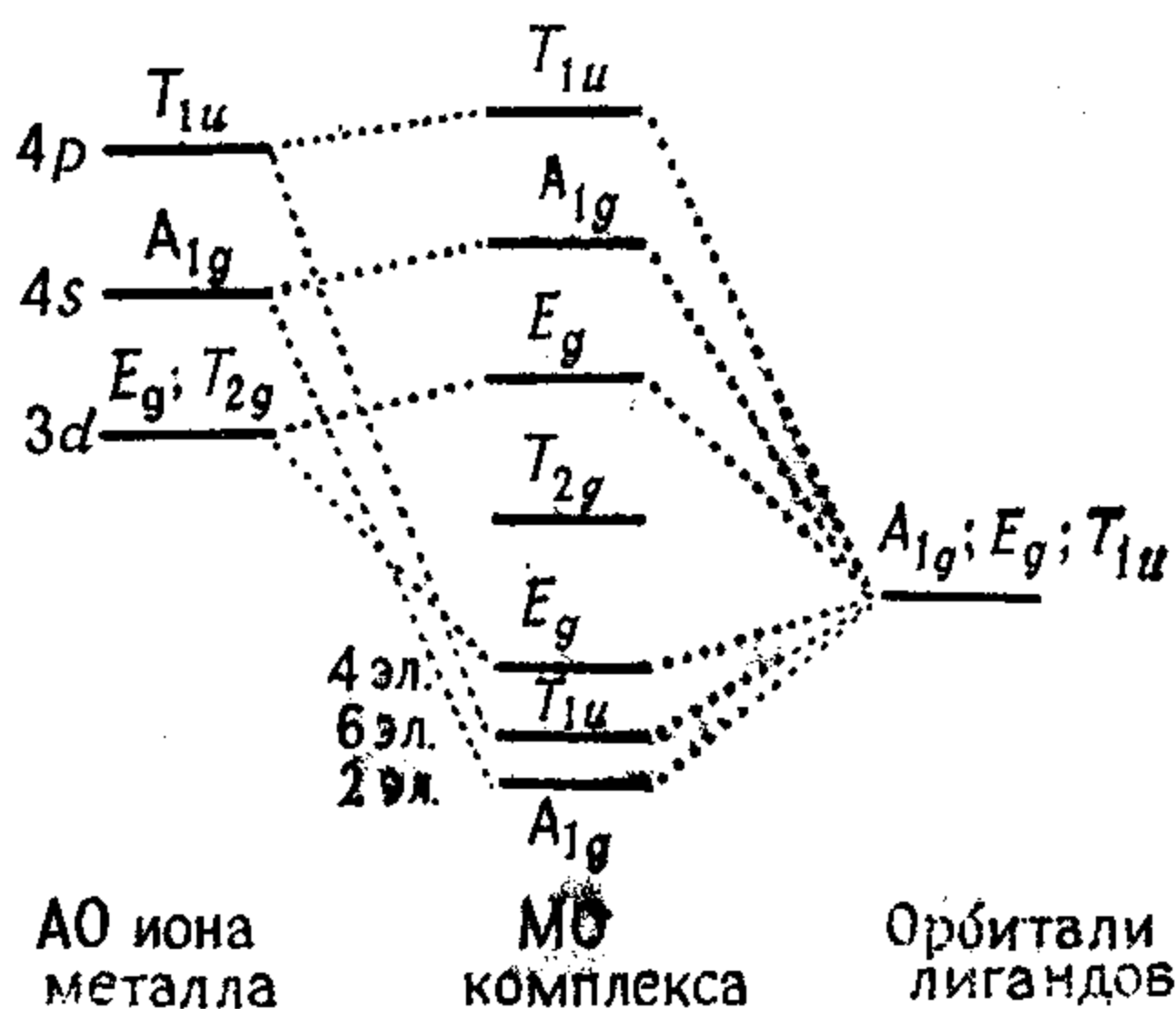


Рис. 13.42. Корреляционная диаграмма образования молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса из атомных орбиталей иона металла и орбиталей лигандов. На молекулярных орбиталях размещается 12 электронов.

Cu^{2+} несколько сложнее по сравнению с очень простым спектром Ti^{3+} , поскольку в первом случае происходит расщепление энергетических уровней под влиянием ян-теллеровского искажения.

На рис. 13.41 показан электронный спектр поглощения комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, состоящий в видимой области из одной полосы с максимумом при $20\,000\text{ см}^{-1}$. Модель этого комплекса хорошо описывает теория поля лигандов, которая представляет собой сочетание теории кристаллического поля с теорией МО. Преимуществом этой теории является то, что помимо электростатического взаимодействия центрального иона с лигандами принимается во внимание ковалентная составляющая связи (см. разд. 10.6.3). В первом приближении ограничимся учетом одной несвязывающей орбитали с двумя электронами для каждой из шести молекул воды (лигандов), а также пяти $3d$ -, одной $4s$ - и трех $4p$ -орбиталей на центральном атоме. Комбинируя эти 15 орбиталей, получим 15 МО ЛКАО. Симметрия всех этих ор-

биталей (см. разд. 6.6) показана на рис. 13.42. Орбитали симметрии T трехкратно вырождены, а орбитали симметрии E — двукратно вырождены. Двенадцать электронов, образующих σ -связи, занимают МО A_{1g} (2 электрона), T_{1u} (6 электронов) и E_g (4 электрона); тринадцатый электрон (d -электрон) находится на несвязывающей МО T_{2g} , а при возбуждении комплекса переходит на разрыхляющую МО E_g .

Электронное строение систем с конфигурацией d^9 подобно описанному выше для комплексов d^1 . В остальных случаях ситуация оказывается намного сложнее, и поэтому мы ограничимся несколькими выводами общего характера:

1. Величина Δ (расстояние между уровнями T_{2g} и E_g) в комплексах ионов переходных элементов одного периода с одинаковыми лигандами в одном и том же валентном состоянии приблизительно одинакова.

2. Величина Δ быстро возрастает при увеличении валентности иона металла [$\Delta(\text{Me}^{2+}) \approx 20\,000 \text{ см}^{-1}$, $\Delta(\text{Me}^{3+}) \approx 30\,000 \text{ см}^{-1}$].

3. При переходе от комплексов металлов первого переходного периода к комплексам металлов-аналогов второго переходного периода величина Δ (при одинаковых лигандах) возрастает приблизительно на 30%.

4. Лиганды можно расположить в ряд по возрастанию величины Δ , обусловленной их влиянием. Такой ряд лигандов не зависит от исследуемого иона металла (он называется спектрохимическим рядом):

I^- , Br^- , Cl^- , F^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , NH_3 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, NO_2^- , CN^-

(I^- соответствует минимальному, а CN^- — максимальному значениям Δ).

Насколько сложнее ситуация в комплексах иона металла, у которого имеются два d -электрона, становится понятно, если учесть, что на энергетические уровни комплекса оказывает влияние не только поле лигандов, но и взаимодействие между d -электронами. В качестве примера рассмотрим ион V^{3+} . Исходя из приведенных выше соображений, нетрудно установить, что основным состоянием этого иона является терм ${}^3\text{F}$, который в октаэдрическом поле расщепляется на три состояния: A_{2u} , T_{1u} и T_{2u} . Экспериментальное исследование комплекса $\text{V}(\text{ox})_3^{3-}$ показало наличие в видимой области его спектра двух полос поглощения с максимумами при $17\,000$ и $24\,000 \text{ см}^{-1}$. Приписывая параметру силы поля лигандов Δ значение $17\,800 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 13.43), первые две полосы поглощения этого комплекса можно интерпретировать как переходы ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^3T_{2u}$ и ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^3T_{1u}$ соответственно.

Из сказанного выше следует, что некоторые переходы, запрещенные в свободном атоме, оказываются разрешенными в комплексах. Речь идет о следующих случаях:

а. В свободном атоме переходы, связанные с изменением спиновой мультиплетности, $[2S + 1]$, запрещены, т. е. при возбуждении число неспаренных электронов не должно изменяться. Однако слабое взаимодействие между спиновым и орбитальным угловыми моментами электронов приводит к тому, что переходы,

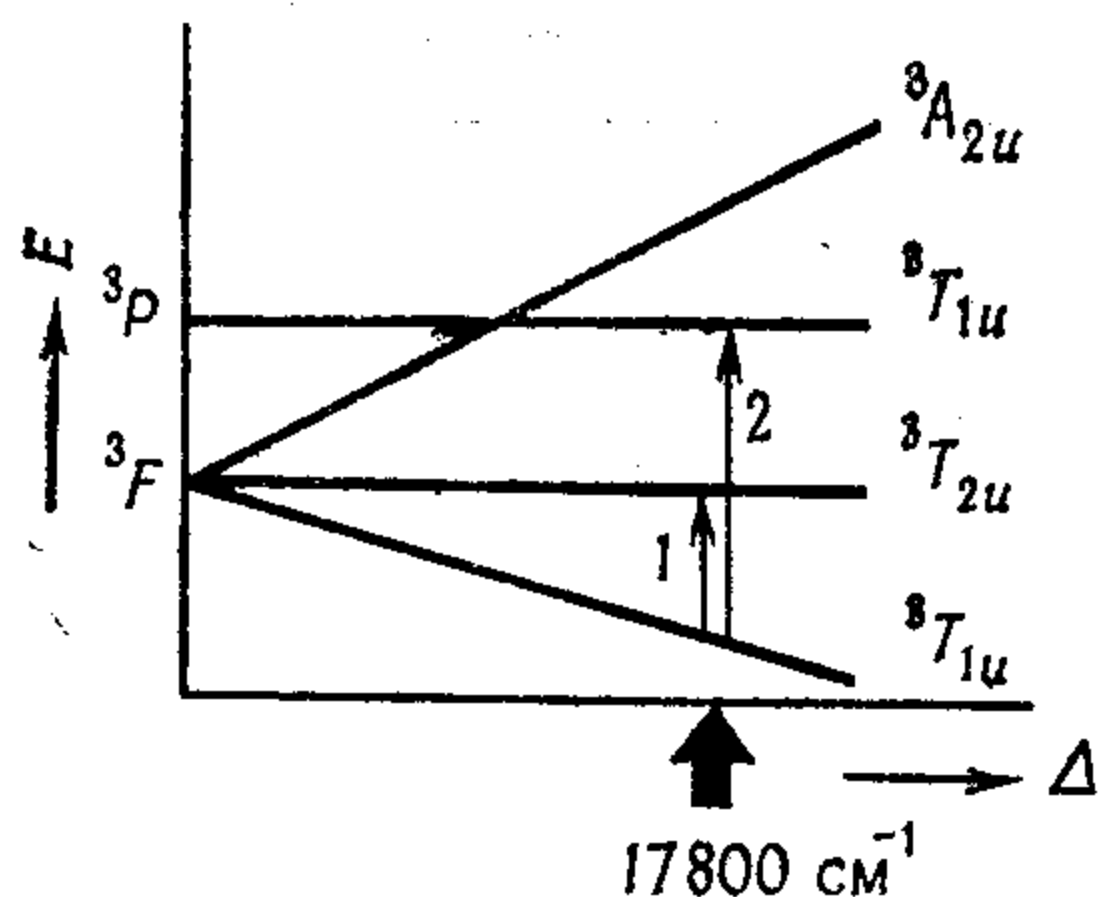


Рис. 13.43. Интерпретация спектра поглощения комплекса $V(ox)_3^{3-}$ (ox — дианион щавелевой кислоты). Стрелками указаны переходы 1 и 2, соответствующие значению параметра силы поля лигандов $\Delta = 17\,800\text{ см}^{-1}$.

которые при других обстоятельствах строго запрещены, становятся слабо разрешенными (см. выше). Например, у комплексов d^5 в слабом поле все переходы запрещены по спину, а на самом деле они осуществляются [разумеется, в этом случае поглощательная способность мала — равна 1 л/(моль·см) или еще меньше].

б. В свободных атомах все переходы между d -орбиталями запрещены, поскольку при этом $\Delta l = 0$ (согласно правилу отбора Лапорта, разрешены только те переходы, для которых $\Delta l = \pm 1$). Однако в комплексных ионах переходных элементов

Таблица 13.6

Положение первых интенсивных полос поглощения и окраска сопряженных углеводородов

Соединение	Положение первой полосы поглощения, нм	Окраска
Этилен	163	Бесцветный
Бутадиен-1, 3	217	»
Гекса триен-1, 3, 5	251	»
Октатетраен-1, 3, 5, 7	304	»
Декапентаен-1, 3, 5, 7, 9	334	»
Бензол	207	»
Нафталин	285	»
Антрацен	375	»
Тетрацен	471	Желто-оранжевый
Пентацен	580	Фиолетовый

происходит некоторое смешение d -орбиталей с p - и f -орбиталями, поэтому в них наблюдаются $d-d$ -переходы [со сравнительно низкой поглощательной способностью $\epsilon < 50$ л/(моль·см)].

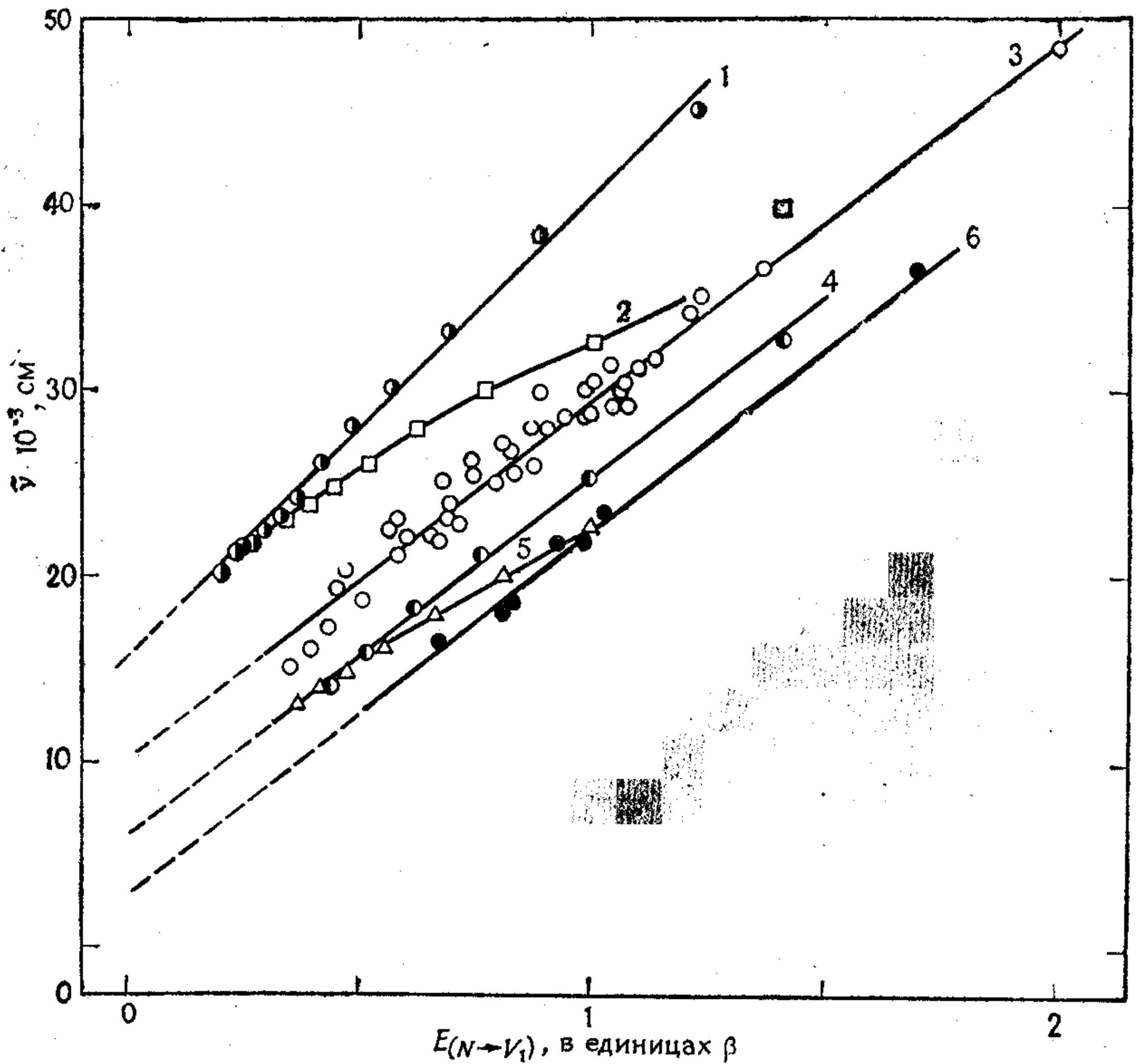


Рис. 13.44. Корреляция между волновыми числами максимумов первых интенсивных полос в электронных спектрах сопряженных углеводородов, их ионов и вычисленными по методу МОХ энергиями переходов $N \rightarrow V_1$.

1—полиены; 2— α , ω -дифенилполиены; 3—бензоидные углеводороды; 4—нечетные полиенил-катионы; 5—нечетные α , ω -дифенилполиенил-катионы; 6—тропилий и его бензопроизводные.

Ниже приведено несколько примеров электронных спектров сопряженных органических соединений. Известно, что положение первой полосы поглощения, которая часто определяет окраску соединения, в большинстве случаев (хотя и не всегда) сдвигается в длинноволновую область при увеличении размеров сопряженной системы (табл. 13.6).

Установлено, что для корреляции положения первых интенсивных (самых длинноволновых) полос поглощения в структурно родственных системах можно с успехом использовать данные

расчетов по методу МОХ (вычисленные энергии переходов $N \rightarrow V_1$). О том, насколько осторожно следует сопоставлять различные структурные типы соединений, свидетельствует рис. 13.44. Этому вопросу в литературе посвящено достаточно много работ. Здесь мы лишь обратим внимание на то, что расхождение экспериментальных данных с теоретически предсказываемой простой линейной зависимостью между $\bar{\nu}$ и $E(N \rightarrow V_1)$ обусловлено пренебрежением электронным отталкиванием в рамках метода МОХ. Если вместо энергий возбуждения метода МОХ исполь-

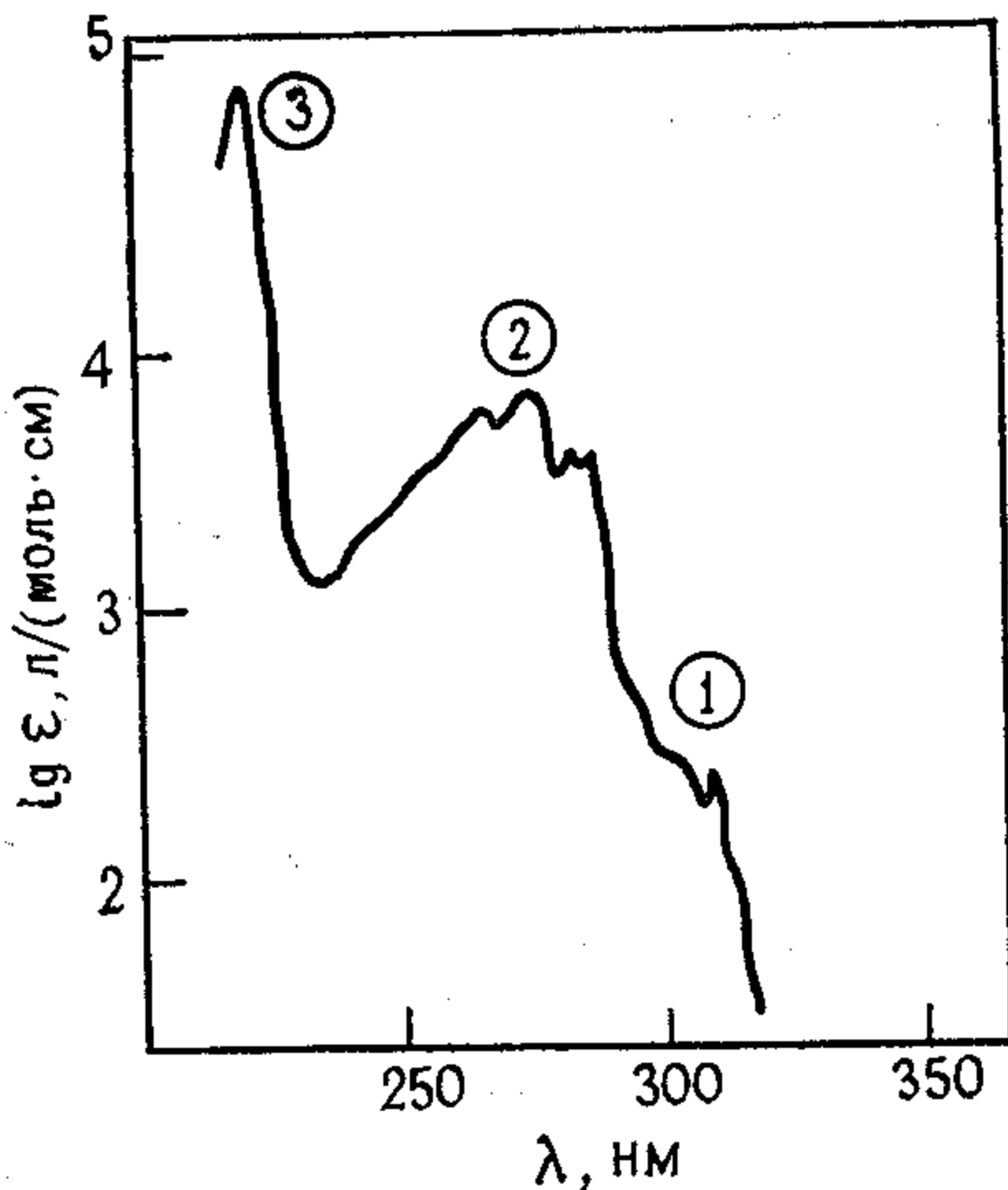


Рис. 13.45. Спектр поглощения раствора нафталина в этаноле. Цифрами в кружках указано положение трех полос поглощения.

зовать соответствующие значения, найденные в рамках теории ССП [см. выражения (13.87) и (13.88) для энергии возбуждения], получается простая линейная зависимость между экспериментальными и вычисленными энергиями возбуждения; график этой зависимости характеризуется тангенсом угла наклона, равным единице, и проходит через начало координат.

Однако возможен случай, когда не только метод МОХ, но и метод ССП (в приближении Попла) приводит к качественно неверным результатам. Это имеет место, если конфигурациям возбужденных состояний отвечает одинаковая энергия, т. е. если они являются вырожденными. Для рассмотрения такой ситуации достаточно воспользоваться данными теории МОХ; в качестве примера рассмотрим нафталин. На рис. 13.45 приведен спектр поглощения нафталина, на котором отчетливо видны три области (1, 2 и 3); их можно приписать переходам из основного состояния в 1-е, 2-е и 3-е возбужденные синглетные состояния соответственно. Разумеется, такое отнесение является предположительным и о его справедливости можно судить лишь после проведения квантовохимического расчета.

На рис. 13.46 приведены вычисленные методом МОХ энергии орбиталей нафталина и показано заполнение электронами отдельных уровней в основном состоянии и в четырех энергетически наиболее низких однократно возбужденных конфигурациях; приведены также относительные энергии этих конфигураций, причем энергия основного состояния условно принята за нуль. Нетрудно видеть, что конфигурации $\Psi_{2 \rightarrow -1}$ и $\Psi_{1 \rightarrow -2}$ оказываются вырожденными. Схема, построенная по данным расчетов методом ССП, в общем аналогична. Поэтому можно предположить, что в спектре поглощения переходу $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{1 \rightarrow -1}$ соответствует полоса при 310 нм, двум вырожденным переходам ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_{2 \rightarrow -1}$; $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{1 \rightarrow -2}$) — полоса при 280 нм и, наконец, переходу $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{2 \rightarrow -2}$ — полоса при 220 нм. Однако количественное сопоставление энергий возбуждения, вычисленных по методу ССП, сил осцилляторов и направлений поляризации отдельных переходов с соответствующими экспериментальными данными показывает, что такое отнесение неверно.

Чтобы достичь согласия теории с экспериментом, вырожденные функции надо преобразовать так, как обычно в таких случаях делают в квантовой механике, — воспользоваться их линейными комбинациями. С учетом обозначений, введенных на рис. 13.46, запишем

$$\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_2 + \Delta_3), \quad (13.101)$$

$$\Psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_2 - \Delta_3). \quad (13.102)$$

Это означает, что мы допускаем наличие взаимодействия между конфигурациями вырожденных состояний, называемого *конфигурационным взаимодействием* (КВ). Речь идет о конфигурационном взаимодействии первого порядка между вырожденными функциями, без учета которого интерпретация электронного спектра практически неосуществима. В рамках метода ограниченного конфигурационного взаимодействия (ОКВ) Паризера — Парра предполагается наличие взаимодействия между определенным числом однократно возбужденных конфигураций. Если для вычисления матричных элементов КВ использовать коэффициенты разложения МО ССП, можно показать (см. разд. 5.5), что матричный элемент между основным и произвольным однократно возбужденным состоянием равен нулю:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{i \rightarrow j} \rangle = 0. \quad (13.103)$$

Для нафталина конфигурационное взаимодействие весьма существенно (рис. 13.47, а), и найденные с его учетом данные позволяют полностью интерпретировать экспериментальный

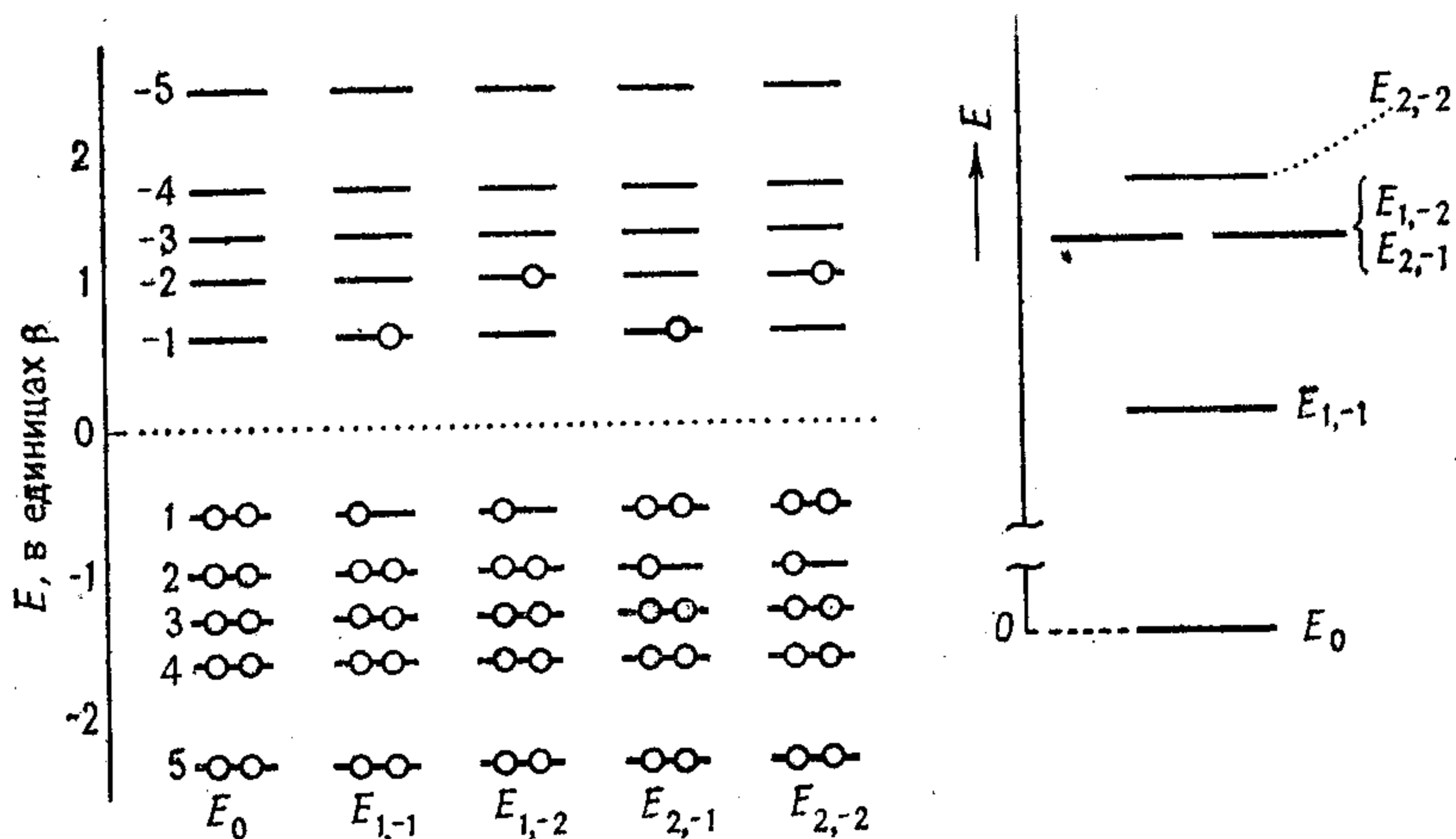


Рис 13.46. Заселение электронами вычисленных по методу МОХ энергетических уровней молекулы нафталина в основном состоянии и возбужденных состояниях, отвечающих первым четырем однократно возбужденным конфигурациям.

В правой части рисунка указано положение энергетических уровней этих четырех конфигураций по отношению к энергетическому уровню основного состояния. Энергии E_0 , $E_{1,-1}$, $E_{2,-1}$, $E_{1,-2}$ и $E_{2,-2}$ соответствуют детерминантным волновым функциям Δ_0 , Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 и Δ_4 .

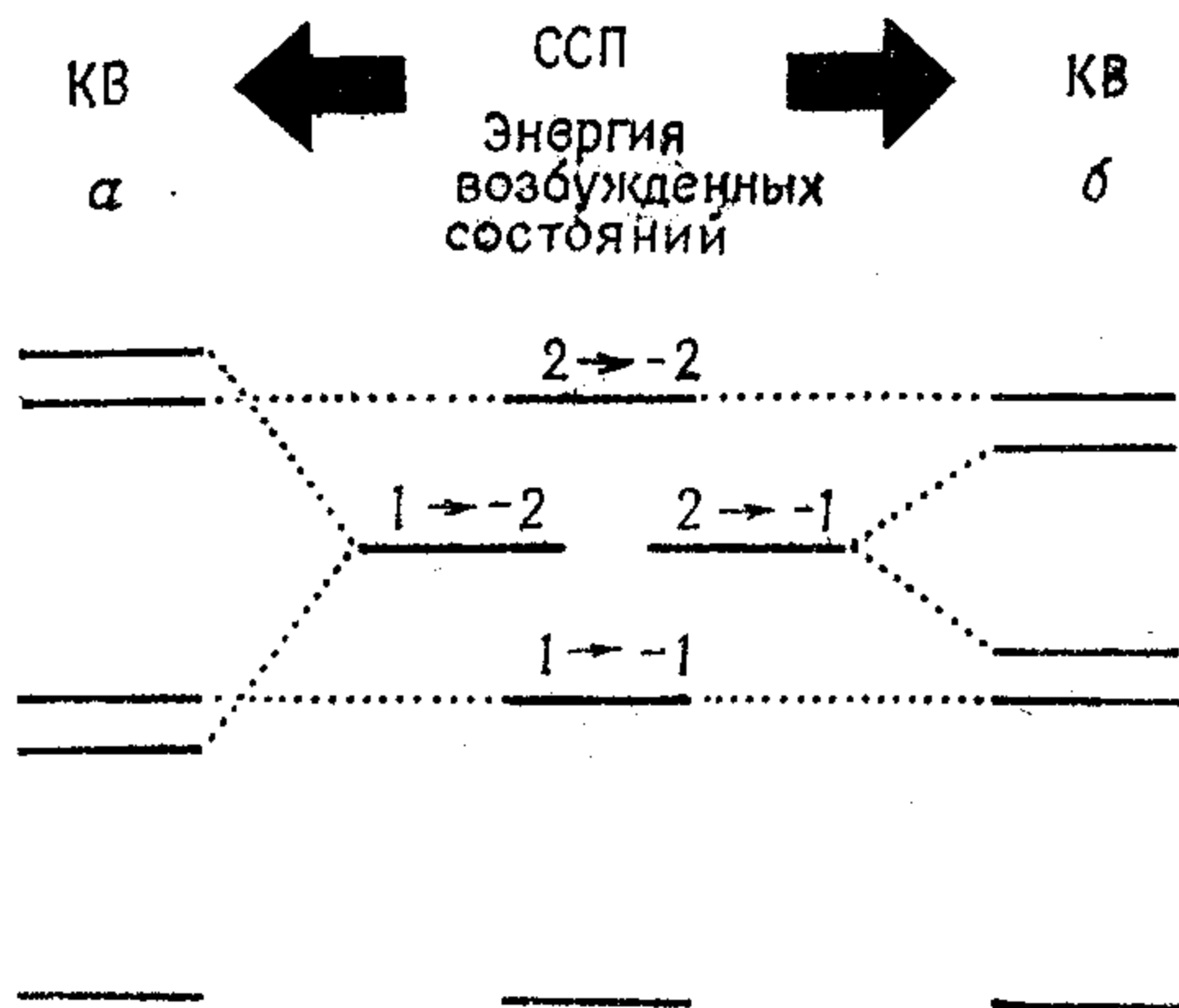


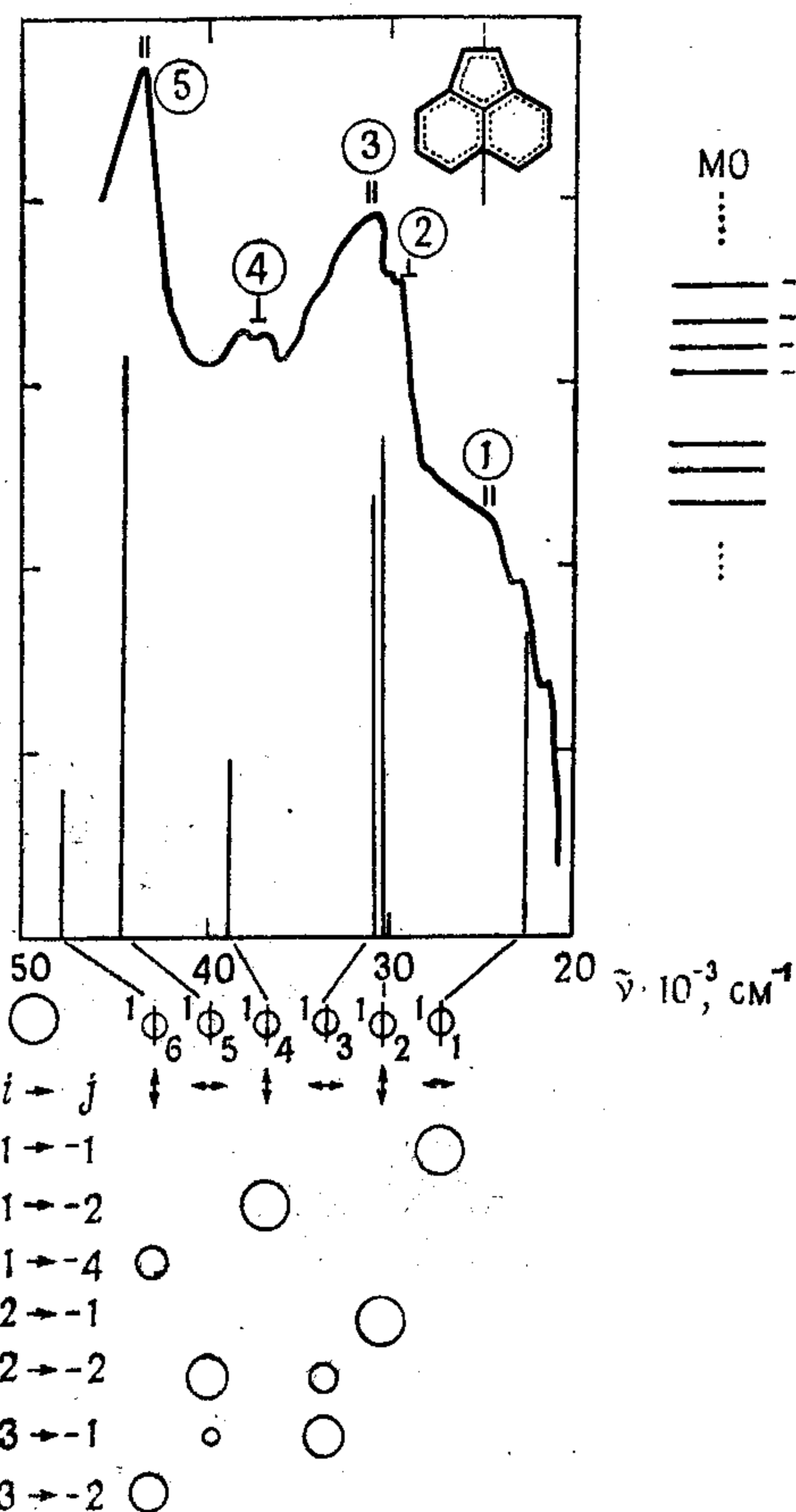
Рис. 13.47. Влияние конфигурационного взаимодействия на вырождение возбужденных состояний, определенных методом ССП.

α — сильное влияние КВ, приводящее к тому, что переход $1 \rightarrow 1'$ не соответствует первой полосе в электронном спектре (случай нафталина); β — умеренное влияние КВ (случай антрацена).

спектр. В других случаях влияние КВ первого порядка оказывается не столь очевидным. Например, в спектре поглощения антрацена первая интенсивная полоса соответствует переходу $1 \rightarrow -1$; результат расчета методом КВ показан на рис. 13.47, б.

Рис. 13.48. Сопоставление электронного спектра, вычисленного по методу ОКВ ССП, с экспериментальной кривой поглощения аценафтилена в гексане.

Для каждой полосы экспериментального спектра указана поляризация перехода (\parallel , \perp), определенная путем исследования поляризации флуоресценции. Под рисунком приведены теоретические данные о поляризации переходов (\leftrightarrow , \updownarrow) относительно оси, показанной на структурной формуле молекулы. Там же приведены данные о вкладах различных конфигураций в волновые функции, найденные методом ОКВ; размер кружка под цифрой 50 (на шкале волновых чисел) соответствует 100%-ному вкладу.



На рис. 13.48 проведено сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета неальтернантного углеводорода аценафтилена методом ССП с ограниченным учетом КВ (ОКВ).

Остается сказать несколько слов о практической применимости простых расчетов по методу возмущений для выяснения влияния заместителя, вводимого в сопряженную систему. Нетрудно показать, что изменение энергии перехода $N \rightarrow V_1$ в результате изменения кулоновского интеграла в положении μ на величину $\delta\alpha_\mu$ определяется выражением

$$\delta E(N \rightarrow V_1) = (c_{\mu f}^2 - c_{\mu i}^2) \delta\alpha_\mu \quad (13.104)$$

где индексы j и i соответствуют МО, между которыми осуществляется переход электрона. В табл. 13.7 приведены численные значения констант, рекомендуемых Маррелом для оценки влияния заместителя на положение полосы перехода $N \rightarrow V_1$; в этом приближении рассматривается лишь индуктивное влияние заместителя.

Таблица 13.7

Значения констант $\delta\alpha_{\mu}$, определяющих индуктивное влияние заместителей (см^{-1}) [2]

Заместитель ^a	Неальтернантная система	Альтернантная система
ОН	—	13 780
ОМе	—	11 870
NH ₂	13 750	13 880
Cl	3 540	5 370
Br	2 960	5 480
CH ₃	3 290	4 290
CN	—3 330	—6 710
COOH	—4 750	—11 850
CHO	—5 420	—17 280
NO ₂	—8 710	—
N ^b	—18 750	—17 500

^a Учитывается индуктивный эффект данного заместителя.

^b Атом азота, замещающий группу =СН— непосредственно в сопряженной системе.

13.3.2. Люминесцентные явления (флуоресценция, фосфоресценция)

До сих пор мы рассматривали процессы, при которых молекула, поглощая квант энергии, переходит из более низкого по энергии состояния в различные энергетически более высокие состояния. Теперь обсудим процессы дезактивации электронно-возбужденных молекул. Такие процессы подразделяются на два типа: излучательные (флуоресценция, фосфоресценция) и безызлучательные (внутренняя конверсия). О флуоресценции говорят в том случае, когда при испускании излучения мультиплетность состояния не изменяется (например, при переходах $S_1 \rightarrow S_0$). В случае фосфоресценции при испускании мультиплетность состояния изменяется; важнейшим переходом такого типа является переход $T_1 \rightarrow S_0$.

В процессах испускания излучения большое значение имеют первые возбужденные состояния, S_1 и T_1 . Переходы из более высоковозбужденных состояний (S_x, T_x) в состояния S_1, T_1 и S_0

осуществляются очень быстро (за редким исключением, как, например, флуоресценция на переходе $S_2 \rightarrow S_0$ в азулене) и являются безызлучательными. В молекулах с синглетным основ-

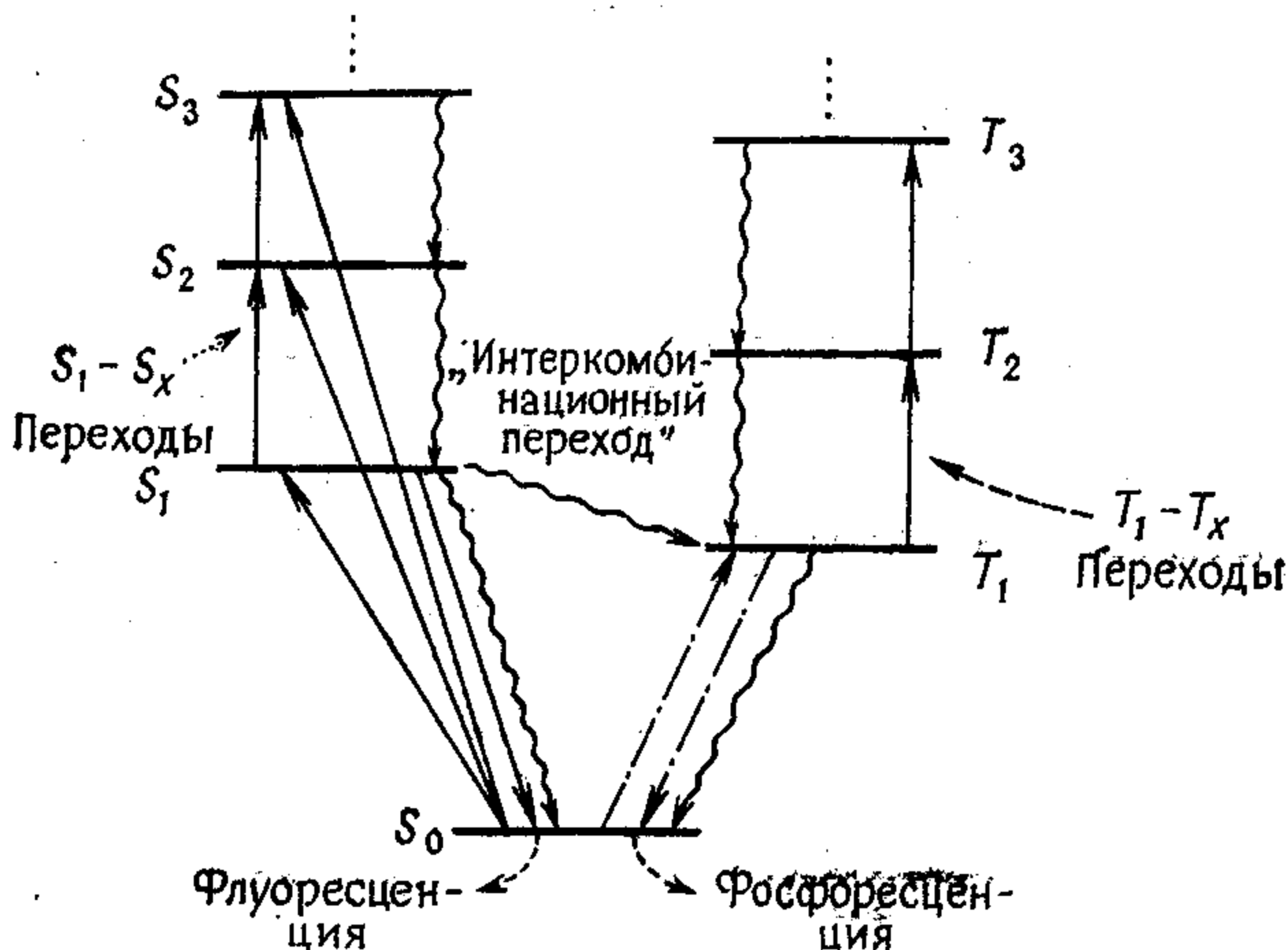


Рис. 13.49. Обобщенная диаграмма Яблонского с обозначениями различных разрешенных (—), запрещенных (---) и безызлучательных (~~~~) переходов.

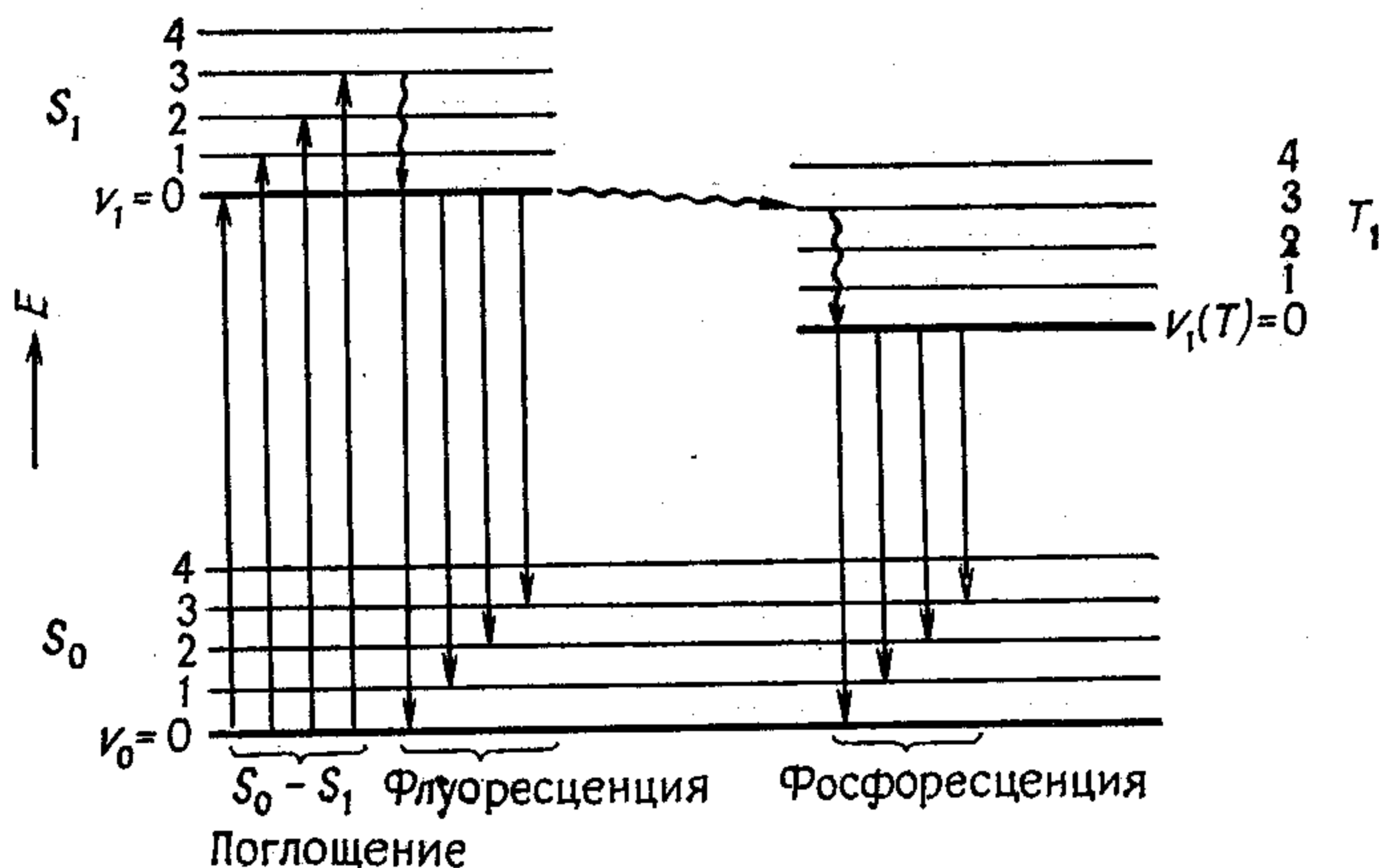


Рис. 13.50. Колебательная структура поглощательных ($S_0 - S_1$) и испускаемых (флуоресцентных, фосфоресцентных) переходов.

ным состоянием уровень T_1 расположен всегда ниже уровня S_1 , поэтому полоса фосфоресцентного излучения обнаруживается при больших длинах волн, чем полоса флуоресценции. Разные типы процессов поглощения и дезактивации схематически

изображены на рис. 13.49. На рис. 13.50 показаны только состояния S_0 , S_1 и T_1 ; из рассмотрения этого рисунка становится понятным, почему колебательная структура полосы поглощения, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_1$ (или $S_0 \rightarrow T_1$), и полосы флуоресценции (или фосфоресценции), соответствующей переходу $S_1 \rightarrow S_0$ (или $T_1 \rightarrow S_0$), часто оказывается приблизительно зеркально симметричной. Измерение кривых поглощения и испускания помогает установить положение колебательного перехода $0 \rightarrow 0$.

Первые возбужденные синглетное и триплетное состояния существенно отличаются друг от друга по времени жизни: время жизни состояния S_1 составляет $10^{-9} - 10^{-7}$ с, тогда как время жизни состояния T_1 достигает $10^{-4} - 10$ с. Затухание флуоресценции происходит по закону реакции (процесса) первого порядка. Между средним временем жизни флуоресцентного состояния τ_F и константой скорости затухания флуоресценции k_F существует такая связь:

$$k_F = \frac{1}{\tau_F}. \quad (13.105)$$

Наблюдаемое среднее время жизни состояния S_1 (τ_F) в большинстве случаев определяется различными процессами дезактивации: флуоресценцией, безызлучательным переходом $S_1 \rightarrow S_0$ и переходом между состояниями S_1 и T_1 (интеркомбинационный переход). Интенсивность фосфоресценции также убывает в экспоненциальной зависимости от времени.

Большое различие времени жизни для состояний S_1 и T_1 становится понятным, если учесть соотношение между временем жизни τ_0 и коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания $A_{2 \rightarrow 1}$ (величиной, связанной с силой осциллятора):

$$A_{2 \rightarrow 1} = C \int \epsilon d\tilde{\nu} = \frac{1}{\tau_0}, \quad (13.106)$$

где $C = 8\pi c \tilde{\nu}^2 n^2 \cdot 2,303/N_A$ (c — скорость света, $\tilde{\nu}$ — волновое число максимума полосы испускания, n — показатель преломления среды, ϵ — молярный коэффициент поглощения, N_A — число Авогадро). Малое значение интеграла $\int \epsilon d\tilde{\nu}$ для перехода $T_1 \rightarrow S_0$ объясняет относительно большое время жизни состояния T_1 .

Наконец, следует остановиться на квантовых выходах флуоресценции и фосфоресценции (соответственно Φ_F и Φ_P), которые определяются следующим образом:

$$\Phi_F = \frac{n_F(h\nu)}{n_A(h\nu)}, \quad (13.107)$$

$$\Phi_P = \frac{n_P(h\nu)}{n_A(h\nu)}. \quad (13.108)$$

где n_F (или n_P) — число квантов, испускаемых при флуоресценции (или фосфоресценции), а n_A — число квантов, поглощенных при возбуждении на переходе $S_0 \rightarrow S_1$.

Когда исследуемая система не подвергается фотохимическому разложению и квантовый выход внутренней конверсии (колебательной дезактивации) мал, можно записать условие баланса

$$\varphi_F + \varphi_P \approx 1. \quad (13.109)$$

Таким образом, флуоресценция и фосфоресценция оказываются взаимосвязанными процессами.

Измерение абсолютных квантовых выходов крайне затруднено. Намного легче и более распространено измерение относительных квантовых выходов, например, при помощи раствора родамина В.

Следует отметить, что в отличие от флуоресценции, которая часто наблюдается в растворах даже при комнатной температуре, фосфоресценция при аналогичных условиях возникает лишь в исключительных случаях. Поэтому обычно фосфоресценцию исследуют в твердых «стеклах» (застывшие прозрачные смеси нескольких растворителей) при температуре жидкого азота.

13.3.3. Фотохимия

Возбуждение молекулы из основного состояния в возбужденные состояния S и T , как правило, сопровождается значительным перераспределением электронов. Это обстоятельство имеет важное значение для фотохимии, которая занимается исследованием возбужденных молекул, причем главным образом в первом синглетном и триплетном состояниях. Рассмотрим в качестве примера фенол; на рис. 13.51 приведены соответствующие молекулярные диаграммы для состояний S_0 , S_1 и T_1 . Более высокие возбужденные состояния представляют меньший интерес, поскольку молекула очень быстро (за время порядка 10^{-14} с) переходит в результате безызлучательных процессов в состояния S_1 и T_1 . Данные об электронной плотности, порядках связей и свободных валентностях показывают, что при возбуждении молекулы фенола в распределении электронов происходят глубокие изменения. В целом можно сказать, что, хотя время жизни возбужденных состояний невелико, им отвечают частицы, физические и химические свойства которых настолько отличаются от свойств той же молекулы в основном состоянии, что было бы совершенно ошибочно переносить на возбужденные состояния закономерности, относящиеся к основному состоянию. Например, значения констант диссоциации могут измениться

в миллионы раз, дипольные моменты на порядок (в некоторых случаях возбуждение сопровождается изменением направления вектора дипольного момента), а центры нуклеофильного замещения могут стать центрами электрофильного замещения, и наоборот. Разумеется, относительно короткое время жизни возбужденных частиц в большинстве случаев не позволяет использовать

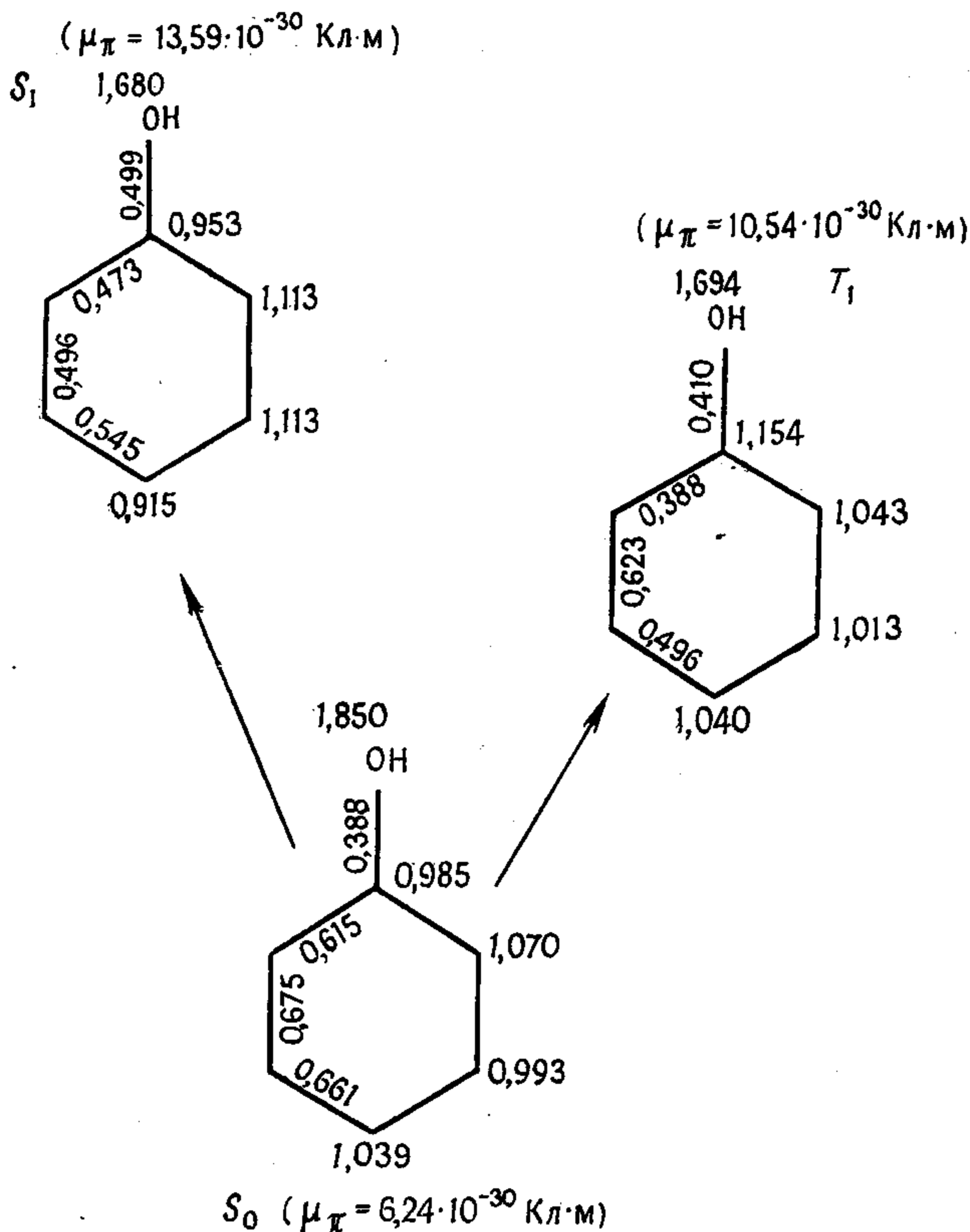


Рис. 13.51. Молекулярные диаграммы молекулы фенола в основном (S₀) и возбужденных (S₁, T₁) состояниях, полученные методом ОКВ ССП.

для установления их физических свойств классические методы, однако для этого удалось разработать различные косвенные методы.

Мы не приводим здесь подробных данных о времени жизни, способах дезактивации и других характеристиках возбужденных состояний, которые можно найти в литературе, посвященной эмиссионным явлениям. Сделаем лишь несколько замечаний об отдельных физических свойствах (геометрии, дипольном моменте, спектральных свойствах) и реакционной способности моле-

кул в возбужденных состояниях (константы равновесия и константы скорости).

Общее выражение для дипольного момента показывает, что его вычисление в случае возбужденных состояний ничем не отличается от вычисления дипольного момента молекулы в основном состоянии. Сложнее определить его экспериментально. Если молекула имеет достаточно большой постоянный диполь ($\mu > 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), он ориентируется в сильном магнитном поле, что обнаруживается по появлению дихроизма. Введем определение величины L_χ :

$$L_\chi = - \frac{\Delta I}{I} \frac{1}{2,3\epsilon_r E^2}, \quad (13.110)$$

где χ — угол между вектором электрической составляющей линейно-поляризованного света (при помощи которого проводится спектроскопическое исследование образца) и направлением внешнего электрического поля, наложенного на образец; $\Delta I/I$ — относительное изменение плотности светового потока под влиянием внешнего поля, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость среды, а E — напряженность внешнего электрического поля. Величина L_χ является довольно сложной функцией изменения дипольного момента (которым сопровождается переход из основного в любое возбужденное состояние молекулы), и ее можно использовать (при наличии сведений о дипольном моменте молекулы в основном состоянии) для вычисления значений дипольного момента в возбужденных состояниях. Такой подход позволяет также определять поляризуемость исследуемой молекулы в возбужденных состояниях.

Для определения дипольного момента флуоресцирующих молекул в первом возбужденном синглетном состоянии достаточно иметь обычное экспериментальное оборудование. Сдвиг между положениями максимумов поглощения и испускания ($\Delta\tilde{\nu}$) в средах с различной относительной диэлектрической проницаемостью зависит от изменения дипольного момента:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\Delta\mu)^2 + \text{const}, \quad (13.111)$$

где $\Delta\mu = \mu_{E_x} - \mu_G$ (индексы E_x и G указывают возбужденное и основное состояния), h — постоянная Планка, c — скорость света, a — эффективный радиус, характеризующий объем молекулы; величина Δf определяется соотношением

$$\Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (13.112)$$

где ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость, а n — показатель преломления растворителя. Согласно равенству

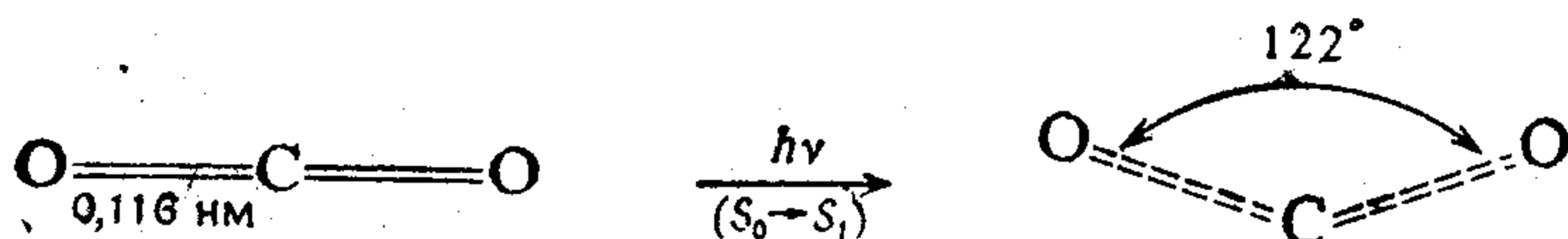
(13.111), величина $\Delta\bar{\nu}$ линейно зависит от Δf , а из коэффициента пропорциональности

$$k = \frac{2(\Delta\mu)^2}{hca^3} \quad (13.113)$$

можно вычислить $\Delta\mu$:

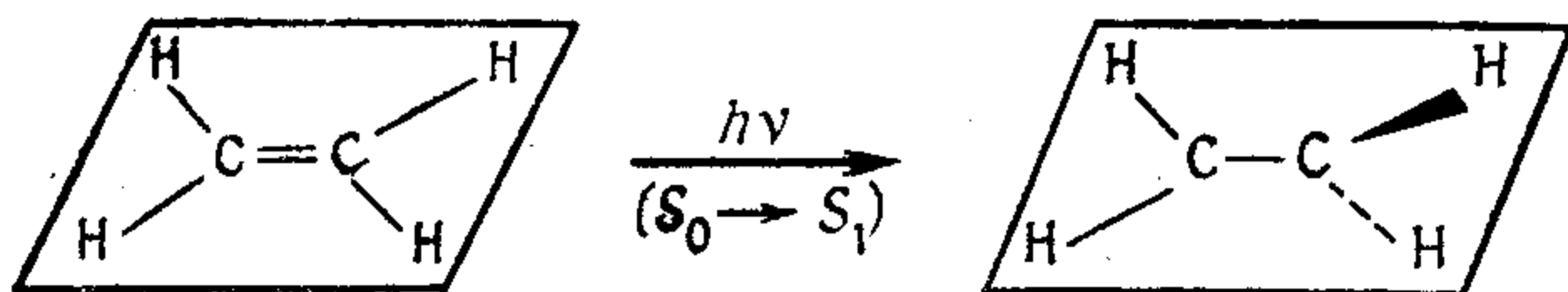
$$\mu_{\text{Ex}} = \mu_{\text{G}} + (khca^3/2)^{1/2}. \quad (13.114)$$

Приведенные на рис. 13.52 молекулярные диаграммы для молекулы аценафтилена показывают, что при возбуждении происходят значительные изменения порядков связей, а следовательно, и длин связей. Общая форма больших молекул при возбуждении сохраняется, однако возбуждение малых молекул иногда сопровождается существенными изменениями геометрии. Например, многие линейные трехатомные молекулы в возбужденном состоянии принимают изогнутую форму. Проиллюстрируем это на примере молекулы CO_2 :



(S_0 и S_1 — синглетные основное и первое возбужденное состояния).

При возбуждении этилена происходит поворот плоскостей групп CH_2 :



Несмотря на то, что молекулы в первом возбужденном триплетном состоянии имеют довольно короткое время жизни (10^{-3} — 10^0 с), возможности современной электроники позволяют измерять электронные спектры поглощения таких возбужденных частиц. Разумеется, для этого в исследуемом растворе необходимо получить достаточно высокую концентрацию возбужденных частиц (заселенность триплетного состояния). Такого повышения концентрации следует достичь за очень короткий промежуток времени; это осуществляется при помощи техники импульсного фотолиза, разработанной Портером. Принципиальная схема экспериментальной установки довольно простая (рис. 13.53). Понятно, что спектрофотометрирование должно проводиться сразу

же после импульсного облучения образца. К оборудованию, позволяющему регистрировать спектр, предъявляются высокие тре-

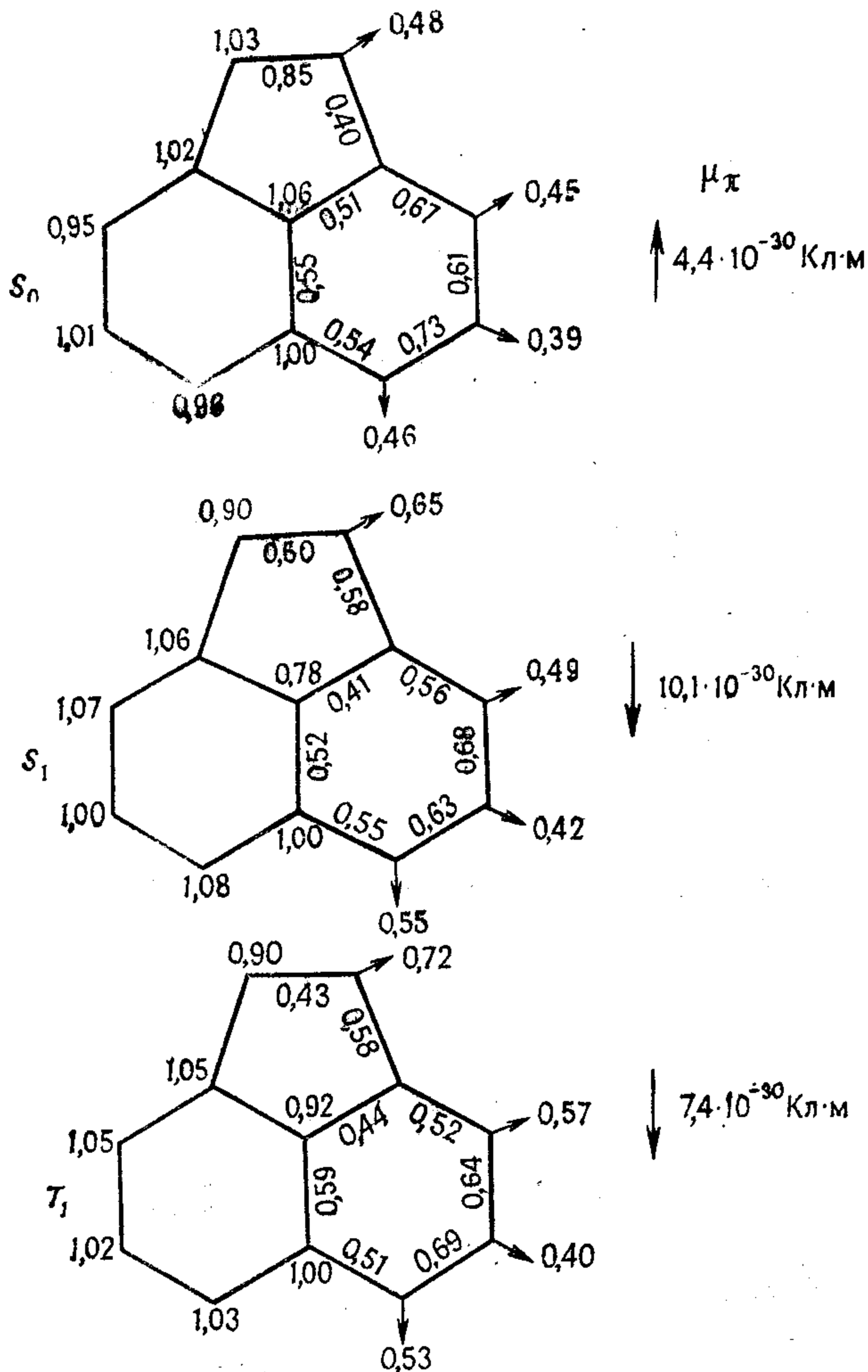


Рис. 13.52. Молекулярные диаграммы молекулы аценафтилена в основном (S_0) и возбужденных (S_1 , T_1) состояниях, полученные методом ОКВ ССП. На рисунке указаны также π -электронные вклады в дипольный момент молекулы и их направление.

бования. Многие полосы в спектрах переходов $T \rightarrow T$ обладают большой интенсивностью, поскольку такие переходы являются разрешенными. В качестве примера на рис. 13.54 приведен спектр триплет-триплетного поглощения антрацена и для

сравнения с ним — результаты полуэмпирического квантовохимического расчета этой молекулы. При помощи методики пикосекундного импульсного фотолиза удалось измерить спектры поглощения молекул (бензоидных углеводородов) в первом возбужденном синглетном состоянии, время жизни которого состав-

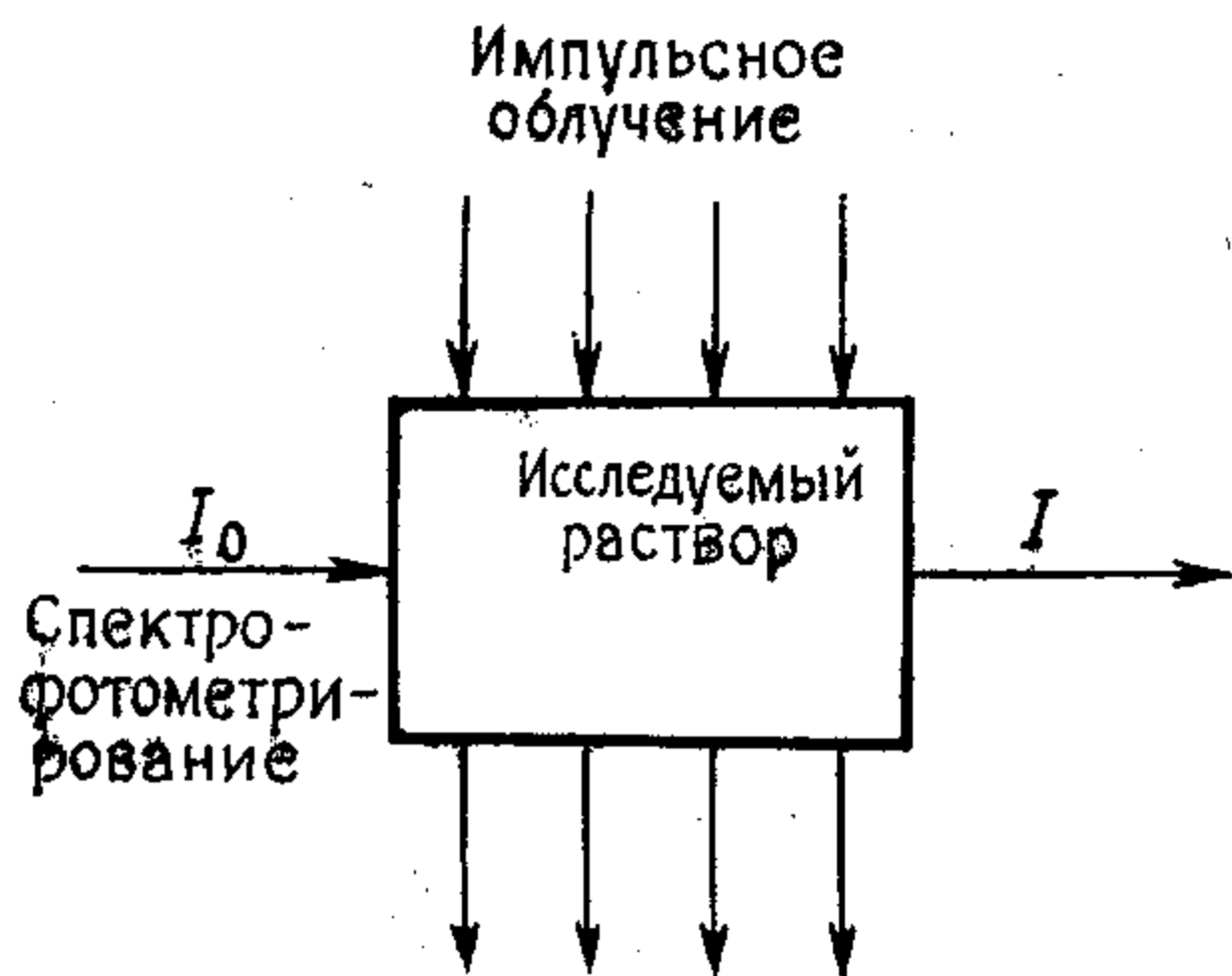


Рис. 13.53. Схема наблюдения спектра триплет-триплетного поглощения.

ляет $\sim 10^{-8}$ с. Для их интерпретации можно использовать разности энергий возбужденных состояний, вычисляемых методом ППП при интерпретации обычных электронных спектров (переходы $S_0 \rightarrow S_x$).

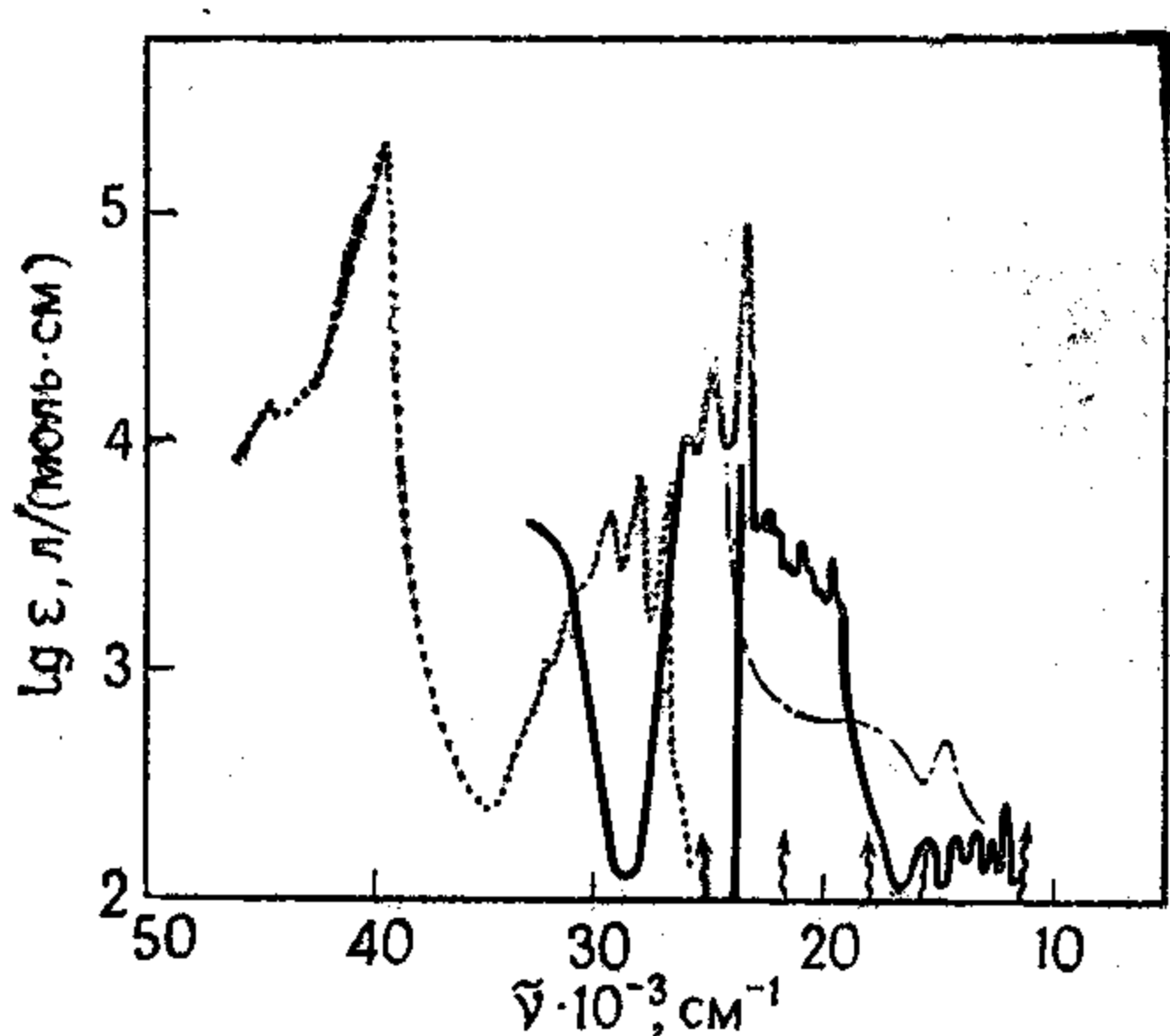


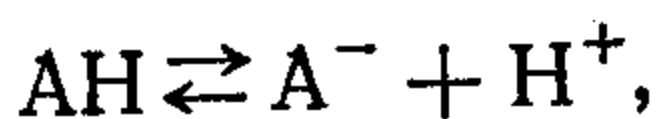
Рис. 13.54. Спектр триплет-триплетного поглощения антрацена (раствор в этанол-метанольной смеси, 113 К) и его сопоставление с результатом расчета по методу ОКВ ССП (волнистыми стрелками указаны запрещенные переходы). Для сравнения приведены также кривые поглощения, соответствующие переходам $S_0 - S_x$ (.....) и $S_0 - T$ (---).

Время жизни возбужденных состояний достаточно велико, чтобы в них могло установиться кислотно-основное равновесие. Фёрстер предложил подход, позволяющий вычислять величину рН в возбужденных состояниях (pK^*) на основе простого термодинамического баланса. Для вычисления pK^* необходимо знать величину pK (в основном состоянии) и энергию перехода в первое возбужденное состояние (положение первой полосы поглощения) кислоты и сопряженного основания. В предположении, что изменение энтропии протонирования одинаково для основного и возбужденного состояний ($\Delta S = \Delta S^*$), для констант дис-

социации можно записать следующее соотношение:

$$\lg \frac{K^*}{K} = \frac{\Delta H - \Delta H^*}{RT} = \frac{\Delta E_{\text{АН}} - \Delta E_{\text{А}^-}}{RT}, \quad (13.115)$$

где $\Delta E_{\text{АН}}$ ($\Delta E_{\text{А}^-}$) — энергия перехода в первое возбужденное состояние кислоты (сопряженного основания); остальные обозначения имеют обычный смысл. Константа равновесия относится к процессу



$$K = \frac{a_{\text{А}^-} \cdot a_{\text{Н}^+}}{a_{\text{АН}}}. \quad (13.116)$$

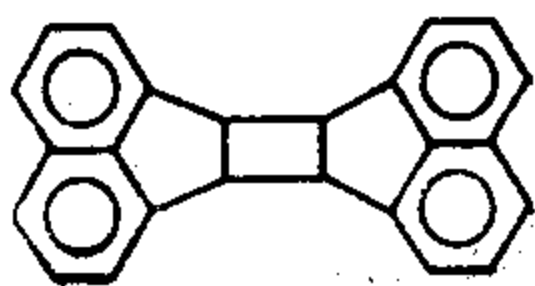
Вид уравнения (13.115) становится понятным, если изобразить рассматриваемый процесс графически, как это сделано на рис. 13.55 (так называемый цикл Фёрстера). Определение величин ΔH , $\Delta E_{\text{АН}}$ и $\Delta E_{\text{А}^-}$ не составляет труда; искомая величина ΔH^* находится из условия

$$\Delta H^* = \Delta H + \Delta E_{\text{А}^-} - \Delta E_{\text{АН}}. \quad (13.117)$$

Изменения pK бывают настолько велики, что, например, очень слабые кислоты (сравнимые, скажем, с фенолом) становятся кислотами, сила которых сопоставима с силой минеральных кислот.

Нетрудно понять, почему окисление и восстановление многих веществ облегчается в возбужденных состояниях (соответствующие процессы называются фотоокислением и фотовосстановлением). Приведенная на рис. 13.56 одноэлектронная схема показывает, что возбуждение, как правило, снижает потенциал ионизации (ПИ) и приводит к увеличению сродства к электрону (СЭ), что облегчает окисление и восстановление.

Переход в электронно-возбужденные состояния, вообще говоря, сопровождается снижением порядков связей (заселенностей перекрывания), т. е. возрастанием «свободных валентностей» и повышением реакционной способности (см. разд. 16. 5.1), причем не только у сопряженных соединений. Димеризацию аценафтилена в возбужденном состоянии с образованием соединения I можно объяснить, если учесть, насколько возрастает свободная валентность атомов 1 и 2. Однако интереснее всего тот факт, что область 5-членного цикла становится центром



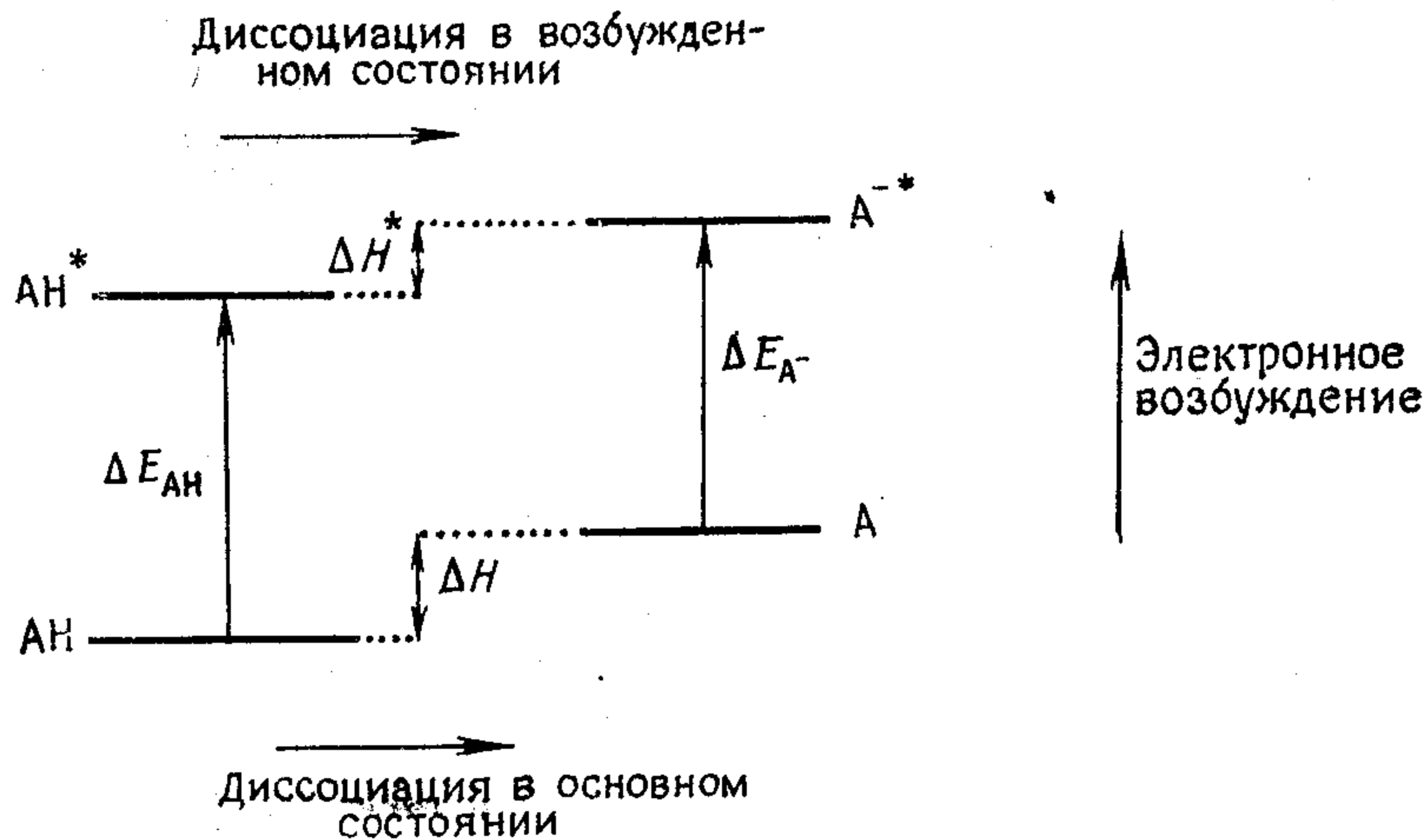


Рис. 13.55. Цикл Фёрстера для вычисления r_K в возбужденном состоянии.

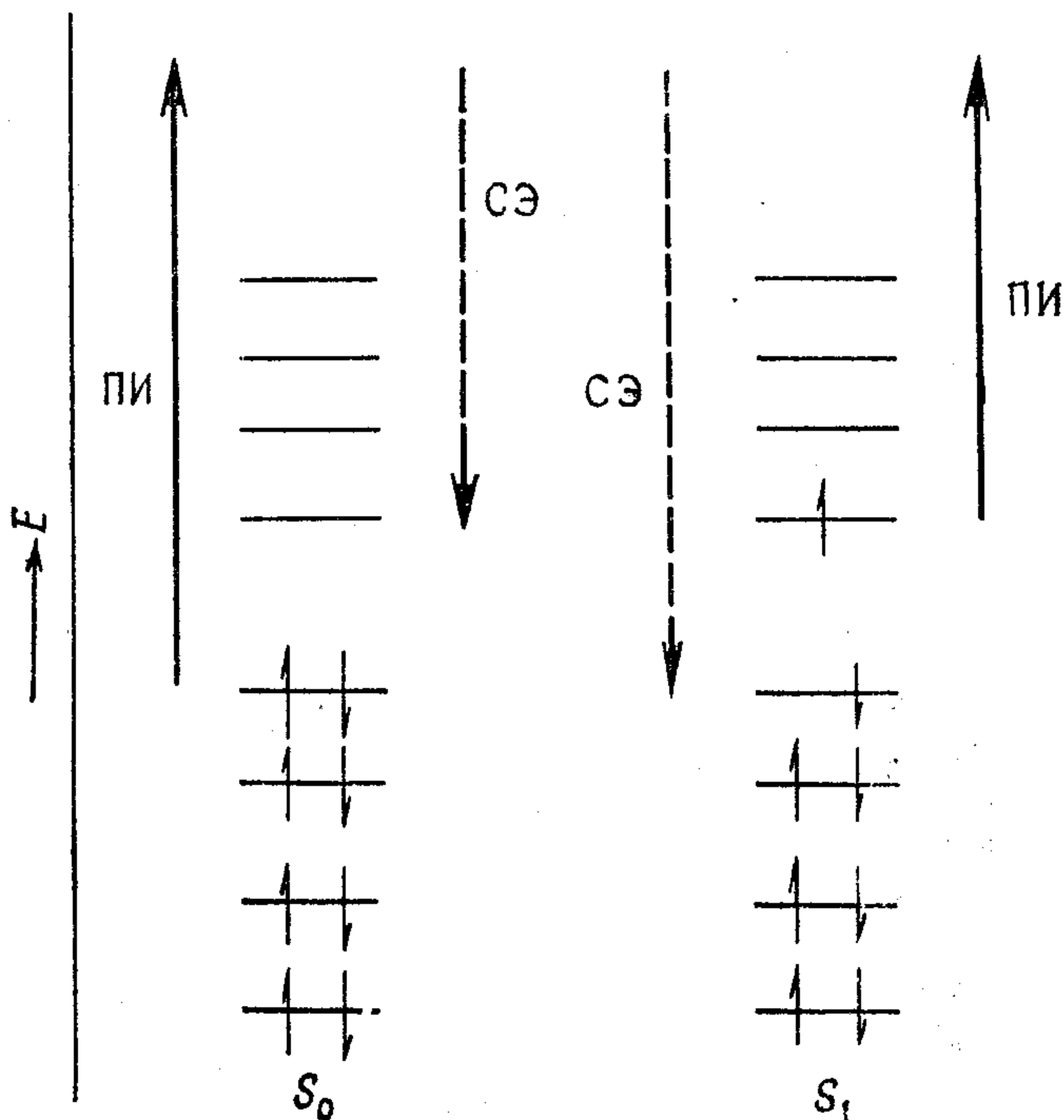


Рис. 13.56. Потенциал ионизации (ПИ) и сродство к электрону (СЭ) молекулы в основном (S_0) и возбужденном (S_1) состояниях.

нуклеофильных реакций, в то время как в основном состоянии она является центром электрофильных реакций. Такое изменение характера реакционного центра оказывается почти повсеместным явлением. Нетрудно понять, что благодаря этому обстоятельству экспериментальная химия получает новые широкие возможности при соответствующей постановке эксперимента.

В заключение следует отметить, что возбуждение $N \rightarrow V_1$ в приближении метода МОХ эквивалентно одновременному образованию анион- и катион-радикалов. С учетом этого обстоятельства становится очевидным сходство химии ион-радикалов и химии возбужденных состояний.

Список литературы

1. West W. (Ed.), Chemical Application of Spectroscopy, Interscience, New York, 1956, 1968.
2. Murrell J. N., The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London, 1963.
3. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. S., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964.
4. Sandorfy C., Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1961.
5. Parr R. G., The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1964.
6. Gerson F., Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
7. По спектроскопии неорганических комплексных соединений см. [76—78] в списке литературы к гл. 10.

14. Магнитные свойства молекул

Данная глава посвящена краткому рассмотрению двух магнитных свойств систем с замкнутой электронной оболочкой [1—4] — магнитной восприимчивости и ее анизотропии. О поведении протонов в условиях наблюдения ЯМР уже упоминалось выше (см. разд. 13.2.4).

Внешнее магнитное поле, действующее на молекулу, индуцирует в ней электрические токи различного типа: атомные, либо межатомные и диамагнитные, либо парамагнитные. Способность системы к намагничиванию характеризуется восприимчивостью, а чаще всего — величиной удельной восприимчивости $\kappa_{уд}$:

$$\kappa_{уд} = \frac{\kappa}{\rho}, \quad (14.1)$$

где ρ — плотность исследуемого вещества, а κ — магнитная восприимчивость, определяемая следующим образом:

$$\kappa = \frac{M}{H}; \quad (14.2)$$

здесь M — намагниченность образца, а H — напряженность приложенного внешнего магнитного поля. Для упрощения принимается предположение, что направление внешнего магнитного поля совпадает с направлением одной из осей декартовой системы координат. Это позволяет рассматривать напряженность магнитного поля как скалярную величину, не умаляя общности результатов. Произведение удельной восприимчивости $\kappa_{уд}$ вещества [(определяемой выражением (14.1))] и его молярной плотности называется молярной восприимчивостью κ_m . По величине восприимчивости κ все вещества подразделяются на диамагнитные ($\sim 10^{-5}$), парамагнитные ($\sim 10^{-3}$) и ферромагнитные ($10^{-1} — 10^5$).

При рассмотрении органических соединений мы прежде всего будем интересоваться их диамагнетизмом (естественно, здесь не будут обсуждаться парамагнитные свойства радикалов в условиях наблюдения ЭПР), а при рассмотрении неорганических соединений (точнее, комплексных соединений переходных элементов) — наоборот, их парамагнетизмом.

Для этой второй группы веществ представляет интерес зависимость между определяемой экспериментально молярной восприимчивостью и магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}}$, который можно вычислить из теоретических характеристик. Для атомов и ионов, электронная система которых находится в состоянии, описываемом квантовым числом J , молярная восприимчивость χ_m (в м³/моль) описывается выражением

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 J (J + 1) \beta_e^2 \mu_0}{3kT}, \quad (14.3)$$

где N_A , k и T имеют обычный смысл; β_e — магнетон Бора [см. (13.41)]

$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e}, \quad (14.4)$$

μ_0 — восприимчивость вакуума и g — множитель Ланде*). Обозначая выражение $g \sqrt{J(J+1)}$, представляющее собой так называемый эффективный магнетонный коэффициент как $\mu_{\text{эфф}} = |\mu_{\text{эфф}}|$, равенство (14.3) можно переписать в виде

$$\chi_m = \frac{N_A \beta_e^2 \mu_0}{3kT} \mu_{\text{эфф}}^2. \quad (14.5)$$

Следует отметить, что измерения никогда не приводят к значениям, отвечающим выражению (14.5). Причиной этого является «погашение» орбитальных вкладов в восприимчивость под влиянием кристаллического поля; в результате g оказывается приблизительно равным 2, так что $\mu_{\text{эфф}}$ обычно описывается простым выражением

$$\mu_{\text{эфф}} \approx g \sqrt{S(S+1)} = 2 \sqrt{S(S+1)}, \quad (14.6)$$

которое сразу же дает искомый результат, если известно число неспаренных электронов атома. Однако в общем случае приходится учитывать квантовые числа L и S , поэтому квантовомеханическое выражение для вычисления магнитного момента электрона в свободном атоме имеет вид

$$\mu = \int \chi_j^* \mu \chi_j d\tau, \quad (14.7)$$

где χ_j -АО описывает состояние электрона в ионе, а одноэлектронный оператор μ представляет собой векторную величину

*) Для свободного иона этот множитель можно просто выразить через квантовые числа L , S и J (в предположении справедливости приближения рассел-саундеровой связи):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

$\mu = L + 2S$. Разность между экспериментальными и вычисленными по выражению (14.6) значениями магнитных моментов позволяет делать выводы о геометрии исследуемых соединений.

В образце, помещенном в магнитное поле с напряженностью H , индуцируется пропорциональный ей магнитный момент μ ; коэффициент пропорциональности является удельная восприимчивость

$$\mu = \kappa_{уд} m H, \quad (14.8)$$

где m — масса образца. В выражении (14.8) учитывается возможность различной ориентации образца по отношению к внешнему полю. Величину индуцируемого момента можно определить при помощи весов Гуи (рис. 14.1) по изменению веса образца

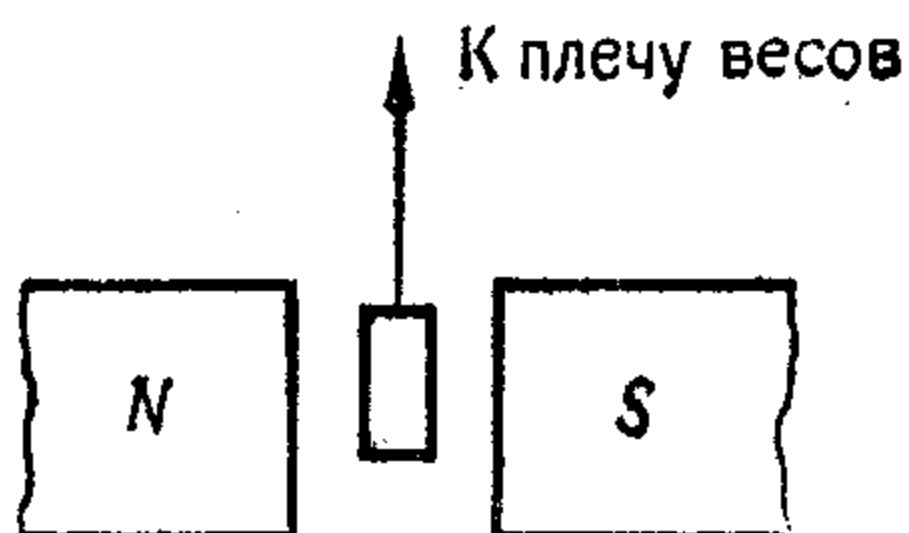


Рис. 14.1. Измерение магнитного момента (N и S — полюса магнита).

под действием налагаемого внешнего магнитного поля. Чем больше восприимчивость образца, тем сильнее он втягивается в магнитное поле. Весы калибруются при помощи веществ, восприимчивость которых достаточно хорошо изучена (например, сульфида меди или воды). Для молекулярных веществ представляет интерес измерение молярной восприимчивости в направлении главных осей молекулы, т. е. величин κ_{mx} , κ_{my} и κ_{mz} , где x , y и z — главные оси молекулы. В дальнейшем изложении используются упрощенные обозначения: κ_x , κ_y и κ_z .

Паскаль показал, что молярные восприимчивости веществ можно представить в виде суммы атомных восприимчивостей и восприимчивостей связей, а также структурных вкладов (табл. 14.1 и 14.2):

$$\kappa_m = \sum \kappa_A + \sum \lambda, \quad (14.9)$$

где λ — структурные параметры Паскаля (табл. 14.2). Это выражение широко используется при изучении структурных проблем. Если определенному соединению (для которого известно экспериментальное значение κ_m) можно приписать несколько различных структур, которым отвечают разные значения κ_m , вычисленные при помощи равенства (14.9), то наиболее правдоподобной структурой признается та, для которой вычисленное

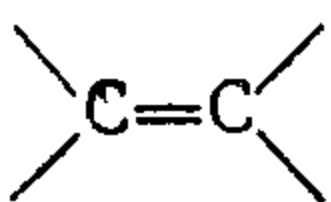
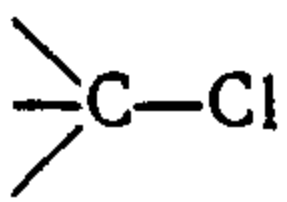

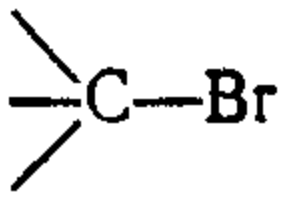
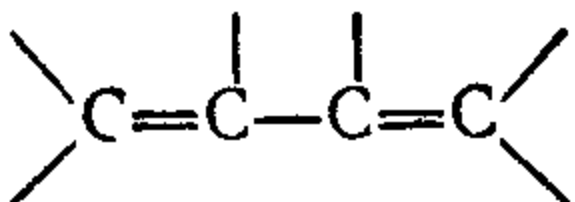
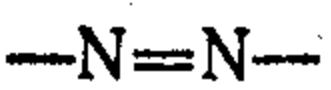

Таблица 14.1

Аддитивные постоянные Паскаля χ_A
для некоторых элементов

Элемент (тип соединения)	$\chi_A \cdot 10^6$, см ³ /моль
H	-36,82
C	-75,40
N (алифатические)	-69,99
N (циклические)	-57,93
N (амиды)	-19,35
N (имиды)	-26,51
O (спирты, простые эфиры)	-57,93
O (альдегиды, кетоны)	+21,61
O (карбонилы, сложные эфиры)	-42,22
B	-88,0
F	-144,5
Cl	-252,6
Br	-384,5
S	-188,5
Se	-289,0
P	-125,7
Li	-52,8
Na	-115,6

Таблица 14.2

Структурные параметры Паскаля λ

Элемент, связь	$\lambda \cdot 10^6$, см ³ /моль	Элемент, связь	$\lambda \cdot 10^6$, см ³ /моль
	+69,11		+38,95
	+10,05		+51,52
	+133,20	C ₃ (α, γ, δ, ε) ^a	-16,34
	+22,62	C ₄ (α, γ, δ, ε) ^a	-19,48
	+10,05	C ₃ (β), C ₄ (β) ^a	-6,28
C _{аром} (в одном цикле)	-3,02	C (цикл: 3)	+51,52
C _{аром} (в двух циклах)	-38,95	C (цикл: 4) ^б	+38,33
C _{аром} (в трех циклах)	-50,26	C (цикл: 5) ^б	-12,31
		C (цикл: 6) ^б	+10,81

^a C_i (α) — атом углерода в α-положении к кислороду, присоединенному к *i*-му следующему атому (не считая водорода).

^б В скобках указано число атомов углерода в неароматическом цикле.

значение χ_m лучше всего соответствует $(\chi_m)_{\text{эксп}}$. Для делокализованных циклических π -систем типичны значительная экзальтация диамагнитной восприимчивости и ее высокая анизотропия. Первая из этих особенностей означает, что абсолютное значение χ_m , вычисленное для одной кекулевской структуры сопряженного (ароматического) соединения, оказывается намного меньше экспериментального значения. Например, соответствующие значения для бензола составляют $-503 \cdot 10^{-6}$ и $-691 \cdot 10^{-6}$ см³/моль. Анизотропия диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi_m$ плоской молекулы определяется следующим образом:

$$\Delta\chi = \chi_z - \frac{\chi_x + \chi_y}{2}, \quad (14.10)$$

где χ_z — молярная восприимчивость в направлении оси, перпендикулярной плоскости молекулы. Для бензола $\Delta\chi_m$ прибли-

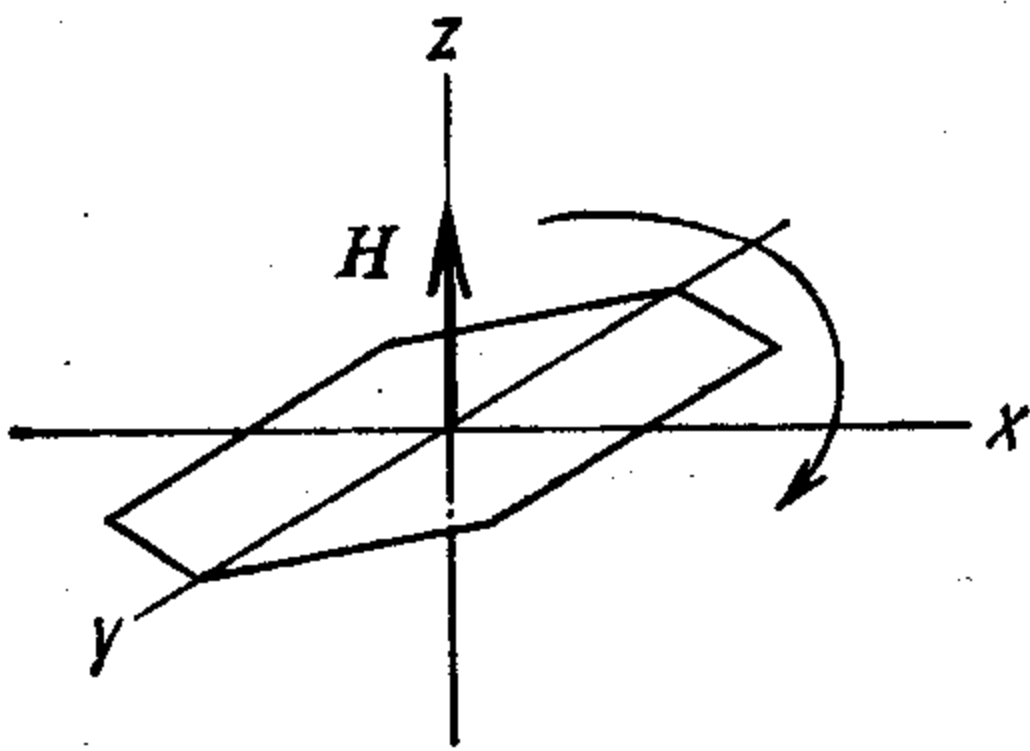


Рис. 14.2. Ориентация внешнего магнитного поля, определяемая вектором напряженности H , и направление индуцированного кругового тока.

тельно равна $-754 \cdot 10^{-6}$ см³/моль; в полициклических бензоидных углеводородах анизотропия возрастает при увеличении размеров молекул. Экзальтация и анизотропия диамагнитной восприимчивости оказываются симбатными соответствующим энергиям делокализации. Полинг интерпретировал высокие значения анизотропии (а также большие значения восприимчивости для сопряженных углеводородов) при помощи представления об электронном токе между центрами сопряженной системы, возникающем под влиянием внешнего поля. Если напряженность внешнего магнитного поля H направлена вдоль оси z [равенство (14.10)] вверх от плоскости молекулы, то индуцируемый им кольцевой ток циркулирует по часовой стрелке вокруг оси z (рис. 14.2). Этому кольцевому току соответствует индуцированный магнитный момент, направленный также вдоль оси z , но в противоположном направлении. Для объяснения очень высоких значений анизотропии в плоских сопряженных молекулах существенно то обстоятельство, что индуцированному моменту отвечает восприимчивость (которая представляет собой вклад в «исходное» значение), ориентированная в направлении, перпендикулярном плоскости кольца.

Чтобы провести количественное исследование поведения электрона под влиянием внешнего магнитного поля, вместо обычного гамильтониана

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \nabla \right)^2 + \mathcal{V} \quad (14.11)$$

следует использовать гамильтониан в форме

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \mathcal{V}, \quad (14.12)$$

где \mathbf{A} — вектор-потенциал поля, который связан с напряженностью \mathbf{H} магнитного поля соотношением

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (14.13)$$

Использование определенного таким образом гамильтониана позволяет получить (довольно сложным способом) вековые уравнения, модифицированные с учетом наличия внешнего магнитного поля. Проанализируем соответствующие выражения для орбитальных энергий $E'_j = \alpha + k'_j \beta$, вычисленные в рамках метода МОХ. Для циклических полиенов значения k'_j определяются следующим образом («штрихованные» величины относятся к молекуле, помещенной во внешнее поле):

$$k'_j = 2\beta \cos \left[\frac{2\pi}{m} (j + f) \right], \quad (14.14)$$

в то время как в отсутствие магнитного поля для этих соединений справедливо обычное выражение

$$k_j = 2\beta \cos \frac{2\pi j}{m}, \quad (14.15)$$

где $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ $\begin{cases} \pm 1/2 (m - 1) & \text{для нечетных } m, \\ \pm 1/2 (m) & \text{для четных } m. \end{cases}$

В выражении (14.14) f определяется соотношением

$$f = \frac{eS}{h} B, \quad (14.16)$$

где e — элементарный заряд, h — постоянная Планка, S — величина, имеющая размерность площади (в данном случае она имеет значение $2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$), а B — индукция внешнего магнитного поля. Подстановка численных значений в (14.16) для поля с индукцией 1 Т дает

$$f = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{-19} \cdot 1}{6,625 \cdot 10^{-34}} \approx 0,5 \cdot 10^{-4},$$

что, очевидно, представляет собой очень малую величину.

Магнитный момент системы, характеризуемой спиновым квантовым числом S и имеющей n неспаренных электронов, в случае соединений переходных элементов определяется простым выражением

$$\mu = 2 \sqrt{[S(S+1)]} \beta_e = \sqrt{[n(n+2)]} \beta_e, \quad (14.17)$$

в котором β_e — магнетон Бора [см. (14.4)], а n — число неспаренных электронов. Простой вид выражения (14.17) связан с тем, что в указанных соединениях вклад, обусловленный орбитальным движением электронов, чаще всего пренебрежимо мал, и поэтому достаточно вычислить лишь спиновый вклад. Зная магнитный момент соединения, можно определить его молярную магнитную восприимчивость:

$$\chi_m = \frac{\mu^2}{3kT} \mu_0 N_A. \quad (14.18)$$

Список литературы

1. Селвуд П., Магнетохимия, ИЛ, М., 1958.
2. Hutchison C. A., Jr., in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Braude E. A., Nachod F. C. (Eds.), Academic Press, New York, 1955.
3. Salem L., The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, New York, 1966.
4. Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G., Some Aspects of Crystal Field Theory, Harper and Row, New York, 1965.

15. Термохимические свойства и устойчивость молекул

15.1. Теплоты образования и атомизации

Энтальпия образования одного моля соединения $A_mB_nC_l$ из элементов при стандартных условиях называется *теплотой образования* ($\Delta H_{\text{обр}}$):



При этом энтальпия элементов в их стандартном состоянии условно полагается равной нулю. В качестве стандартного выбирается устойчивое состояние элемента при давлении 101 кПа и температуре реакции. Например, при образовании двуокиси углерода из углерода и кислорода в качестве стандартного состояния кислорода выбирается молекулярный кислород, а в качестве стандартного состояния углерода — графит:



где тв. — твердое состояние; газ. — газообразное состояние. Если температура не указывается, считается, что данные относятся к 25 °С.

Сопоставление таких экспериментальных величин с теоретическими данными следует проводить осторожно, поскольку в теоретических расчетах получают непосредственно *теплоту атомизации* (энергию связи). Теплоту атомизации получают вычитанием из полной энергии системы энергий изолированных атомов, образующих молекулу. Следовательно, вычисленную теплоту атомизации необходимо уменьшить на энергию, затрачиваемую на атомизацию элементов в их стандартном состоянии, другими словами, учесть теплоту образования элементов из атомов.

Теоретический расчет теплоты образования веществ является одной из важнейших задач квантовой химии. Между тем мы еще не в состоянии вычислять теплоту образования веществ различных структурных типов с «химической точностью». Так называется точность, позволяющая из теплоты образования рассчитывать энтальпию реакции, которая может быть использована для достаточно точного определения констант равновесия

(в предположении, что на точность их определения не оказывает решающего влияния энтропия). И все же дело обстоит гораздо лучше, чем можно было бы ожидать. Естественно, при решении таких проблем прежде всего следует обращаться к расширенным методам, особенно к тем, в которых учитывается отталкивание электронов и отталкивание ядер. Для подобных целей совершенно непригоден метод РМХ, однако модифицированные варианты метода ППДП (например, разработанный Дьюаром метод МЧПДП/2) приводят к обнадеживающим результатам. Для иллюстрации в табл. 15.1 приведены вычисленные и установленные экспериментально значения теплот образования ряда соединений.

Таблица 15.1

Экспериментальные и рассчитанные методом МЧПДП/2
Дьюара теплоты образования (кДж/моль, при 25 °С)

Соединение	Экспериментальные данные	Расчетные данные	Относительная разность, %
H ₂ O	-242	-247	-2,0
CO ₂	-394	-389	+1,3
NH ₃	-46,1	-46,9	-1,7
CH ₄	-74,6	-67,8	+10,5
Этан	-84,6	-90,9	-6,9
Этилен	52,3	61,1	+14,4
Ацетон	-216	-237	-8,9
Нитрометан	-51,1	-62,0	-17,5
Анилин	87,1	99,7	+12,6

Удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными результатами было достигнуто для ряда *сопряженных* соединений. Теплота атомизации сопряженного углеводорода при температуре T описывается следующим соотношением [1]:

$$-\Delta H_{\text{ат}}^T = N_{\text{C}}D_{\text{CC}}^T + N_{\text{H}}D_{\text{CH}}^T + W_{\text{св}}, \quad (15.3)$$

где $W_{\text{св}}$ — π -электронный вклад в полную энергию связи молекулы, N_{C} и N_{H} — число связей СС и СН в рассматриваемом углеводороде, а D_{CC}^T и D_{CH}^T — эмпирические энергии σ -связей СС (имеется в виду σ -связь в сопряженном соединении) и СН. Таким образом, предполагается, что σ -связи СС и СН могут описываться универсально используемыми значениями, а это согласуется с общепринятым представлением, согласно которому теплоту образования алифатических углеводородов можно с высокой точностью вычислять по методу аддитивных вкладов. Эмпирически установленные значения таких вкладов составляют 3,812 эВ

для $D_{\text{СС}}^{298}$ и 4,432 эВ для $D_{\text{СН}}^{298}$. Однако при точных расчетах нельзя пренебрегать учетом гибридизации атомов углерода, поскольку, например, различие энергии связей $\text{C}(sp^2)\text{—H}$ и $\text{C}(sp^3)\text{—H}$ превышает 8 кДж/моль. Некоторые авторы вычисляют энергию связей C—C при помощи эмпирического соотношения между энергией и длиной связи C—C .

Для π -электронной составляющей энергии связи $W_{\text{св}}$ можно записать

$$W_{\text{св}} = - (W - nU_{\mu} - E_{\text{ост}}), \quad (15.4)$$

где W — полная энергия системы, содержащей $n\pi$ -электронов, $-U_{\mu}$ — потенциал ионизации атома углерода в валентном состоянии, а $E_{\text{ост}}$ — энергия отталкивания положительно заряженных остовов. Вычисления π -электронных вкладов в энергию связи по равенству (15.4) проще всего осуществляются в рамках метода МОХ, поскольку в этом случае потенциал ионизации имеет значение $-\alpha$, а величиной $E_{\text{ост}}$ пренебрегают; при этом получаются следующие выражения для полной энергии ($q_{\mu} \equiv P_{\mu\mu}$):

$$W = \sum_{\mu=1}^n q_{\mu}\alpha + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}\beta = n\alpha + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}\beta \quad (15.5)$$

и для энергии связи

$$W_{\text{св}} = - (n\alpha + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}\beta - n\alpha) = -2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}\beta. \quad (15.6)$$

Соответствующее выражение в рамках метода ССП (в приближении Попла), разумеется, более сложное, но его можно получить аналогичным образом:

$$W_{\text{св}} = - \left[2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}\beta + \frac{1}{4} \sum_{\mu} q_{\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu < \nu} (q_{\mu} - 1)(q_{\nu} - 1) \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{\mu\nu} \right]. \quad (15.7)$$

Смысл использованных здесь обозначений объясняется в гл. 10.

В тех случаях, когда метод МОХ приводит к достаточно точной оценке π -электронной энергии (как это имеет место, например, для плоских сопряженных альтернантных циклов, прежде всего для бензоидных углеводородов), значения $-\Delta H_{\text{ат}}$, вычисленные методами МОХ и ССП, отличаются незначительно. Для систем, которые описываются одной кекулевской структурой (например, полиенов или фульвенов), результаты расчета

$W_{св}$ не только методом МОХ, но и методом ССП сомнительны. В таких случаях необходимо тщательно учитывать геометрию молекулы и хорошие результаты можно получить только при использовании методов, в которых правильно учитывается зависимость $\beta_{\mu\nu}^c$ от длины связи.

15.2. Энергия делокализации сопряженных соединений

Энергия делокализации является количественной мерой степени делокализации π -электронов, а следовательно, и одним из показателей «ароматичности» соединения. Здесь мы не будем подробно обсуждать проблему ароматичности. В этой области долгие годы сохранялись различные неправильные и несистематизированные представления; одно из них будет кратко рассмотрено ниже.

Для вычисления энергии делокализации из экспериментальных данных обычно используют один из двух методов. Первый из них (более точный, но менее распространенный) основан на сравнении теплоты гидрогенизации сопряженной молекулы с теплотой гидрогенизации гипотетической молекулы с таким же числом двойных связей, однако эти связи считаются изолированными (несопряженными). Вторым методом основан на сравнении теплоты образования, вычисленной из теплоты сгорания, с теплотой образования, полученной суммированием энергий связей. Разность вычисленных таким образом теплот образования дает экспериментальную оценку теплоты делокализации.

Прежде чем приступить к сопоставлению энергий делокализации, вычисленных методом МО (см. гл. 11), со значениями, найденными из экспериментальных данных, следует обратить внимание на то, что, например, для бензола экспериментальная энергия делокализации характеризует разность между энергиями бензола (I) и гипотетической локализованной структуры (II). Действительно, эмпирические вклады, используемые для оценки



I



II



III

последней величины, взяты из данных для парафиновых и олефиновых углеводородов. В отличие от этого энергия делокализации, вычисленная методом МО, характеризует различие между формой I и гипотетической структурой III, которая представ-

ляет собой циклогексатриен с одинаковой длиной связей (равной длине связи СС в бензоле). Энергия делокализации, соответствующая форме III, называется *вертикальной*. Чтобы вычислить ее из экспериментальной энергии делокализации, необходимо знать энергию, которая требуется для перевода системы II в систему III. Эта энергия необходима для сокращения простых и удлинения двойных связей в структуре II, чтобы они

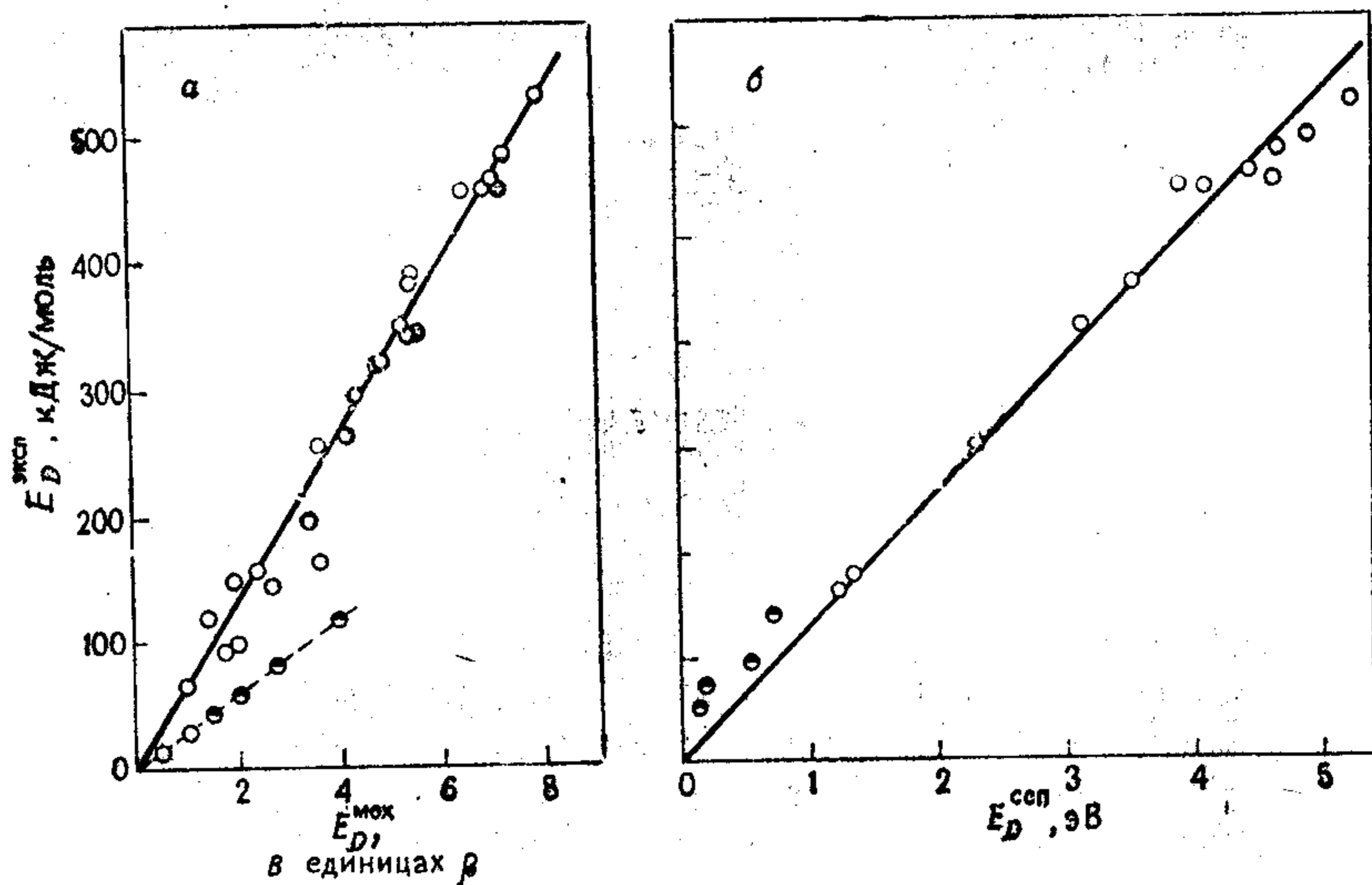


Рис. 15.1. Корреляция между экспериментальными и вычисленными методами МОХ (а) и ССП (с варьированием параметра β^c) (б) значениями энергии делокализации; \circ альтернантные углеводороды и их производные; \bullet неальтернантные углеводороды с единственной кекулевской структурой.

имели одинаковую длину, равную длине связей СС в бензоле. Такая энергия называется *энергией деформации*. Ее значение обычно неизвестно, однако существует хорошая корреляция между экспериментальными и найденными по методу МО энергиями делокализации. Это объясняется тем, что энергия деформации возрастает приблизительно параллельно энергии делокализации. Указанная корреляция позволяет использовать вычисленные методом МОХ энергии делокализации, если только ограничиться системами, для которых пригодны приближения этого метода. Однако в общем случае следует применять методы, в которых молекулярная геометрия учитывается лучше, чем в методе МОХ или простом методе ССП, — методы, включающие варьирование параметра β^c (рис. 15.1).

Долгое время существовало мнение, что энергия делокализации является мерой ароматичности молекулы, причем

в большинстве случаев под ароматичностью химики понимали устойчивость сопряженных соединений в смысле их «инертности» к реакциям (например, в случае бензола). Разумеется, эта «инертность» обусловлена кинетической, а вовсе не термодинамической устойчивостью. Причина недоразумения заключается в том, что энергия делокализации представляет собой термодинамическую характеристику и в принципе ничего не говорит о величине барьера (энергии активации) для различных реакций. Ошибочность указанного мнения не меняет того эмпирического факта, что системы с большой энергией делокализации часто имеют высокую энергию локализации (см. разд. 16.5.1) в отдельных положениях и поэтому оказываются также кинетически устойчивыми.

15.3. Стабилизация координационных соединений

Разность между энергиями свободного и комплексного ионов называется *энергией стабилизации в кристаллическом поле* (ЭСКП). Стандартный расчет этой величины методом конфигурационного взаимодействия слишком сложен, однако даже одноэлектронное описание комплексов в рамках теории кристаллического поля приводит к интересным результатам.

Ограничимся здесь важнейшими типами комплексов — октаэдрическими и тетраэдрическими (рис. 15.2) и рассмотрим отдельно случаи сильного и слабого поля лигандов (низкоспиновые и высокоспиновые комплексы соответственно). В комплексах с сильным полем лигандов расщепление энергетического d -уровня ($\Delta = 10Dq$) относительно велико, поэтому энергетически более выгодно заполнение электронами прежде всего уровней с низкой энергией. И наоборот, если расщепление уровней мало, энергетически выгоднее такое их заполнение, при котором каждая орбиталь по возможности заселена только одним электроном, что отвечает высокоспиновым комплексам (см. разд. 10.6.2). Рассмотрим в качестве примера электронное строение октаэдрических комплексов с конфигурацией d^3 и d^5 (рис. 15.3). В комплексах d^3 энергия стабилизации в обоих случаях составляет $-12Dq$. Однако для комплексов d^5 ситуация совершенно иная. При больших значениях $10Dq$ конфигурация T^5 оказывается более выгодной; этой конфигурации отвечает дублетное состояние и энергия стабилизации $-20Dq$ (5×4). Если же, наоборот, величина $10Dq$ мала, осуществляется секстетная конфигурация T^3E^2 и энергия стабилизации равна нулю:

выигрыш энергии за счет размещения трех электронов на энергетически более выгодных орбиталях T_{2g} компенсируется энергией, необходимой для заселения двумя электронами менее выгодных орбиталей E_g .

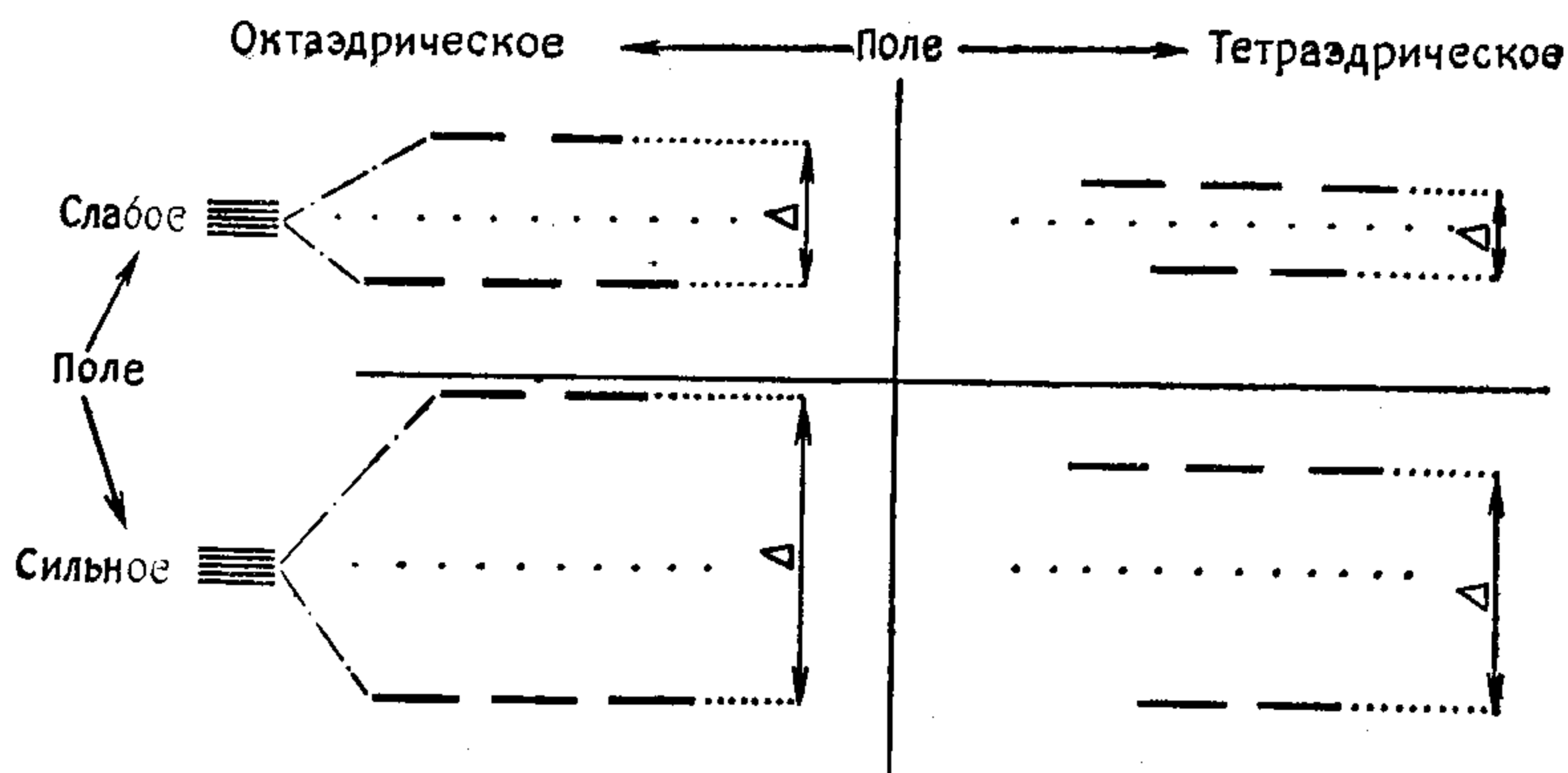


Рис. 15.2. Расщепление вырожденных d -уровней в поле лигандов.

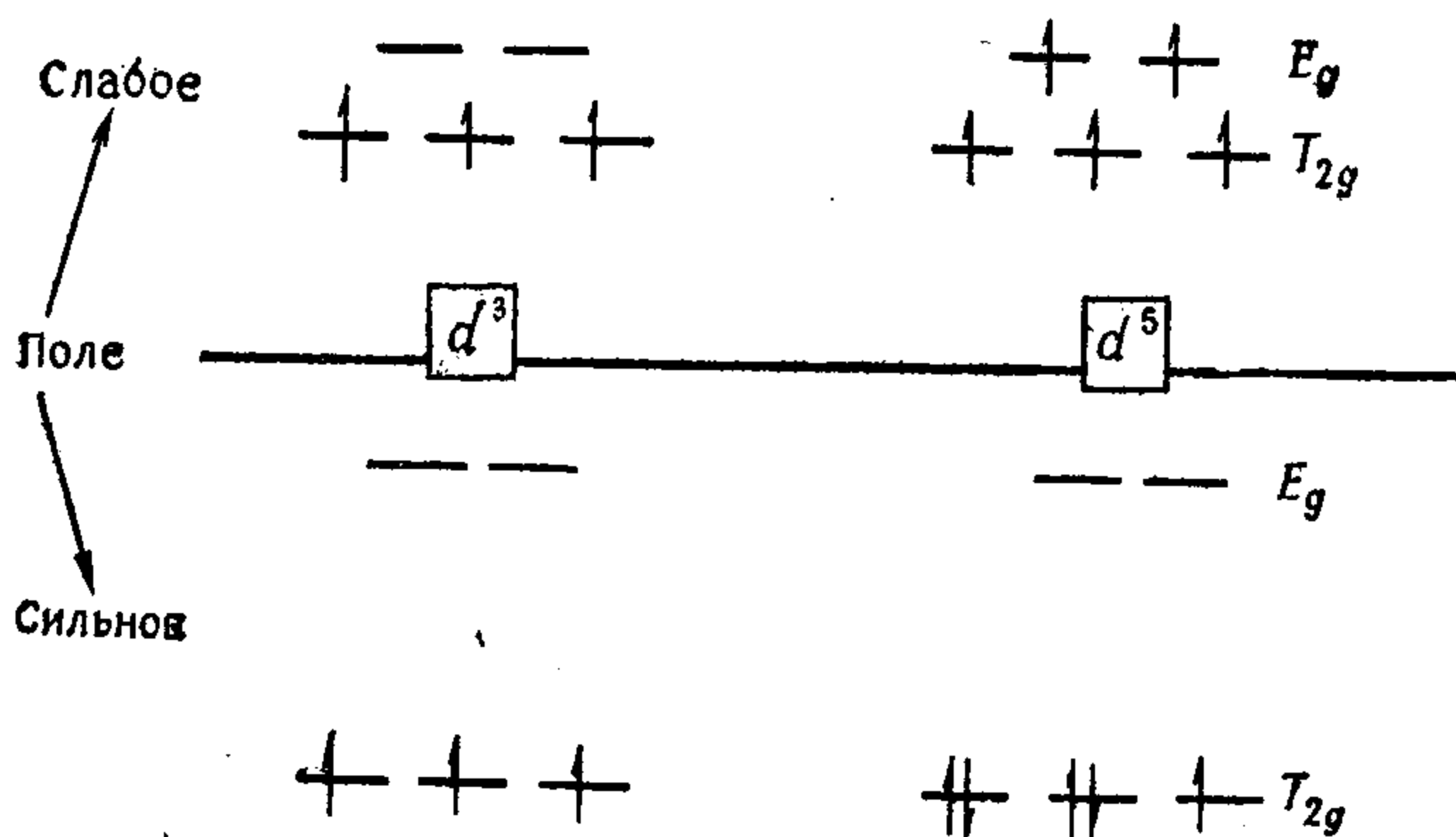


Рис. 15.3. Заселение уровней T_{2g} и E_g электронами в случае слабого и сильного октаэдрического поля.

Этот вывод нетрудно обобщить на энергию стабилизации октаэдрических комплексов с n d -электронами, в которых x электронов находятся на орбиталях T_{2g} :

$$\Delta E (\text{ЭСКП}) = - [4x - 6(n - x)] Dq. \quad (15.8)$$

Аналогично для тетраэдрических комплексов имеем

$$\Delta E (\text{ЭСКП}) = [6(n - x) - 4x] Dq. \quad (15.9)$$

В табл. 15.2 и 15.3 приведена энергия стабилизации октаэдрических и тетраэдрических комплексов с различным числом d -электронов. Более корректный подход в случае низкоспиновых комплексов требует учета дополнительного члена в выражении для энергии стабилизации, отвечающего энергии спаривания спинов.

Таблица 15.2

Энергия стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП)
для октаэдрических комплексов (в единицах Dq)

Число d -электронов	Высокоспиновые комплексы		Низкоспиновые комплексы	
	конфигурация	ЭСКП	конфигурация	ЭСКП
1	T^1	-4	T^1	-4
2	T^2 ^a	-8	T^2	-8
3	T^3	-12	T^3	-12
4	T^3E^1	-6	T^4	-16
5	T^3E^2	0	T^5	-20
6	T^4E^2	-4	T^6	-24
7	T^5E^2 ^a	-8	T^6E^1	-18
8	T^6E^2	-12	T^6E^2	-12
9	T^6E^3	-6	T^6E^3	-6

^a Более точный расчет методом КВ приводит к значениям от $-6Dq$ до $-8Dq$ и показывает, что к основному состоянию примешиваются возбужденные конфигурации.

Таблица 15.3

Энергия стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП)
для тетраэдрических комплексов (в единицах Dq)

Число d -электронов	Высокоспиновые комплексы		Низкоспиновые комплексы	
	конфигурация	ЭСКП	конфигурация	ЭСКП
1	E^1	-6	E^1	-6
2	E^2	-12	E^2	-12
3	E^2T^1 ^a	-8	E^3	-18
4	E^2T^2	-4	E^4	-24
5	E^2T^3	0	E^4T^1	-20
6	E^3T^3	-6	E^4T^2	-16
7	E^4T^3	-12	E^4T^3	-12
8	E^4T^4 ^a	-8	E^4T^4	-8
9	E^4T^5	-4	E^4T^5	-4

^a См. сноску к табл. 15.2.

Полученные таким образом значения энергии стабилизации можно использовать для решения различных термодинамических и кинетических задач. В качестве примера задач первого типа приведем определение теплоты гидратации ионов переходных элементов; задачи второго типа рассматриваются в следующей главе.

Построение графической зависимости теплоты гидратации двух- или трехзарядных ионов (например, в ряду $\text{Ca}^{2+} \dots \text{Zn}^{2+}$) от числа d -электронов приводит вместо ожидаемой монотонной зависимости к кривой с двумя экстремумами. Однако если вычесть из теплот гидратации соответствующие энергии стабилизации для каждого из комплексов, получается ожидаемая простая зависимость.

Список литературы

1. Chung A. L. H., Dewar M. J. S., J. Chem. Phys., 42, 756 (1965).

16. Химическая кинетика

16.1. Предварительные замечания

Хотя в последнее время уделяется большое внимание теоретическому изучению физических свойств неорганических и органических соединений, основной интерес для химии представляет все же теоретическая кинетика [1—11].

Химическая кинетика охватывает изучение равновесий, а также кинетических закономерностей реакций. К сожалению, приходится признать, что соответствующая область теории химической связи до сих пор не смогла получить удовлетворительного развития. Несмотря на то что ежегодно публикуется огромное число статей, посвященных экспериментальным исследованиям равновесий и кинетических процессов, надежно определенных данных пока что еще крайне мало.

Современная теория химической кинетики представляет собой довольно разветвленную область химии, поэтому в нашем дальнейшем изложении мы будем следовать схеме, приведенной на рис. 16.1.

В настоящее время с теоретической точки зрения наибольший интерес представляют попытки вычисления абсолютных констант равновесий и скоростей реакций. Для того чтобы сделать достаточно полный обзор современных возможностей и тенденций развития этой области, мы уделим также большое внимание расчетам относительных констант и, кроме того, кратко рассмотрим эмпирический подход и новейшие теоретические методы, которые, вероятно, найдут широкое применение в будущем.

Прежде чем перейти к обсуждению отдельных теоретических подходов, следует отметить, что при рассмотрении скоростей реакций встречается больше принципиальных трудностей, чем при рассмотрении равновесий. Причем при переходе от процессов в газовой фазе к процессам, протекающим в растворах, анализ усложняется. Расчеты энергии сольватации до сих пор были очень сложными, и лишь в последнее время в этой области наметились определенные сдвиги. Кинетика реакций в растворах, представляющая для химии наибольший интерес, с теоретической точки зрения оказывается, к сожалению, наиболее сложной. В общих чертах состояние теоретических исследований

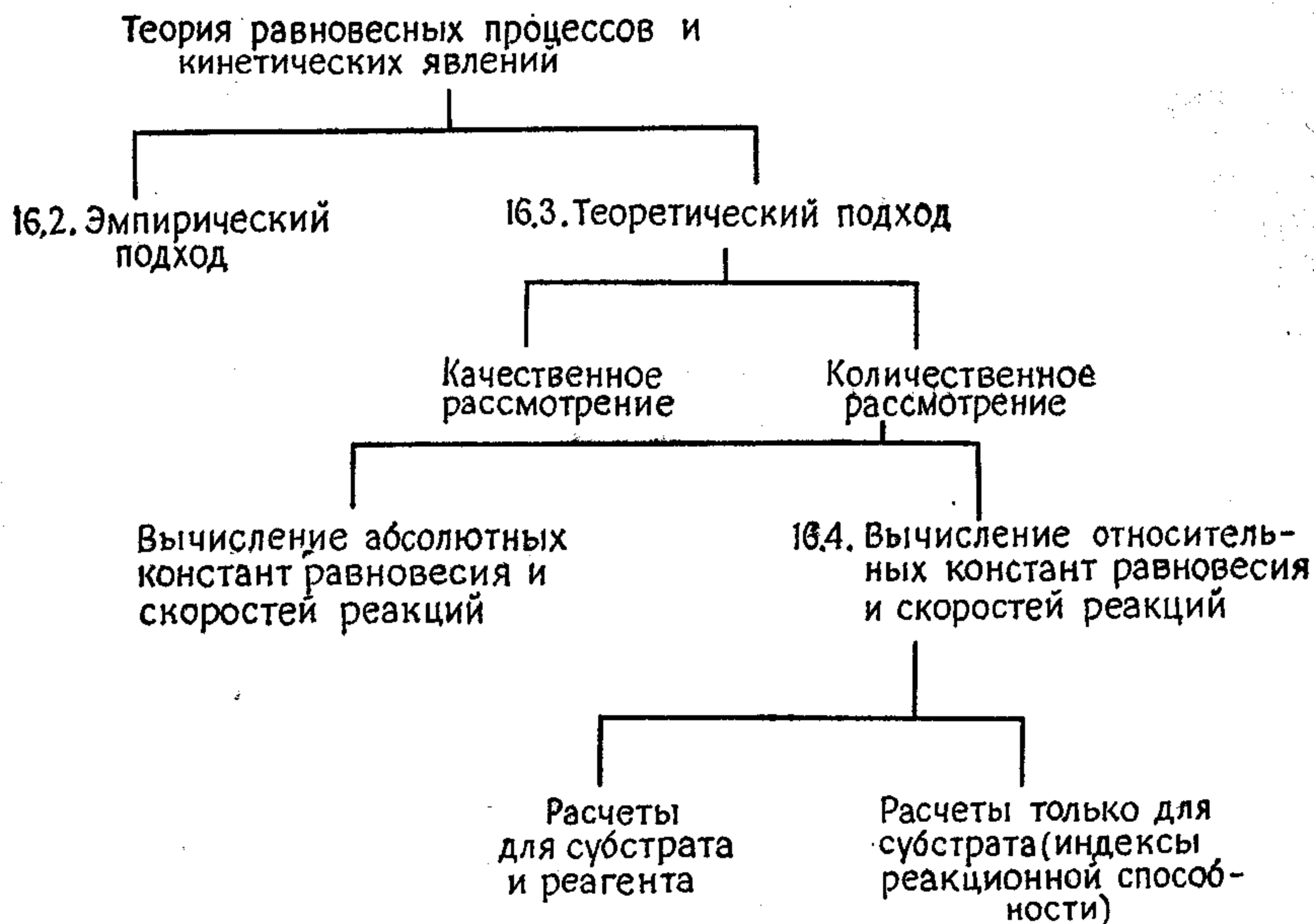


Рис. 16.1. Общая схема рассматриваемых подходов (с указанием соответствующих разделов настоящей главы).

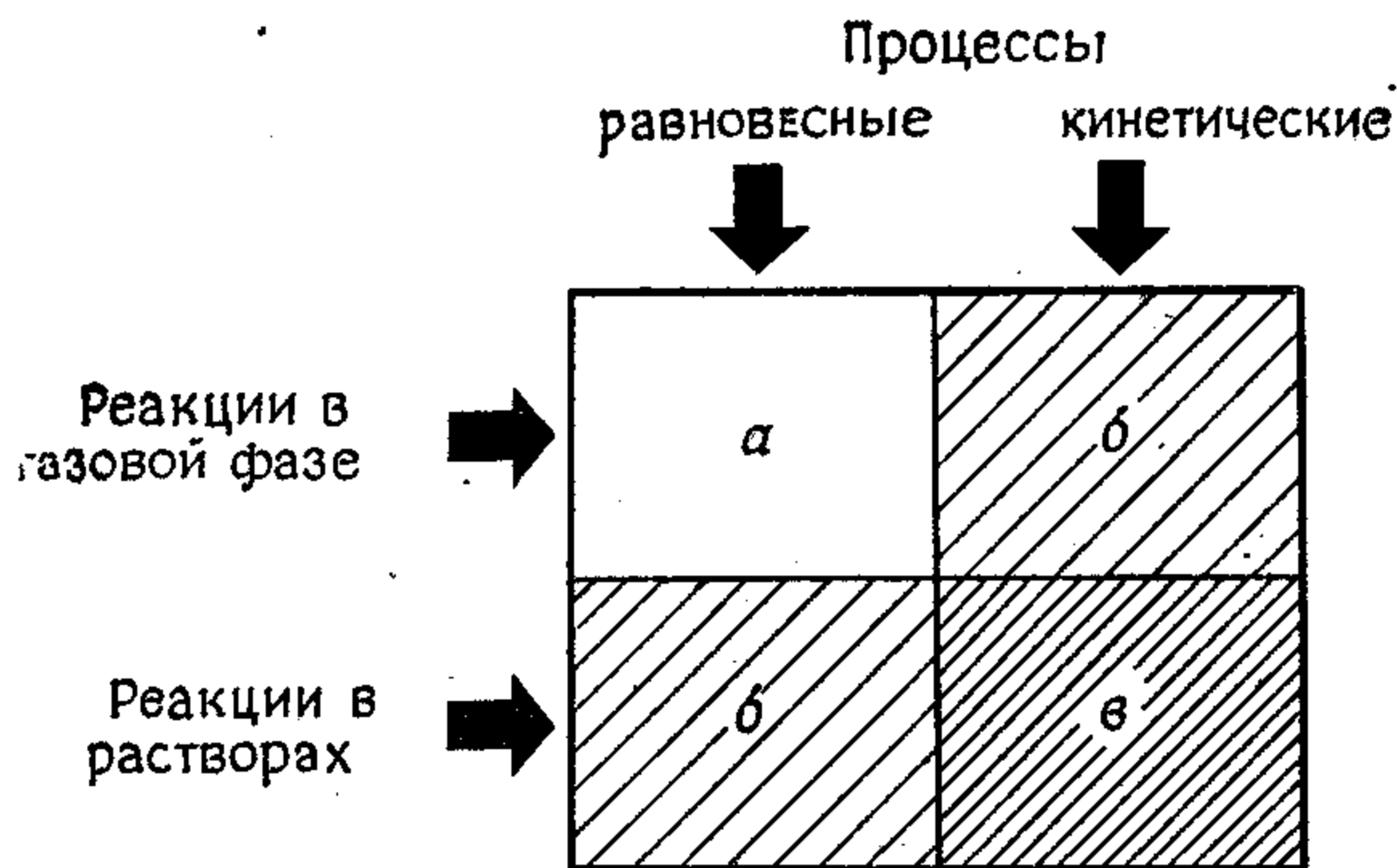


Рис. 16.2. Состояние теоретических исследований в химической кинетике. а—область, в которой возможно вычисление абсолютных констант; б—перспективные области для простых реакций; в—область, в которой вычисление абсолютных констант возможно лишь в будущем; прогресс в этой области обусловлен успехами в областях б.

в области химической кинетики представлено на рис. 16.2, где повышение плотности штриховки соответствует возрастанию сложности подхода.

Хотя сегодня нет разногласий по поводу того, как вычислять константы равновесия в газовой фазе (см. ниже), с кинетическими процессами дело обстоит менее определено. Существует несколько различных теоретических подходов к решению этой проблемы, но не всегда легко сделать конкретный выбор. К настоящему времени эти подходы можно подразделить на две большие группы: те, в которых используются *энергетические гиперповерхности*, и те, в которых они не используются. Для численных расчетов пока что пригодны лишь методы первой группы. Далее, эти методы подразделяются в соответствии с тем, предполагается ли наличие равновесия между реагентами и активированным комплексом (относительно долгоживущий комплекс; *теория абсолютных скоростей реакций*) или же такое равновесие не имеет места (короткоживущий интермедиат; прямые процессы). И хотя в свое время против теории абсолютных скоростей реакций выдвигались определенные возражения, сегодня она представляет собой единственную теорию, пригодную для количественного изучения реакций, которые представляют интерес для химиков.

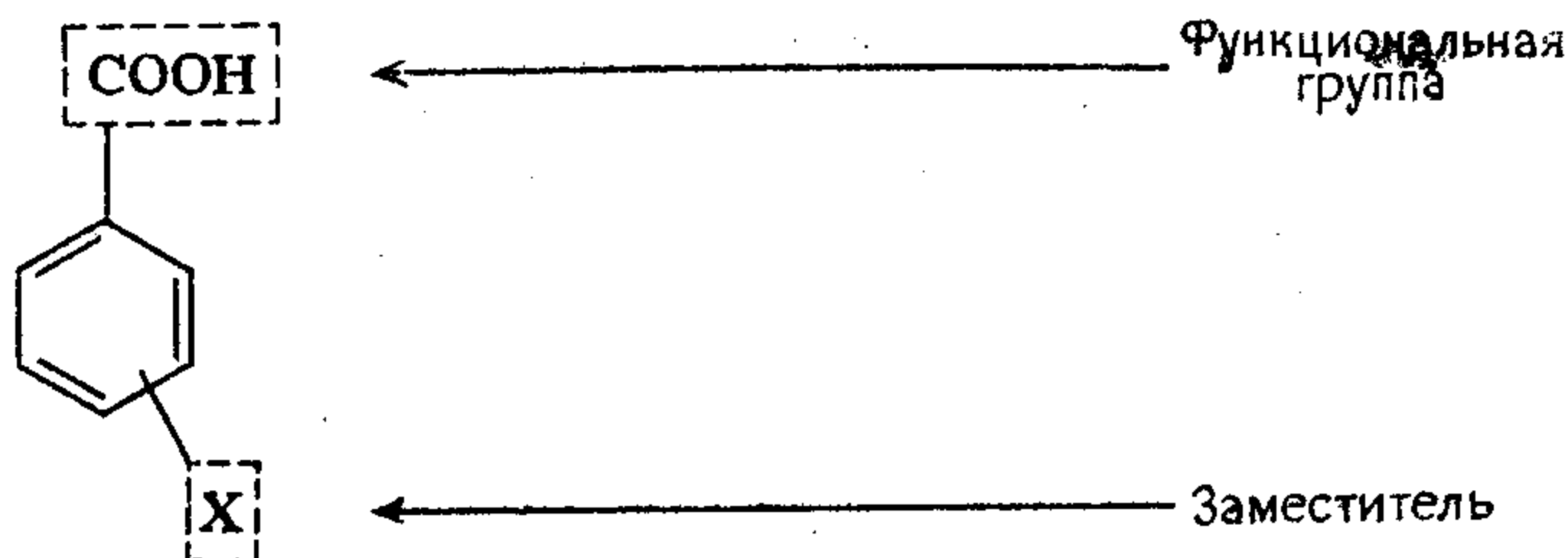
В последующих разделах этой главы мы будем рассматривать различные подходы в соответствии с приведенной на рис. 16.1 классификацией.

16.2. Эмпирический подход

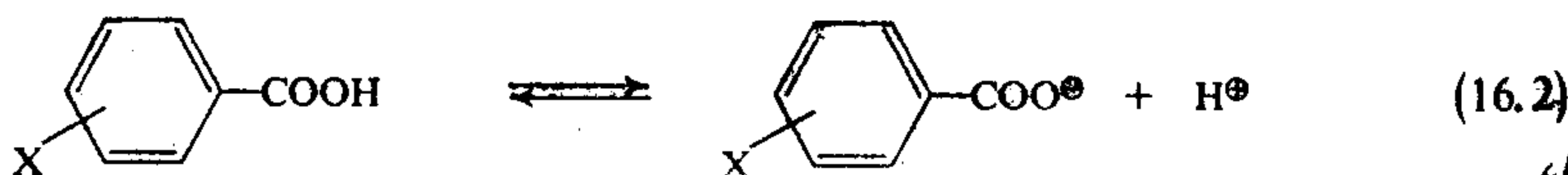
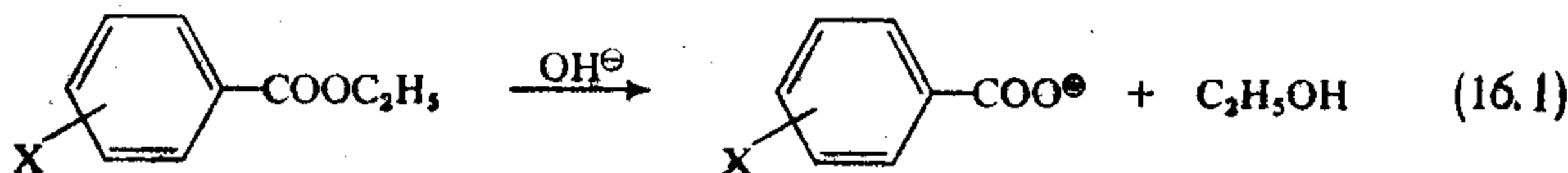
В последнее время установлено довольно много эмпирических корреляционных соотношений между экспериментальными константами равновесия и скорости, а также связанными с ними величинами для различных реакций соединений определенных структурных типов [12—18]. Хотя такие соотношения не представляют для нас большого интереса, мы их кратко рассмотрим, поскольку за последние три десятилетия они сыграли большую роль, особенно для органической химии, и даже с точки зрения современных, хорошо обоснованных подходов их применение нельзя считать отжившим свой век. Разумеется, они не имеют ничего общего с настоящей, физически обоснованной теорией.

Одним из наиболее старых и, очевидно, наиболее важных корреляционных уравнений этого типа является уравнение Гаммета. Гаммет установил, что график логарифма константы равновесия (или скорости) для серии *m*- и *n*-замещенных производных бензола представляет собой прямую линию. В отдельных членах реакционной серии мы будем различать функциональную

группу (характер которой не изменяется под влиянием заместителей) и заместитель, который оказывает влияние на свойства,



проявляемые функциональной группой. Очевидно, в данном случае речь идет об относительных понятиях: если исследуется, например, кислотность *m*- и *p*-замещенных бензойных кислот, функциональной группой считается карбоксигруппа, а вторая группа, присоединенная к бензольному кольцу, рассматривается как заместитель. На рис. 16.3 изображена полученная Гамметом [14] зависимость между логарифмом константы скорости гидролиза эфиров бензойных кислот [спиртовый гидролиз этилбензоата, 87,8%-ный этанол, 30 °С; уравнение (16.1)] и логарифмом константы диссоциации бензойных кислот [H₂O, 25 °С; уравнение (16.2)].



В исследуемой реакции участвует алифатическая часть молекулы. Зависимость, графически представленная на рис. 16.3, описывается соотношением

$$\lg k_i = \rho \lg K_i + A, \quad (16.3)$$

где k_i (или K_i) — константа скорости (равновесия) реакции (16.1) или (16.2) для *i*-го заместителя, а k_0 (или K_0) — аналогичные величины для эталонных веществ, которыми являются незамещенные соединения (этиловый эфир бензойной кислоты и бензойная кислота соответственно); ρ и A — константы. Прибавим и вычтем из правой части уравнения (16.3) выражение $\rho \lg K_0$:

$$\lg k_i = \rho (\lg K_i - \lg K_0) + (A + \rho \lg K_0). \quad (16.4)$$

Учитывая, что $A + \rho \lg K_0 = \lg k_0$, имеем

$$\lg k_i - \lg k_0 = \rho (\lg K_i - \lg K_0), \quad (16.5)$$

где k_i относится к скорости гидролиза эфиров. Гаммет показал, что уравнение (16.5) выполняется (с различными значениями постоянной ρ) для многих серий данных по равновесиям и скоростям реакций; при этом представляется возможность выбрать одну из реакционных серий в качестве эталонной; во всех остальных корреляциях данные для этой серии рассматриваются как некие «универсальные постоянные». С такой целью были выбраны константы диссоциации бензойных кислот (H_2O , 25°C);

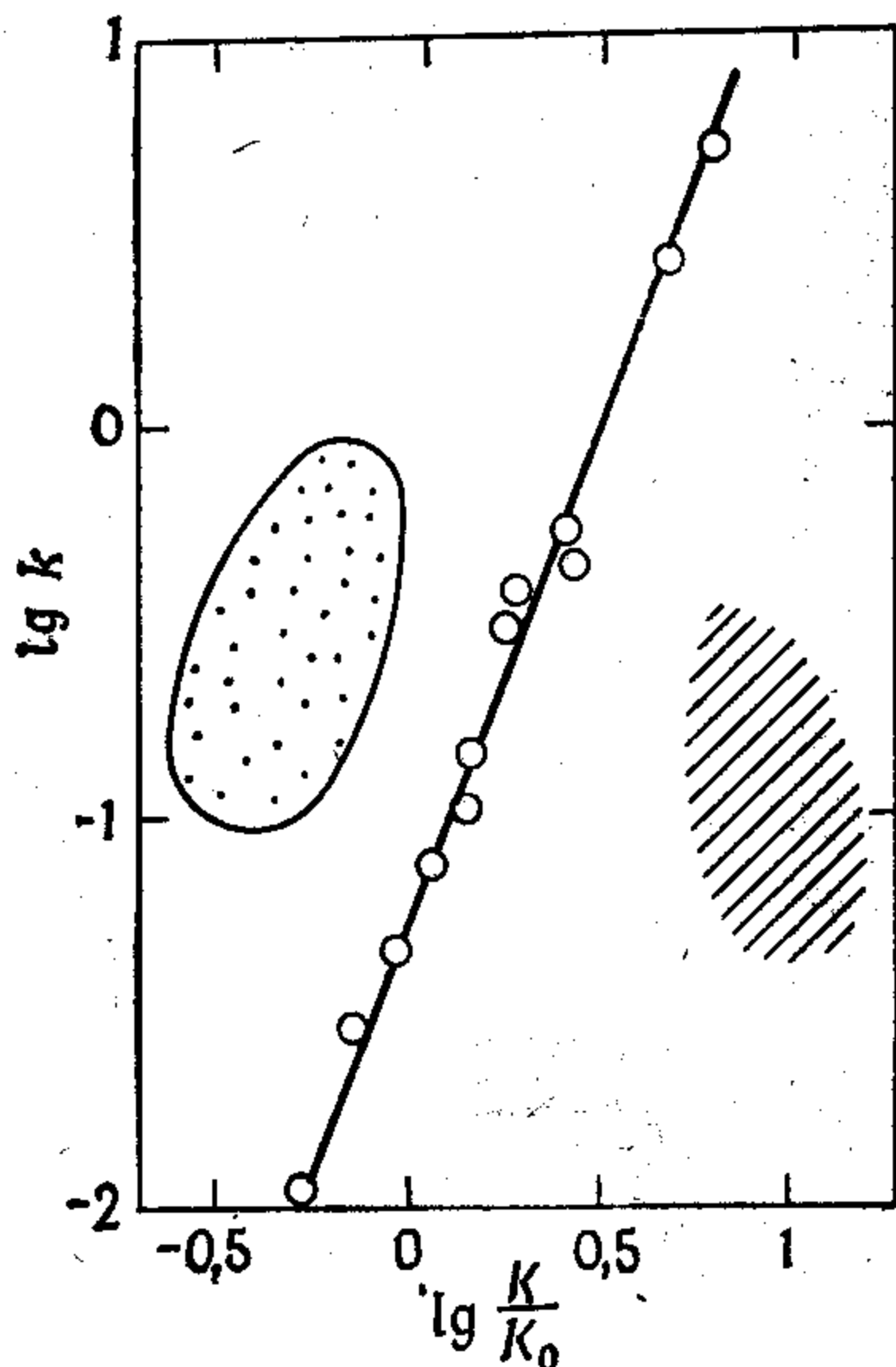


Рис. 16.3. Зависимость между логарифмом константы скорости гидролиза эфиров замещенных бензойных кислот и логарифмом относительной константы диссоциации соответствующих бензойных кислот.

m- и *p*-Замещенные обозначены кружками, *o*-производным соответствует заштрихованная область, а алифатическим соединениям — область, покрытая точками.

в этом случае для выражения $\lg K_i - \lg K_0$ используется обозначение σ . Тогда уравнение (16.5) можно записать в виде

$$\lg \frac{K_i}{K_0} = \rho\sigma. \quad (16.6)$$

Величину σ называют константой заместителя, ее значение зависит от свойств заместителя и не зависит от исследуемой реакции. Величину ρ называют константой реакционной серии, она постоянна для всех заместителей и зависит от характера данной реакции. Значения некоторых констант приведены в табл. 16.1 и 16.2.

Для подобной корреляции в ряду алифатических соединений используется уравнение Тафта [17], которое формально имеет такой же вид, как и уравнение Гаммета:

$$\lg \frac{K_i}{K_0} = \rho^*\sigma^*. \quad (16.7)$$

Смысл входящих в уравнение (16.7) величин аналогичен описанному выше для уравнения (16.6); σ^* описывает полярное влияние заместителя. При изучении стерических эффектов в уравнение (16.7) вводится аддитивный член,

Таблица 16.1

Гамметовские константы заместителей [15]

Заместитель	σ_m	σ_p
—N(CH ₃) ₂	—0,211	—0,83
—NH ₂	—0,16	—0,66
—OCH ₃	0,115	—0,268
—CH ₃	—0,069	—0,170
—H	0	0
—F	0,337	0,062
—Cl	0,373	0,227
—Br	0,391	0,232
—CHO	0,381	1,13
—CN	0,678	0,660
—COOCH ₃	0,37	0,45
—NO ₂	0,710	0,778

Таблица 16.2

Гамметовские константы реакционных серий (равновесия и реакции) [14]

Реакция	ρ	$\lg K_0$
Спиртовый гидролиз этилбензоатов (87,8%-ный этанол, 30 °С)	2,498	—3,072
Ионизация фенолов (H ₂ O, 25 °С)	2,008	—9,941
Кислый гидролиз бензамидов (H ₂ O, 100 °С)	0,118	—3,513
Сольволиз бензоилхлоридов (этанол, 0 °С)	1,529	—4,071
Реакция анилинов с динитрохлорнафталином (этанол, 25 °С)	—3,690	—1,641
Реакция фенилдиэтилфосфинов с этилиодидом (ацетон, 35 °С)	—1,088	—3,286

Для корреляции биологической активности соединений также используется линейное соотношение [18]; соответствующее « $\alpha\beta$ -уравнение» служит для корреляции в алифатических рядах в том случае, когда активность соединения определяется физическим процессом (например, его распределением между различными составляющими биофазы либо проникновением через стенку клетки):

$$\lg \frac{\tau_i}{\tau_0} = \alpha\beta, \quad (16.8)$$

где τ_i — биологическая активность i -го члена серии, β — константа i -го заместителя, а α — константа, характеризующая исследуемую биологическую систему.

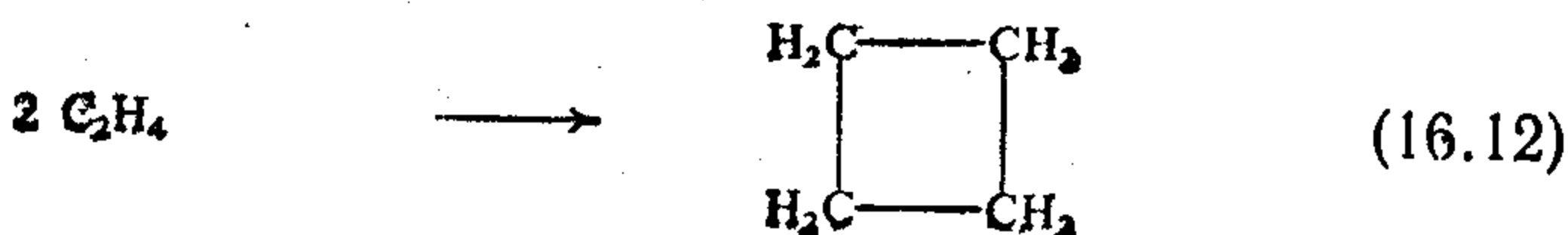
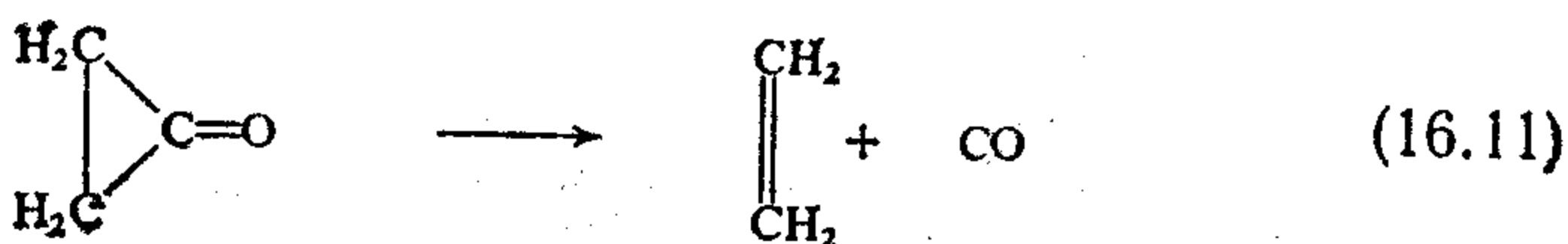
16.3. Теоретический подход

В этом разделе будет рассмотрен подход, который в принципе приводит к определению абсолютных констант равновесия и скорости. Начнем с простейшего метода, который позволяет качественно (а иногда и полуколичественно) судить об осуществимости предполагаемой реакции при данных условиях на основании того, насколько высоким энергетическим барьером отделены друг от друга реагенты и продукты. (Таким образом, речь идет о кинетической, а не о термодинамической осуществимости реакции.) Использование такого подхода позволяет определить, какое изменение реагентов следует произвести, чтобы реакция (которая при выбранных сначала условиях была нереализуемой) могла стать осуществимой в указанном выше смысле.

16.3.1. Качественное рассмотрение

Если необходимо реализовать некоторое химическое превращение, которое при обычных лабораторных условиях (комнатная температура, давление ~ 100 кПа, разбавленный раствор) самопроизвольно протекает недостаточно быстро, можно попробовать повлиять на него повышением температуры (термическое инициирование) или изменением растворителя. В некоторых случаях такое воздействие приводит к желаемой цели, а это означает, что и орбитальная, и спиновая части волновых функций реагентов и продуктов (активированного комплекса) скоррелированы между собой.

Однако для многих гипотетических реакций это условие не выполняется, например



Реакции (16.9) и (16.10) запрещены по спину; реакции (16.11) и (16.12) разрешены по спину, однако на них налагается орбитальный запрет (см. разд. 11.2.6).

Если мы все же хотим осуществить данное превращение, то при этом особенно важную роль могут сыграть внешние воздействия, сами по себе не меняющие в исследуемой молекуле (субстрате) способа связывания атомов, который может быть двойким, но нередко приводящие к изменениям симметрии граничных орбиталей и мультиплетности состояния. Вследствие этого может оказаться снятым принципиальный запрет на осуществление реакции, и при надлежащем термическом инициировании ее проведение становится реальным. Чаще всего желаемый эффект достигается воздействием на исследуемые молекулы таких частиц, как фотоны, электроны, протоны или электронно-возбужденные атомы.

Таблица 16.3

Перечень исследованных типов реакций; сопоставление некаталитических и каталитических реакций

		Реакции	
		некаталитические	каталитические
Образование радикалов	катион-	Действие окислителя (например, льюисовой кислоты)	Полупроводник <i>p</i> -типа: деплетивная хемосорбция
		Электроокисление	Полупроводник <i>n</i> -типа: кумулятивная хемосорбция
		Электронный удар	
Образование радикалов	анион-ра-	Действие восстановителя (например, щелочных металлов)	Полупроводник <i>n</i> -типа: деплетивная хемосорбция
		Электровосстановление	Полупроводник <i>p</i> -типа: кумулятивная хемосорбция
		Захват медленных электронов	
Образование электронно-возбужденных состояний		Взаимодействие с частицами, несущими энергию: фотонами, электронами, электронно-возбужденными атомами (фотосенсибилизация)	Взаимодействие реагирующего вещества с переходным металлом с образованием «дативной» (донорно-акцепторной) связи

Важнейшими продуктами такого воздействия являются ион-радикалы (катионы и анионы) и электронно-возбужденные состояния бирадикального характера. Изменение реакционной способности субстратов или реагентов под влиянием таких воздействий давно известно в химии (радикальные и фотохимические реакции). В последнее время уделяется большое внимание квантовохимическому рассмотрению таких реакций и в связи с этим — электронному строению ион-радикалов и электронно-возбужденных состояний молекул.

Существует другая обширная и важная область химической кинетики — *катализ*, в которой ключевую роль играет перенос

Таблица 16.4

Сходные свойства катион-радикального анион-радикального и электронно-возбужденного состояний, которыми они отличаются от синглетного основного состояния

Катион-радикальное состояние	Электронно-возбужденное ($N-V_1$) состояние	Анион-радикальное состояние
Большое сродство к электрону (хорошая способность к восстановлению)	Большое сродство к электрону (хорошая способность к восстановлению)	—
—	Низкий потенциал ионизации (хорошая способность к окислению)	Низкий потенциал ионизации (хорошая способность к окислению)
Наличие длинноволновой полосы в электронном спектре ^a Наличие нескольких переходов в видимой (или ближней ИК) области Ослабление «связывающих» свойств в молекуле		
Удлинение некоторых связей ^б	Удлинение большинства связей	Удлинение некоторых связей ^б
Сильное возрастание реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам	Сильное возрастание реакционной способности по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам	Сильное возрастание реакционной способности по отношению к электрофильным реагентам
Парамагнетизм	Парамагнетизм в триплетном состоянии	Парамагнетизм
Изменение симметрии состояния	Изменение симметрии состояния	Изменение симметрии состояния
Изменение мультиплетности	Изменение мультиплетности в триплетном состоянии	Изменение мультиплетности

^a В теории граничных орбиталей рассматривается как условие, способствующее мономолекулярному распаду.

^б В анионах и катионах обычно происходит удлинение разных связей.

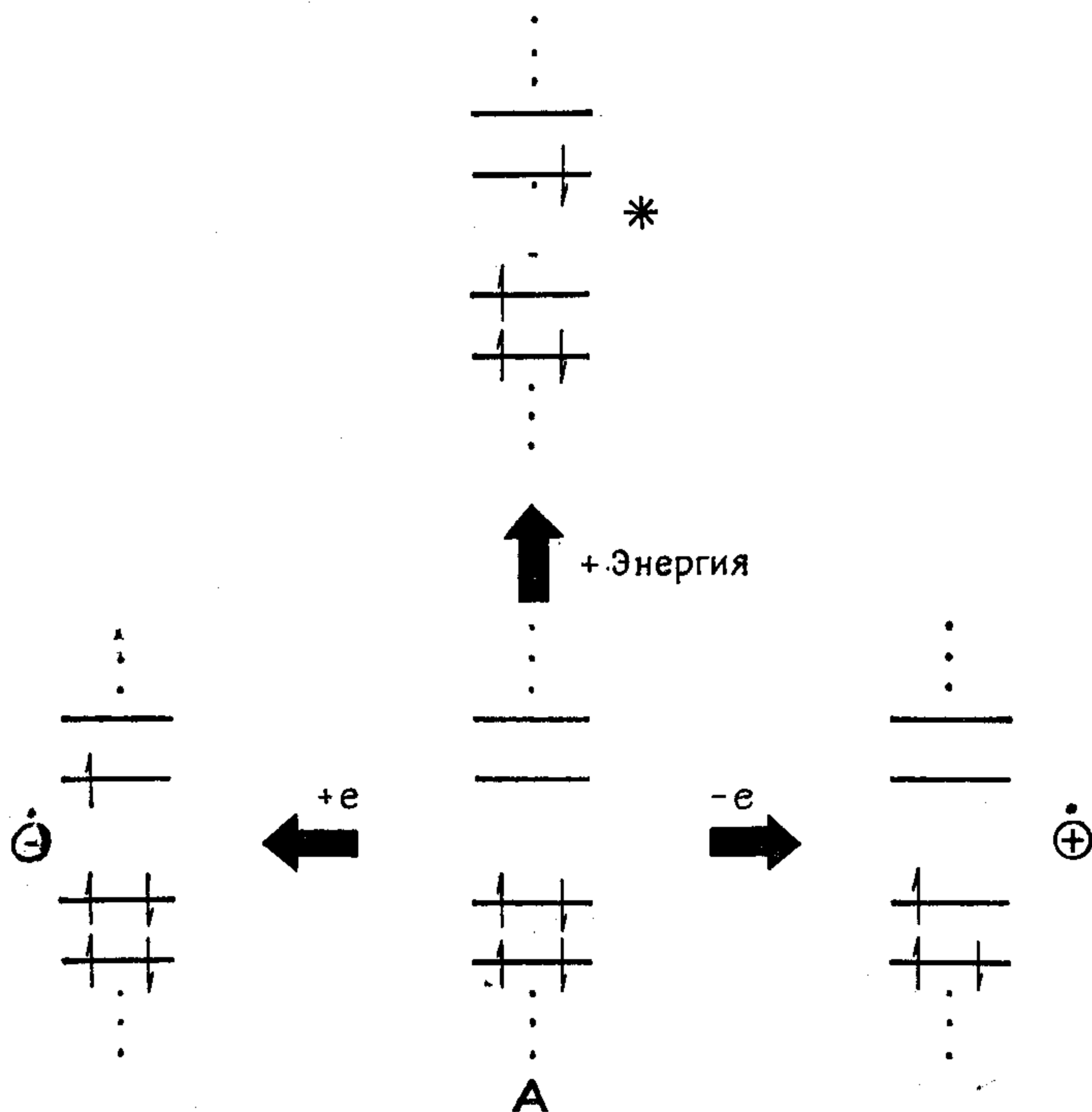


Рис. 16.4. Электронная конфигурация исходной системы А, системы после ионизации (катион-радикала), системы после присоединения электрона (анион-радикала) и после электронного возбуждения (*).

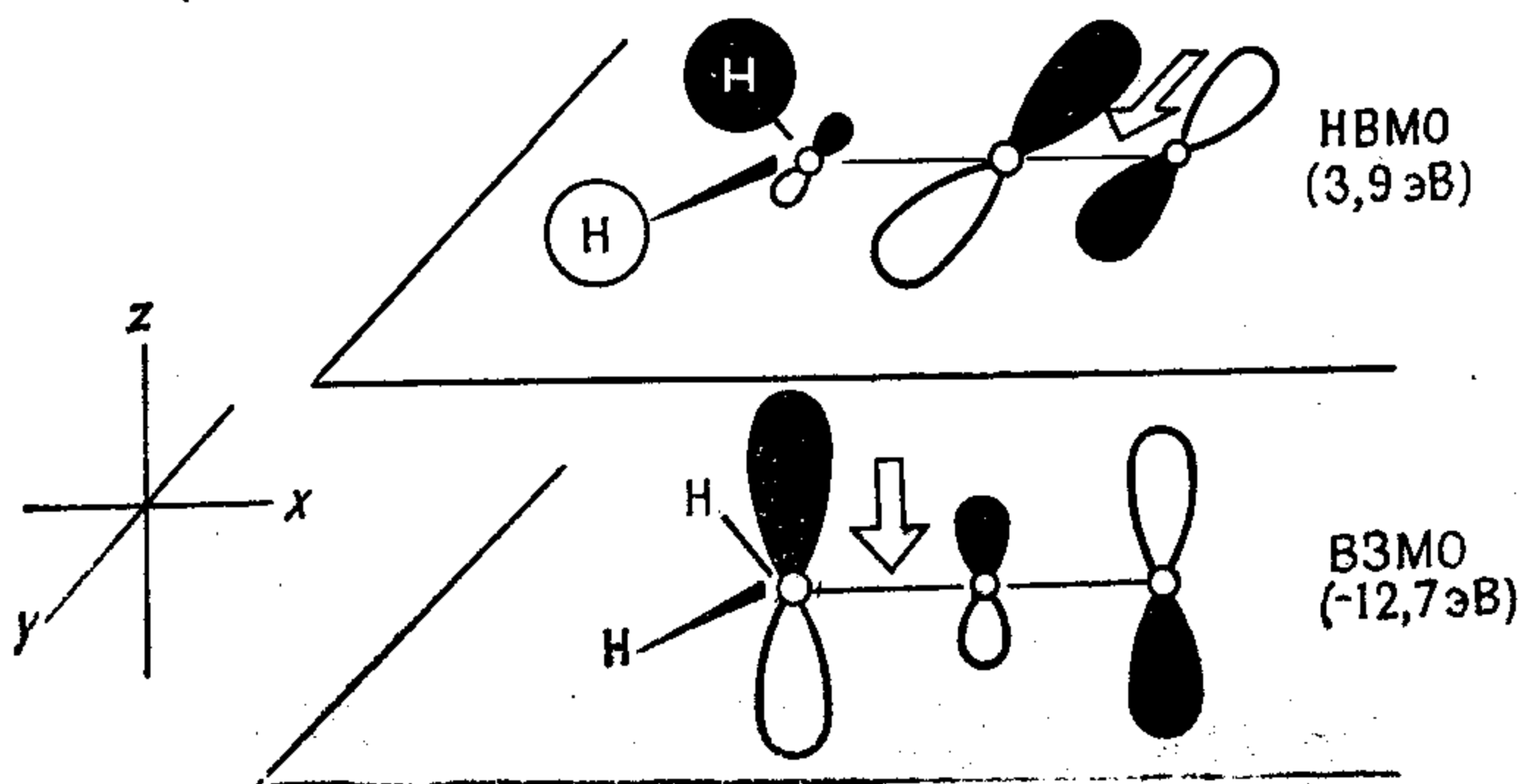


Рис 16.5. Графическое изображение вычисленных методом ПИДП/2 граничных молекулярных орбиталей кетена CH_2CO : высшая занятая МО (ВЗМО) и низшая вакантная МО (НВМО).

Светлые и зачерненные части орбиталей соответствуют положительным и отрицательным знакам волновой функции. Связь, ослабляемая в результате ионизации (ВЗМО) или при соединении электрона (НВМО), указана стрелкой.

электронов (с образованием ион-радикалов или цвиттер-ионов, а также состояний, близких к электронно-возбужденным); поэтому при исследовании каталитических процессов может оказаться полезным опыт изучения радикалов и возбужденных молекул. В табл. 16.3 указаны типы исследованных процессов.

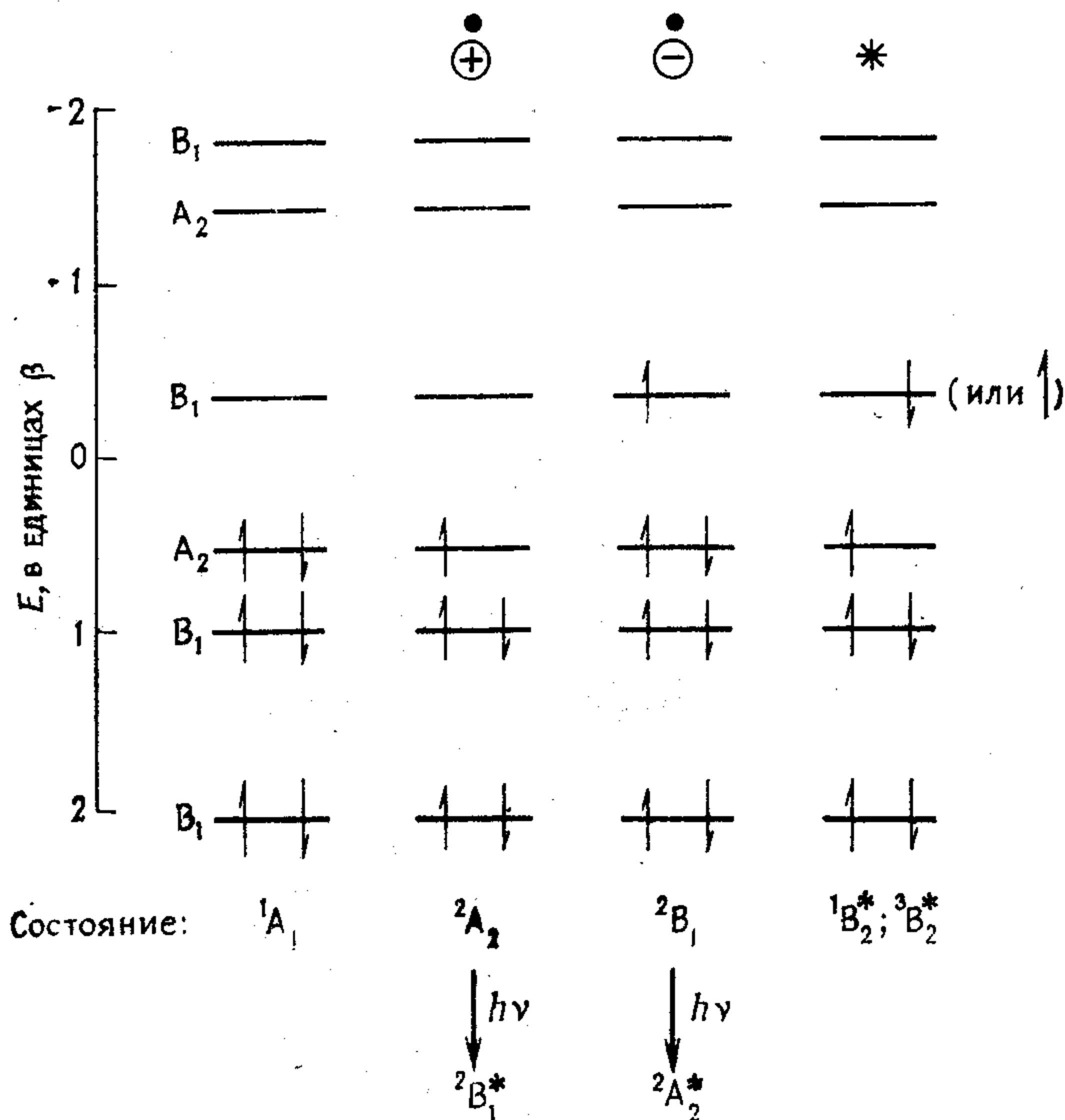
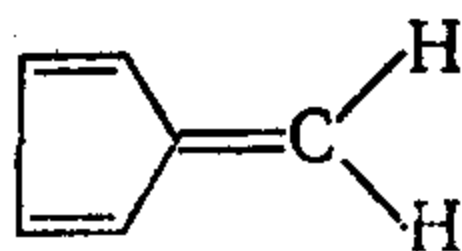


Рис. 16.6. Орбитальные энергии фульвена



(симметрия C_{2v}),

его ион-радикалов и возбужденного состояния $N \rightarrow V_1$ по данным расчетов методом МОХ. На рисунке указана симметрия молекулярных орбиталей и соответствующих состояний.

Прежде чем приступить к подробному обсуждению этих процессов, сформулируем общие требования, которым должно удовлетворять любое относительно легко осуществляемое превращение: а) сохранение полного углового момента, б) сохранение полного спинового момента (спина), в) сохранение орбитальной симметрии на всех синхронных («согласованных») элементарных стадиях реакции [19].

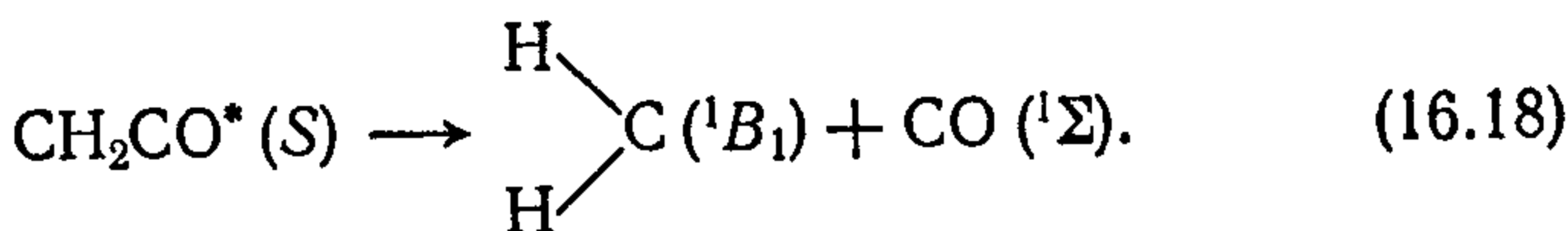
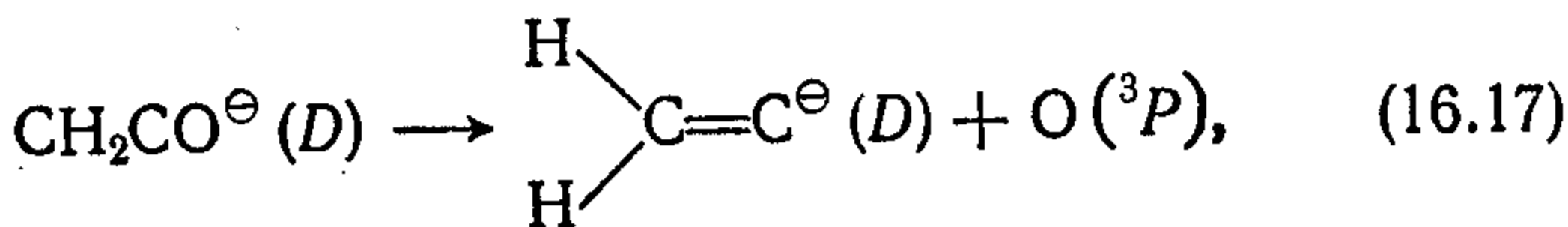
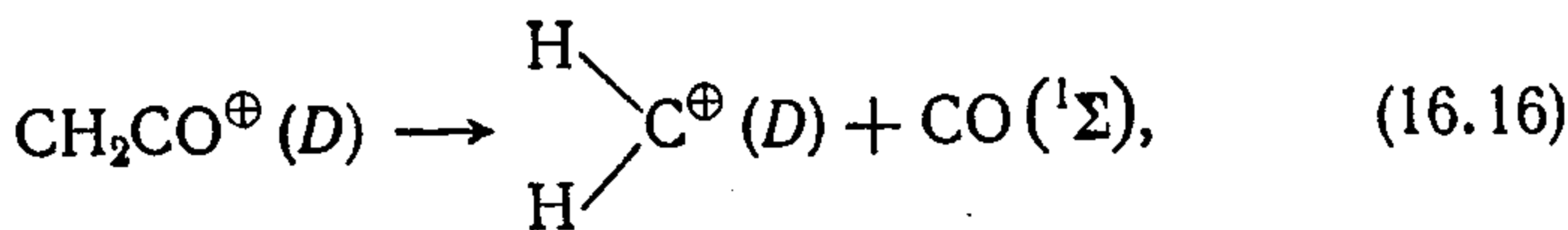
Изменения, сопровождающие ионизацию, присоединение электрона и электронное возбуждение. Получение качественной и полуколичественной информации обычно не зависит от того, используются ли при этом простейшие (МОХ, РМХ) или более сложные методы (ППП, ППДП/2).

На рис. 16.4 схематически изображены изменения, сопровождающие образование катион-радикала (ионизация), анион-радикала (присоединение электрона) или возбужденного состояния (низшего возможного, обусловленного возбуждением $N \rightarrow V_1$) из исходной системы А:



Орбитальные схемы, приведенные на рис. 16.4, показывают, что между ион-радикалами и возбужденными состояниями имеется определенное сходство. Например, анион-радикал имеет один электрон на низшей разрыхляющей МО аналогично низшему электронно-возбужденному состоянию (табл. 16.4).

Теперь в качестве иллюстрации рассмотрим поведение граничных орбиталей двух молекул при взаимодействии ион-радикалов, электронно-возбужденных ($N \rightarrow V_1$) молекул и при некоторых каталитических реакциях [19]. На рис. 16.5 схематически изображены граничные орбитали кетена. Экспериментальные исследования показывают, что распад различных «форм» кетена приводит к образованию карбена и СО (или их ионов) либо к образованию атомарного кислорода и частицы C_2H_2 (изомер ацетилен или его иона):



Как можно видеть из рис. 16.5, удаление электрона с ВЗМО кетена связано с ослаблением связи C—C [см. реакцию (16.16)], а присоединение электрона на его НВМО ослабляет связь C=O

[см. реакцию (16.17)]. Фотохимический распад кетена на карбен и СО свидетельствует о том, что возбуждение $N \rightarrow V_1$ связано со значительно большим ослаблением связи $C=C$ по сравнению со связью $C=O$.

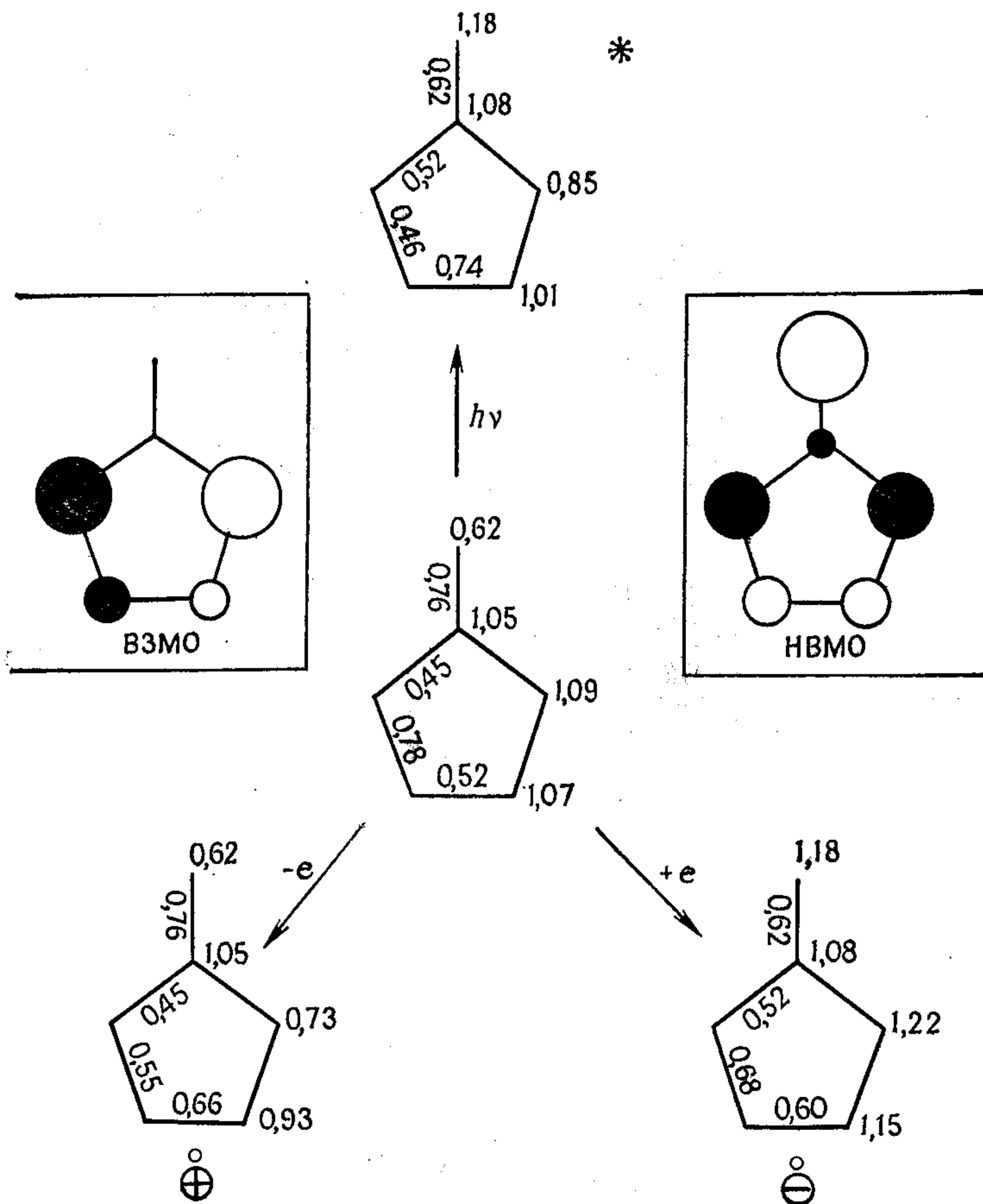
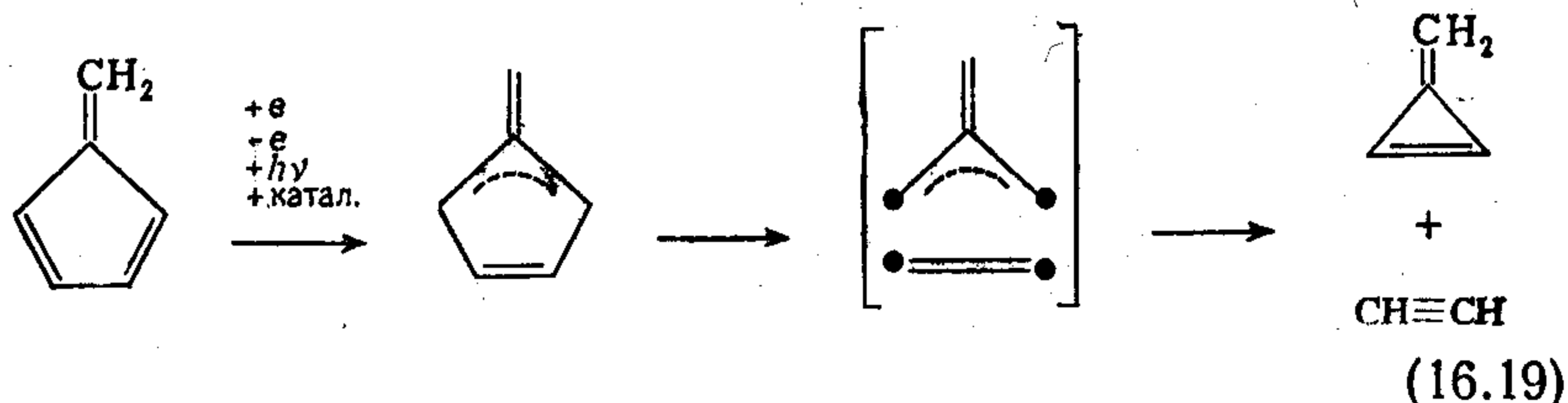


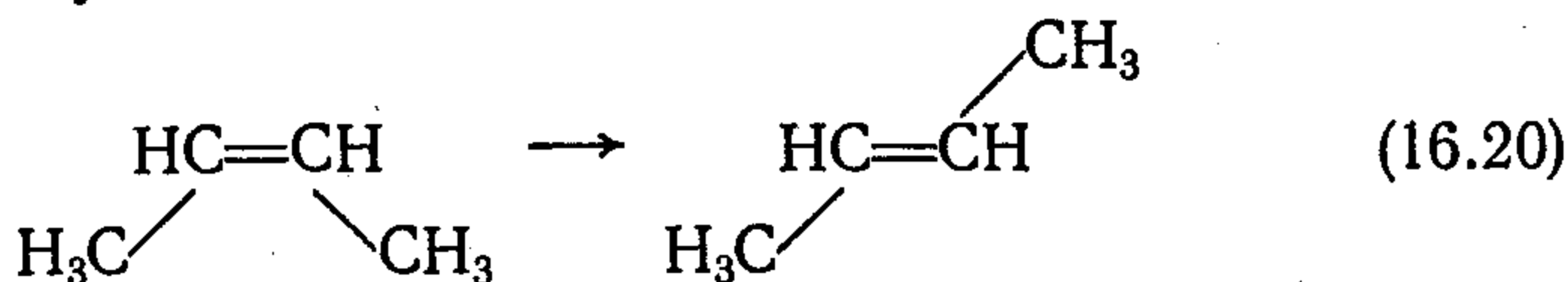
Рис. 16.7. Молекулярные диаграммы систем, представленных на рис. 16.6, и распределение электронов для их граничных орбиталей (ВЗМО, НВМО).

Попробуем теперь подобным же образом проанализировать механизм распада фульвена; в этом случае экспериментальных данных пока нет. Основное состояние фульвена можно рассматривать как систему из трех двойных связей с относительно слабым π -электронным взаимодействием (поэтому можно полагать, что при термическом инициировании он будет распадаться на две молекулы ацетилена и винил), однако для его ион-ра-

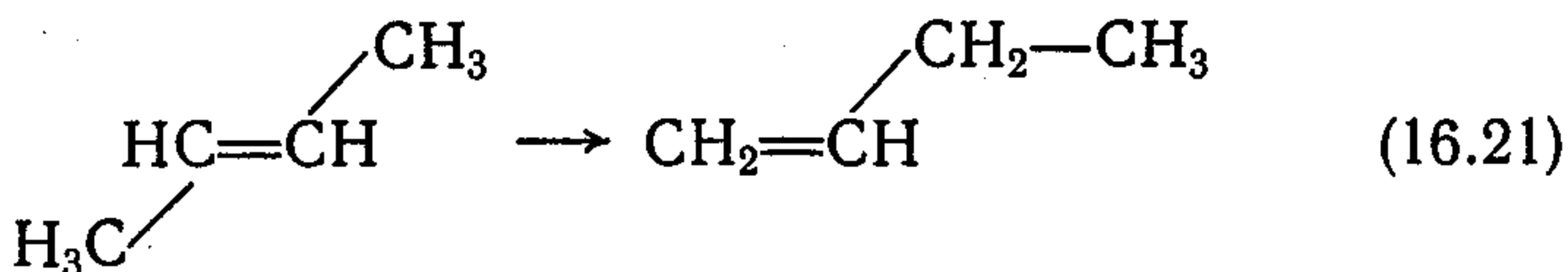
дикалов и возбужденного состояния $N \rightarrow V_1$ (рис. 16.6) следует учитывать другой механизм распада. Дело в том, что указанные изменения связаны с существенным снижением порядков тех связей, которые в исходной системе имеют характер двойных связей (рис. 16.7). Такого же распада можно ожидать при взаимодействии фульвена с катализатором, включающим атомы какого-либо переходного элемента; при этом должны образовываться ацетилен и метиленциклопропен (рис. 16.8; см. также рис. 16.7):



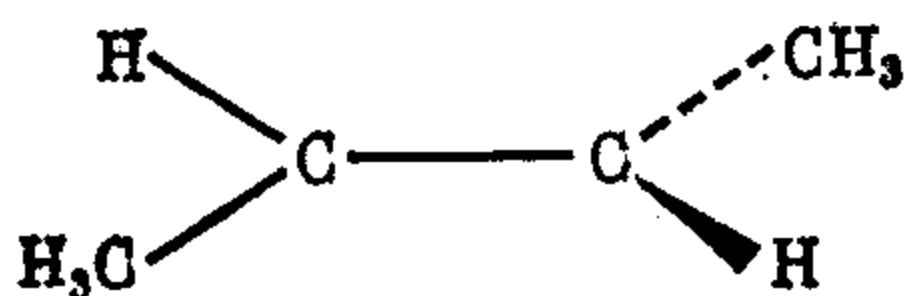
На приведенных ниже примерах мы полуколичественно проследим за влиянием различных воздействий на исходные соединения. При обычных экспериментальных условиях *цис-транс*-изомеризация бутена-2



в большинстве случаев сопровождается миграцией двойной связи, приводящей к образованию бутена-1:



Активированный комплекс в модели реакции (16.20) отвечает «перпендикулярному» бутену-2



На рис. 16.9 показаны результаты расчета методом РМХ энергий *цис*- и *транс*-изомеров бутена-2, а также его активированного комплекса. Предполагаемая модель взаимодействия обеих форм бутена-2 с атомом переходного металла изображена на рис. 16.10, а. Изменение энергии, показанное на рис. 16.9, а, отвечает термически инициированной реакции, в случаях б и в

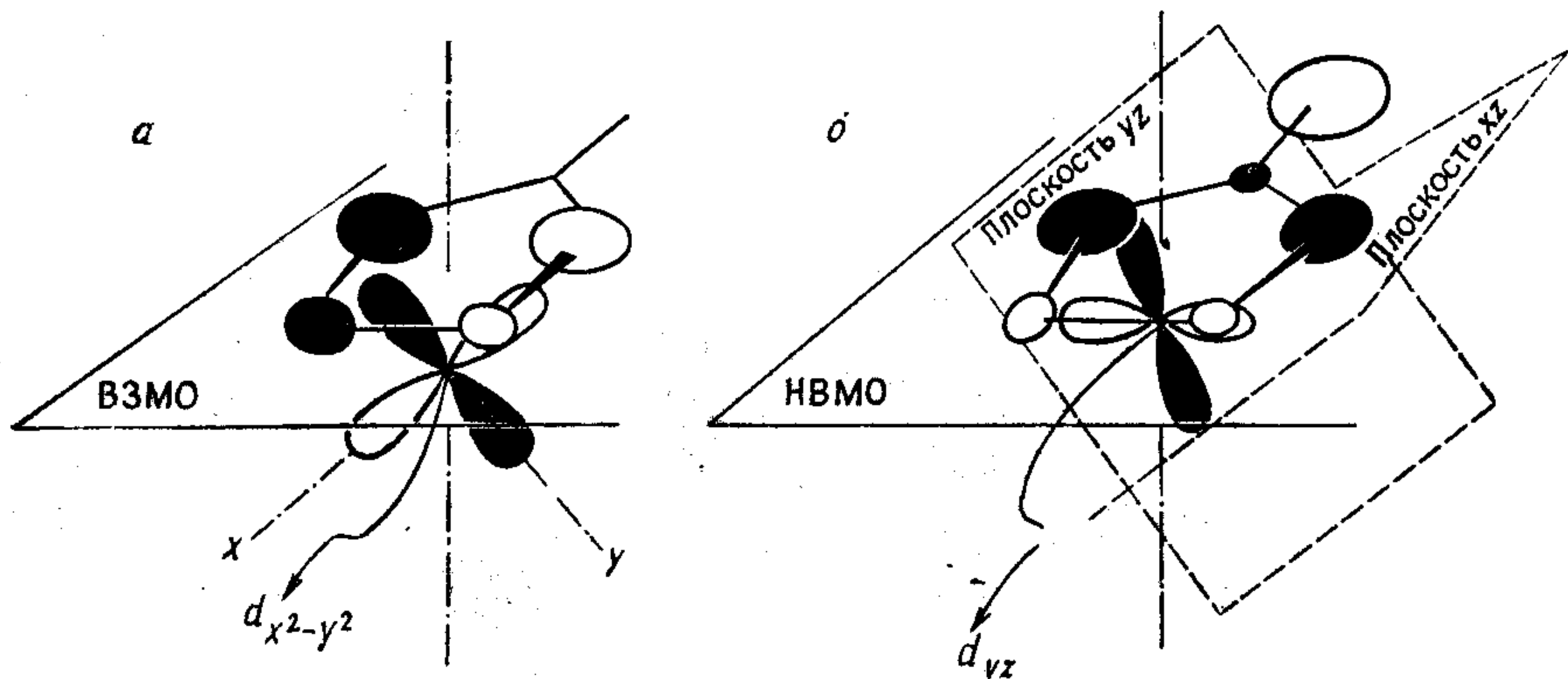


Рис. 16.8. Взаимодействие граничных орбиталей фульвена с d -орбиталями атома переходного элемента, находящегося под плоскостью молекулы фульвена.

a — атомная $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь не занята и принимает электроны с ВЗМО фульвена; b — атомные d_{xz} и d_{yz} -орбитали заняты электронами, которые переходят с них на НВМО фульвена. Для упрощения рисунка не изображена d_{xz} -орбиталь.

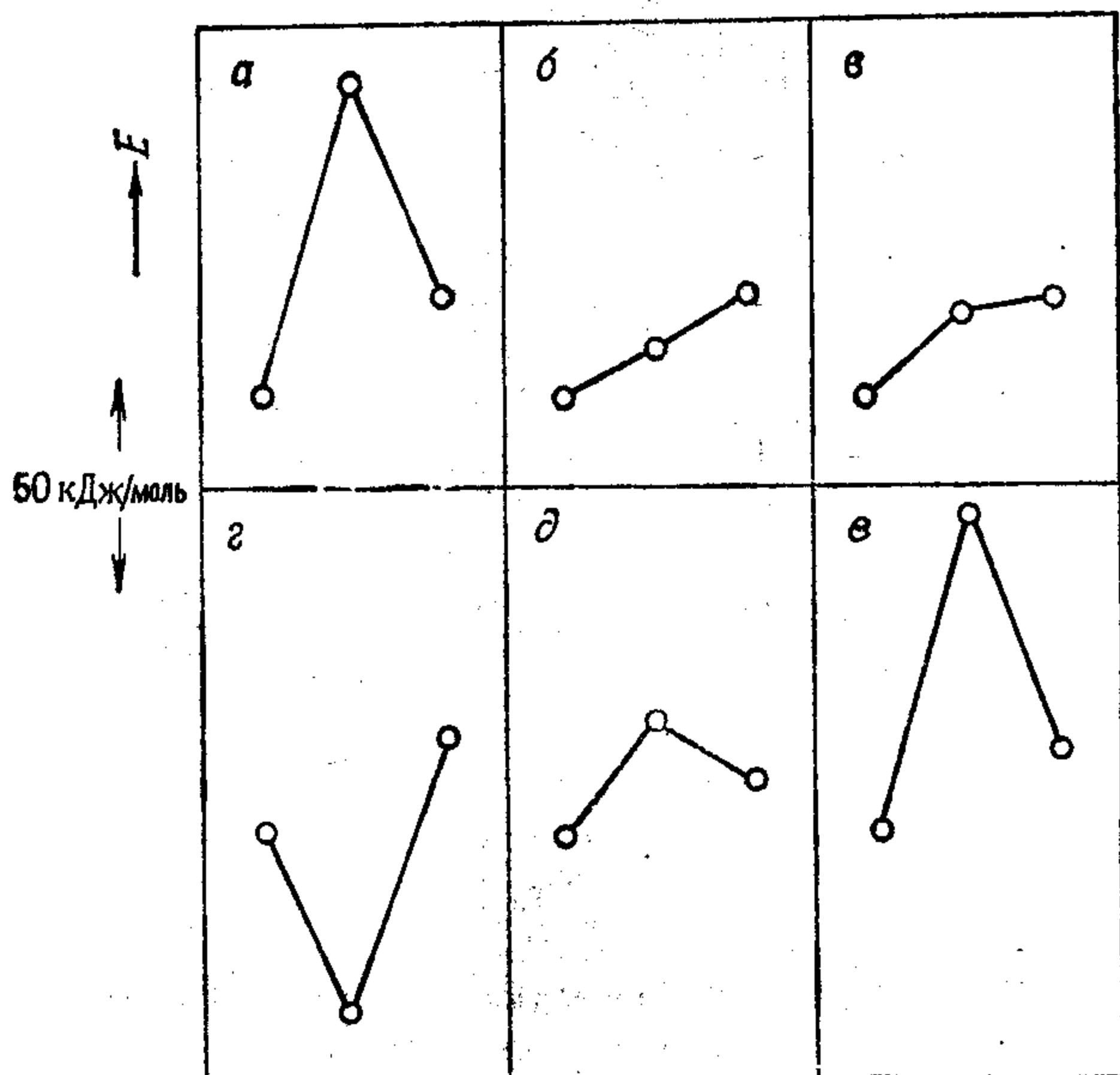


Рис. 16.9. Вычисленные по методу РМХ энергии *цис*- и *транс*-бутена-2, а также активированного комплекса *цис-транс*-изомеризации: $\text{цис} \rightleftharpoons [\text{ }]^\ddagger \rightleftharpoons \text{транс}$. a — термическое инициирование; b — катион-радикал; $в$ — анион-радикал; $г$ — возбужденное состояние $N \rightarrow V$; $д$ — влияние атома Fe; $е$ — влияние атома Ag.

реагентом является ион-радикал, в случае g — электронно-возбужденное состояние ($N \rightarrow V_1$, переход $12 \rightarrow 13$), наконец, случаи d и e соответствуют реакции, катализируемой железом (см. рис. 16.10, б), и реакции, протекающей под влиянием ионов Ag^+ . Во всех случаях, как и для множества других реакций, характерен такой результат: переход от исходного соедине-

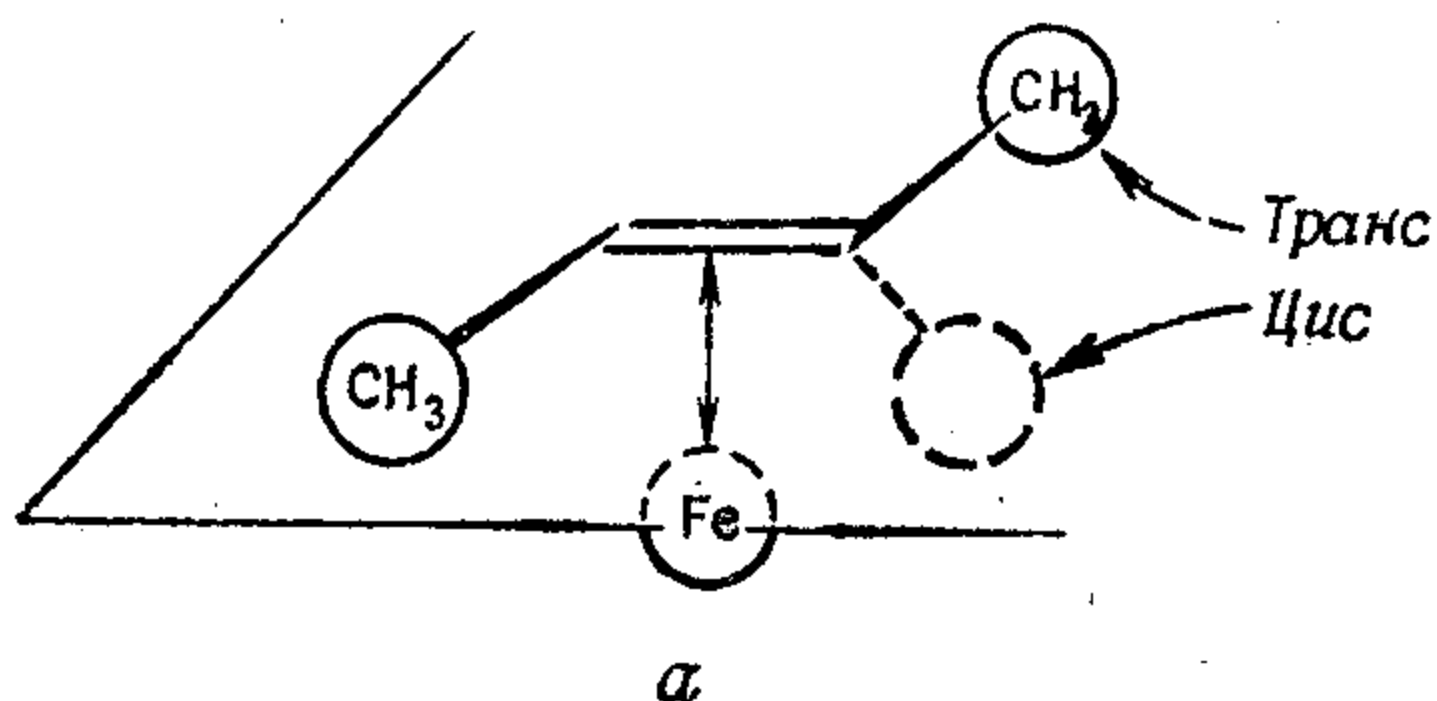
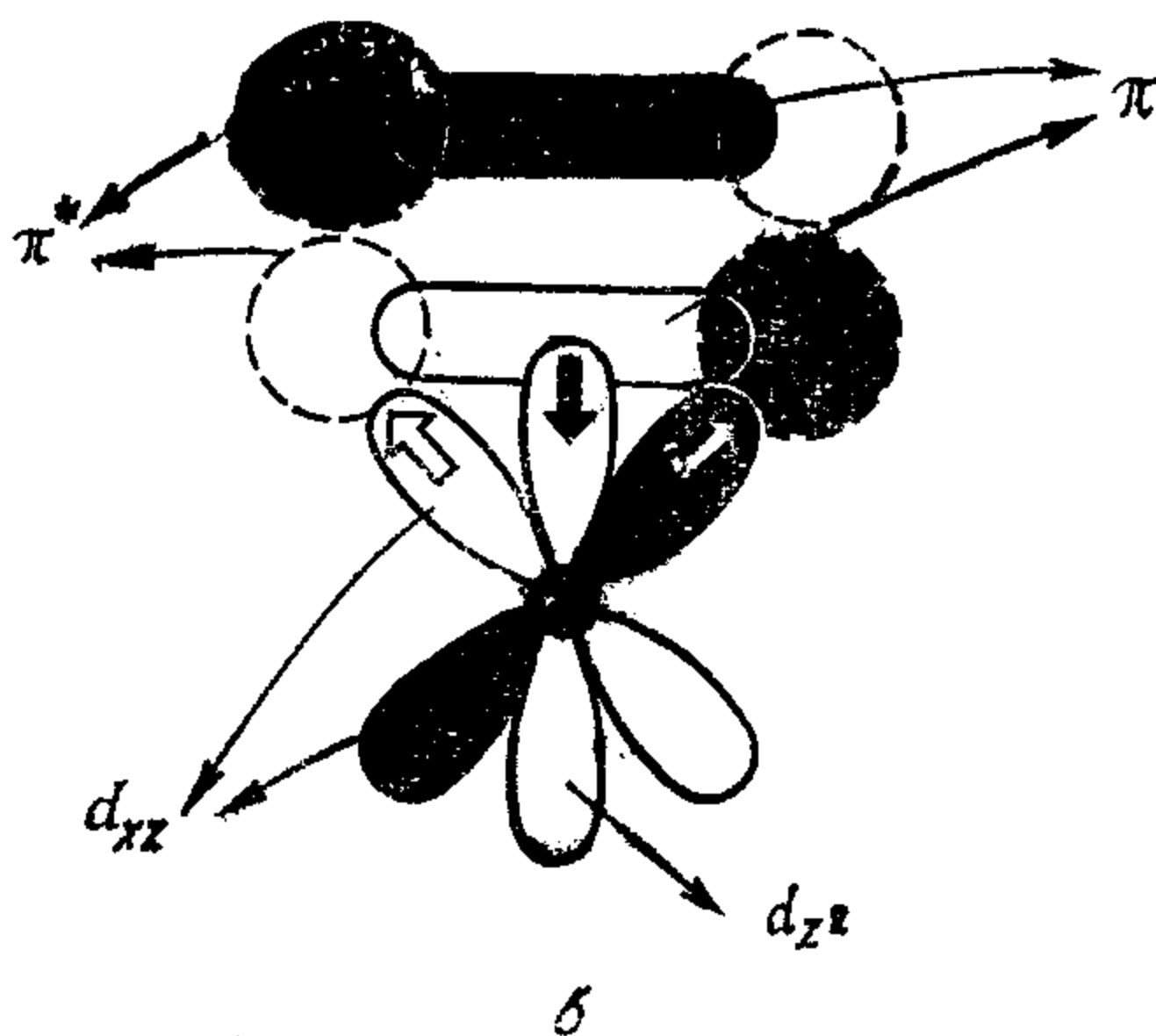


Рис. 16.10. Модель, описывающая катализ *цис-транс*-изомеризации бутена-2 железом.

a — взаимная ориентация молекул бутена-2 и атома железа; b — перенос электронов с π -МО углеводорода на атомную d_{z^2} -орбиталь железа и обратный перенос электронов с d_{xz} -орбитали железа на π^* -МО углеводорода. Направления переноса электронов изображены широкими стрелками. Положительные части орбиталей — светлые, а отрицательные части — зачерненные.



ния к ион-радикалам способствует снижению активационной энергии изомеризации, а переход к возбужденному состоянию связан даже с появлением на кривой потенциальной энергии минимума, отвечающего «перпендикулярному» бутену-2. Это соответствует экспериментально установленной перпендикулярной структуре первого возбужденного состояния этилена. Переходный элемент не оказывает такого сильного влияния на активированный комплекс; он вызывает лишь «каталитическое» действие, т. е. снижение барьера со 104 до 42 кДж/моль. Следует добавить, что миграция двойной связи, которой обычно сопровождается *цис-транс*-изомеризация, может быть катализована подобным механизмом. Симметрия орбиталей связей, разрывааемых при миграции, и переходного металла аналогична обсуждавшейся при *цис-транс*-изомеризации, однако эта реакция до сих пор не была исследована даже полуколичественно.

Следующий пример интересен, помимо всего прочего, механизмом катализа. Речь пойдет о циклоприсоединении этилена

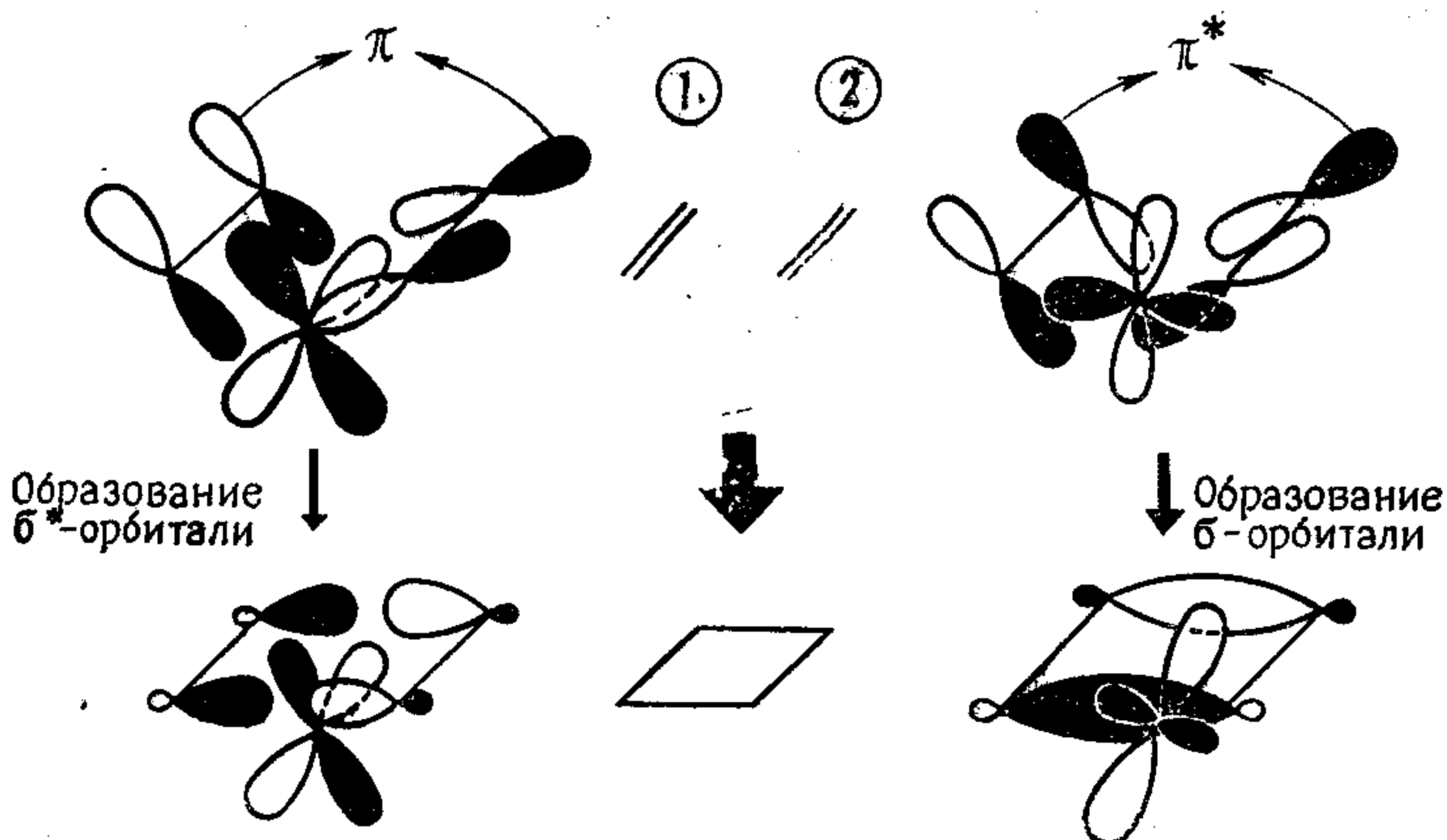
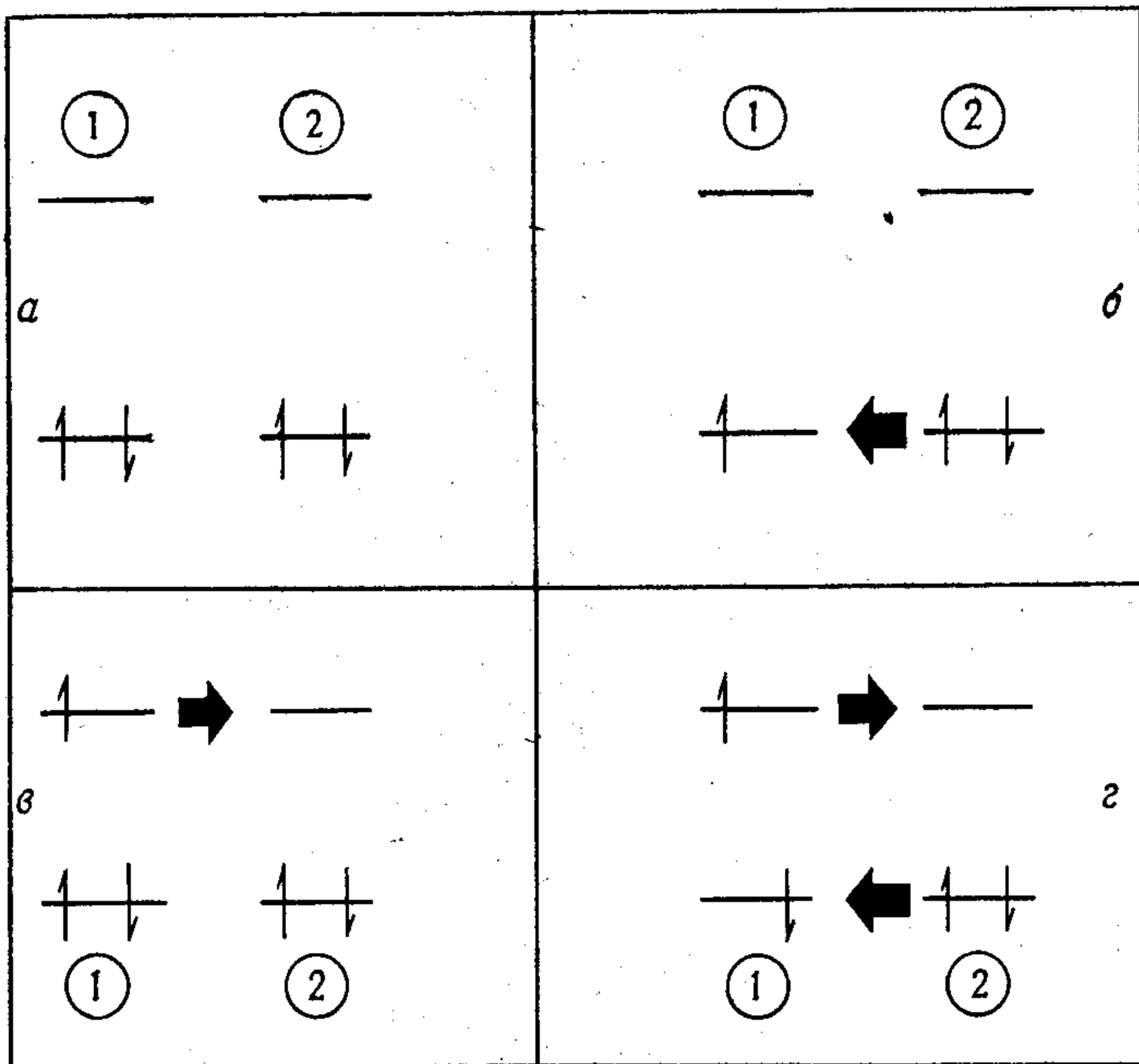
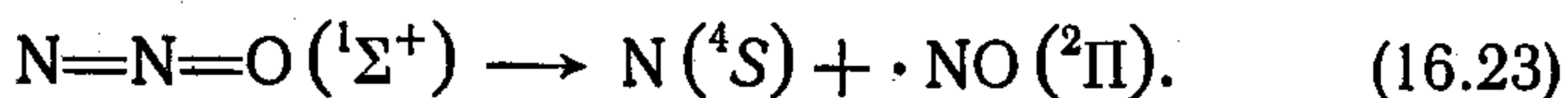
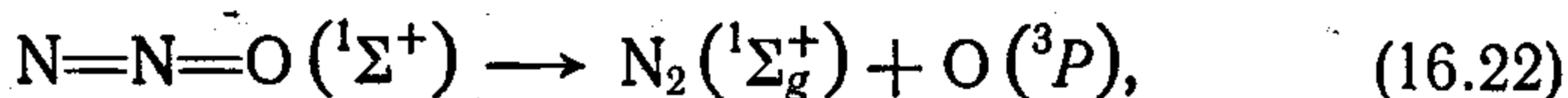


Рис. 16.11. Интерпретация в рамках теории граничных орбиталей взаимодействия между различными формами двух молекул этилена (1 и 2), приводящего к разным формам циклобутана.

a — термическое инициирование (орбитально запрещенная реакция); *b* — катион-радикал; *в* — анион-радикал; *г* — возбужденное состояние; *д* — катализ атомом переходного элемента. Образование σ^* -орбиталей циклобутана обусловлено участием *d*-орбитали, лежащей в плоскости, перпендикулярной связям C=C молекул этилена; образование σ -орбитали происходит при участии *d*-орбитали, лежащей в плоскости, параллельной связям C=C.

с образованием циклобутана. Как показал Гоффман, этот процесс не может протекать из основного состояния из-за запрета по симметрии [20]. Однако указанный запрет может быть устранен либо при электронном возбуждении, либо каталитически [21] (рис. 16.11). Барьер, соответствующий термически инициируемому процессу, снижается, если один из партнеров превращается в ион-радикал или оказывается в возбужденном состоянии в результате перехода $N \rightarrow V_1$. Поскольку применение полуэмпирических методов к расчету рассматриваемого процесса связано с определенными трудностями, мы ограничимся здесь его качественным объяснением (см. рис. 16.11), основанным на учете свойств граничных орбиталей. В верхней части рис. 16.11 приведены диаграммы орбитальных энергий для обеих молекул этилена (1,2); эти диаграммы включают уровни π и π^* . Рисунок показывает, что когда обе молекулы находятся в основном состоянии, между ними не может возникнуть донорно-акцепторное взаимодействие. Однако если одна из молекул находится в ион-радикальной форме или в электронно-возбужденном состоянии, ситуация коренным образом изменяется, поскольку при этом вторая молекула превращается в сильный донор (б), либо в сильный акцептор (в), либо, наконец, одновременно ведет себя как сильный донор и сильный акцептор (случай электронно-возбужденного состояния). Направление смещения электронов в каждом случае обозначено горизонтальной жирной стрелкой. В нижней части рис. 16.11 схематически изображено каталитическое действие атома переходного элемента, имеющего занятую d_{yz} -орбиталь и вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Из рассмотрения левой нижней части рисунка можно заключить, что перемещение электронов с занятых π -орбиталей этилена на вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь связано с образованием σ^* -орбитали циклобутана; в правой нижней части рисунка изображено возникновение связывающих σ -орбиталей циклобутана за счет перехода электронов с d_{yz} -орбитали металла на разрыхляющие π^* -орбитали обеих молекул этилена.

Последний пример касается разложения закиси азота N_2O [19] (которая принадлежит к сравнительно устойчивым оксидам) — разложение на N_2 и O начинается лишь при температурах 800—900 °С. В основном состоянии диссоциация связей $N—O$ и $N—N$ (при термическом инициировании) не может осуществляться из-за спинового запрета:



Протекание реакции разложения по уравнению (16.23) невозможно также из-за орбитального запрета.

Спиновый и орбитальный запреты снимаются при электронном возбуждении или превращении молекулы в ион-радикальную форму.

Однако, прежде чем рассматривать разложение электронно-возбужденных форм и ион-радикалов закиси азота, приведем

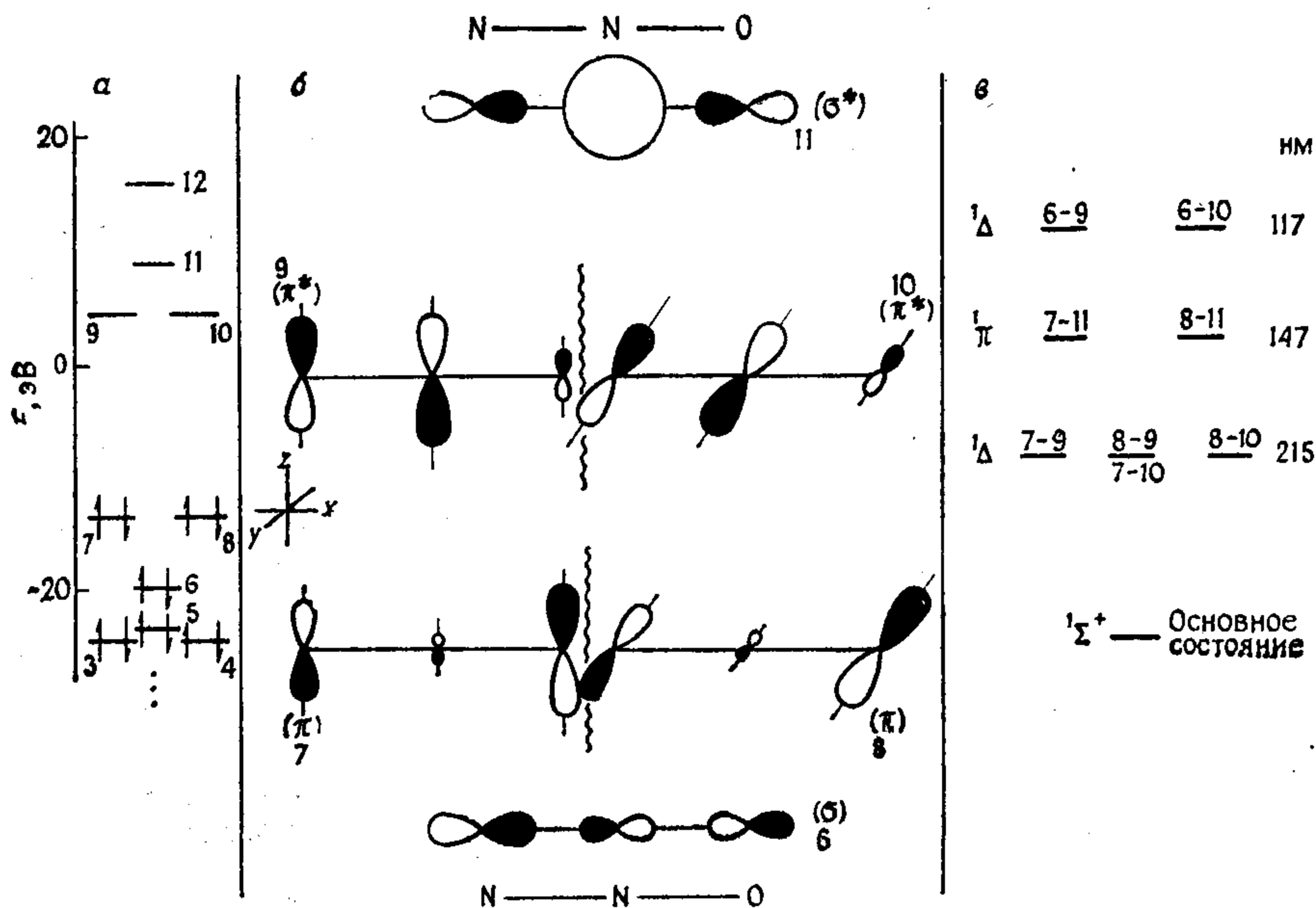


Рис. 16.12. Описание молекулы N_2O на основании данных расчетов методом ППДП/2.

a — орбитальные энергии (пронумерованные в порядке возрастания энергии); *b* — вид молекулярных орбиталей 6-11 (π -состояния вырождены); *c* — энергии основного состояния и возбужденных синглетных состояний, вычисленные по методу ОКВ ППДП/2. Для некоторых состояний указана их симметрия; положения возбужденных состояний охарактеризованы длинами волн теоретически рассмотренных переходов из основного в возбужденные состояния.

необходимые сведения о молекулярных орбиталях этого соединения (рис. 16.12). Закиси азота соответствуют указанные ниже значения индексов Вайберга*:



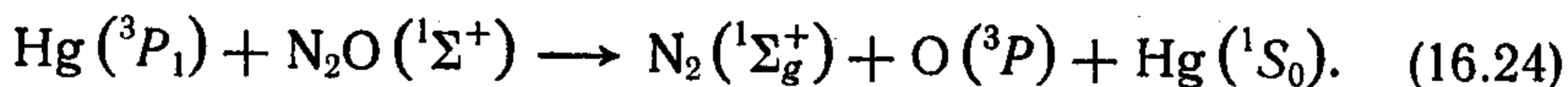
Полуэмпирический вариант метода ОКВ ССП в приближении ППДП/2 удовлетворительно воспроизводит оба возбужден-

*) Индекс Вайберга в рамках приближения ППДП/2 определяется выражением [см. (10.26)]

$$P_{MN} = \sum_{\mu \in (M)} \sum_{\nu \in (N)} P_{\mu\nu}^2$$

ных синглетных состояния N_2O , переходы в которые отвечают длинам волн 150 и 120 нм; данные расчетов по методу КВ наряду со сведениями о свойствах отдельных МО (рис. 16.12) позволяют правильно интерпретировать строение изолированных продуктов. Отметим, что удаление электрона со связывающей МО и переход электрона на разрыхляющую МО приводит к ослаблению соответствующей разрываемой связи.

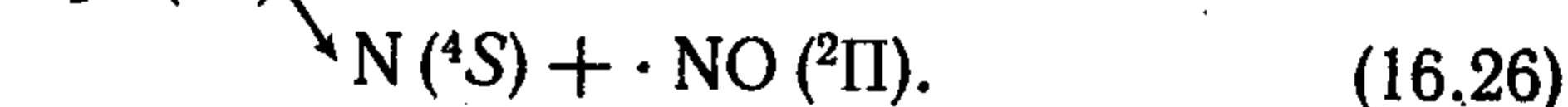
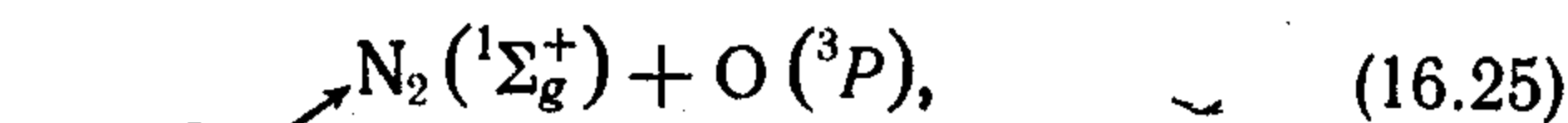
Рассмотрим теперь разложение N_2O при фотосенсибилизации ртутью (3P_1):



Поскольку в данном случае процесс не ограничен спиновым и орбитальным запретами, разложение протекает без осложнений.

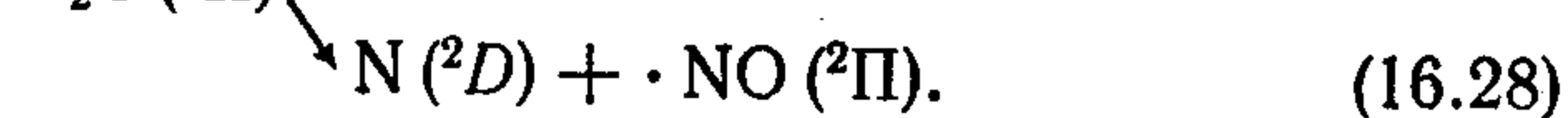
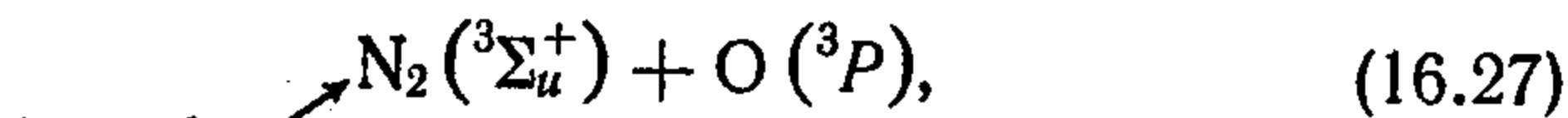
Далее рассмотрим три экспериментально исследованных процесса разложения N_2O в возбужденных состояниях.

1. Возбуждение в области 180 нм приводит к переходу в первое триплетное состояние. На основании имеющихся экспериментальных данных можно предположить, что распределение электронов в триплетном состоянии должно быть аналогично их распределению в первом синглетном состоянии, так что следует ожидать появления сходных продуктов. Экспериментально установлено, что реакция протекает следующим образом:

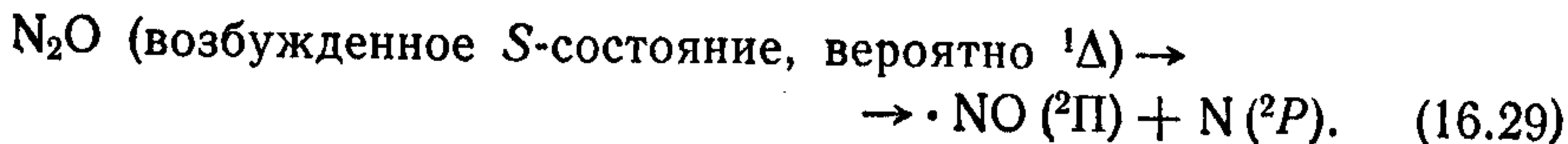


Возбуждение $N \rightarrow V_1$ связано с несколько большим ослаблением связи $N-N$ (см. рис. 16.12), что объясняет и разрыв связи $N-N$, и разрыв связи $N-O$.

2. Возбуждение в области 147 нм соответствует переходам 7—11 и 8—11 ($^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$). Свойства соответствующих МО (см. рис. 16.12) показывают, что возбуждение затрагивает связь $N-N$ в несколько большей мере, чем связь $N-O$. Поэтому и в данном случае следует ожидать протекания распада одновременно по обоим механизмам, что и подтверждается экспериментом:



3. Возбуждение в области 124 нм приводит к такому механизму распада:



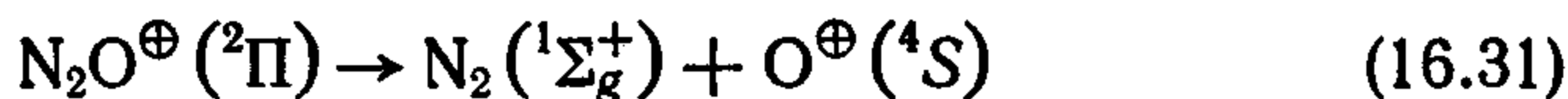
Теория приписывает полосу поглощения в этой области переходам 6—9 и 6—10 (${}^1\Delta \leftarrow {}^1\Sigma^+$). Такое возбуждение в обоих случаях должно приводить к существенному ослаблению связи N—N, что согласуется с экспериментально установленным результатом.

При протекании рассматриваемой реакции на катализаторе, активный элемент которого действует одновременно как акцептор и как донор электронов (такой тип донорной способности называется «дательным»), можно ожидать разрыва обеих связей N—N и N—O.

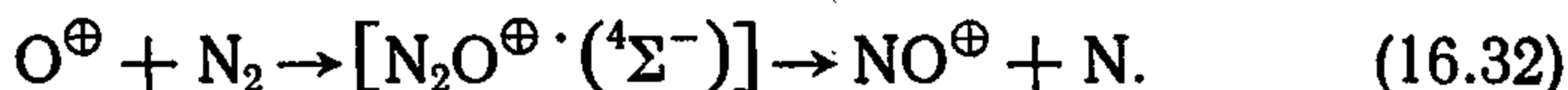
Катионы N_2O^+ , возникающие в источнике масс-спектрометра, распадаются следующим образом:



В данном случае процесс запрещен по спину и, очевидно, обусловлен преддиссоциацией. Установлено, что при этом реакция



не осуществляется. Качественно можно объяснить наблюдаемый ход реакции по форме высшей занятой МО (см. рис. 16.12). Кроме того, он согласуется с экспериментально и теоретически установленным ходом ионно-молекулярной реакции



Неэмпирические расчеты по методу КВ ССП показывают, что распад $N_2O^{\oplus} \cdot ({}^2\Pi)$, протекающий через возбужденное состояние ${}^4\Sigma^-$ (за счет пересечения потенциальных поверхностей) с образованием NO^{\oplus} и N, на 46 кДж/моль энергетически выгоднее, чем распад на N_2 и O^{\oplus} .

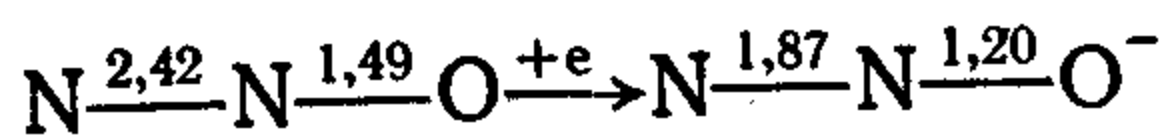
Такие же подробные расчеты распада анион-радикала N_2O^{\ominus} пока что не проведены. Этот анион-радикал был исследован в протонных и апротонных растворителях методом импульсного фотолиза, а также каталитически на окислах, обладающих полупроводниковыми свойствами *p*-типа. Во всех случаях образуется молекулярный азот:



Такой распад не запрещен по спину и энергетически более выгоден, чем также разрешенные по спину процессы



Отметим, что в этом анион-радикале индекс Вайберга для связи N—C приближается к значению, характерному для простой связи:



16.3.2. Количественное рассмотрение. Вычисление абсолютных констант равновесия и скорости реакций

Целью теоретической химической кинетики является вычисление абсолютных констант равновесия и скорости реакций на основании сведений о молекулярной структуре реагентов, продуктов и активированных комплексов с использованием универсальных постоянных, а также аппарата статистической и квантовой механики. Если учесть, что формулы для вычисления этих констант известны уже на протяжении более трех десятилетий, нельзя не удивляться тому, как мало расчетов проведено до сих пор. Однако, рассматривая соответствующие выражения, можно понять причину сложившегося положения.

При исследовании указанных проблем мы будем использовать известные результаты химической и статистической термодинамики, а также химической кинетики. Поэтому, например, выражения для констант равновесия и скорости реакций, включающие функции распределения и соответствующие изменения энтальпии, здесь выводиться не будут.

Целесообразно проводить рассмотрение одновременно с термодинамической и кинетической точек зрения. Кроме того, если при обсуждении кинетических проблем использовать представление об образовании активированного комплекса, который находится в равновесии с реагентами и, следовательно, обладает относительно большим временем жизни*), то полученные выражения для констант равновесия и скорости реакций будут во многом аналогичны. Однако такое сходство не позволяет установить параллелизм между константами равновесия и скорости реакций для серий структурно родственных соединений. Вместе с тем известно, что между константами обоих типов очень часто существует корреляция. Наблюдаемый параллелизм нельзя считать тривиальным, если принять во внимание, что скорость превращения реагентов в продукты зависит от гиббсовой энергии активации (ΔG^\ddagger), в то время как установление равновесия определяется гиббсовой энергией (ΔG) (рис. 16.13).

*) Время жизни комплекса определяется, как правило, периодом вращения молекулы на угол 2π (и по порядку величины составляет 10^{-12} с), а чтобы комплекс можно было считать активированным, его время жизни должно составлять несколько периодов вращения.

Еще важнее то обстоятельство, что теории, которые мы будем сравнивать, имеют различную применимость. Тогда как выражения для вычисления констант равновесия широко применяются и хорошо физически обоснованы (они обусловлены только справедливостью второго закона термодинамики и статистической механики), применение теории абсолютных скоростей реакций ограничено, поскольку она обусловлена справедливостью вовсе не очевидного предположения о равновесии между реагентами и активированным комплексом. Эксперименты со скрещенными молекулярными пучками (в высоком вакууме, с частицами, скорости и квантовые состояния которых известны) показали, что существуют также так называемые прямые процессы,

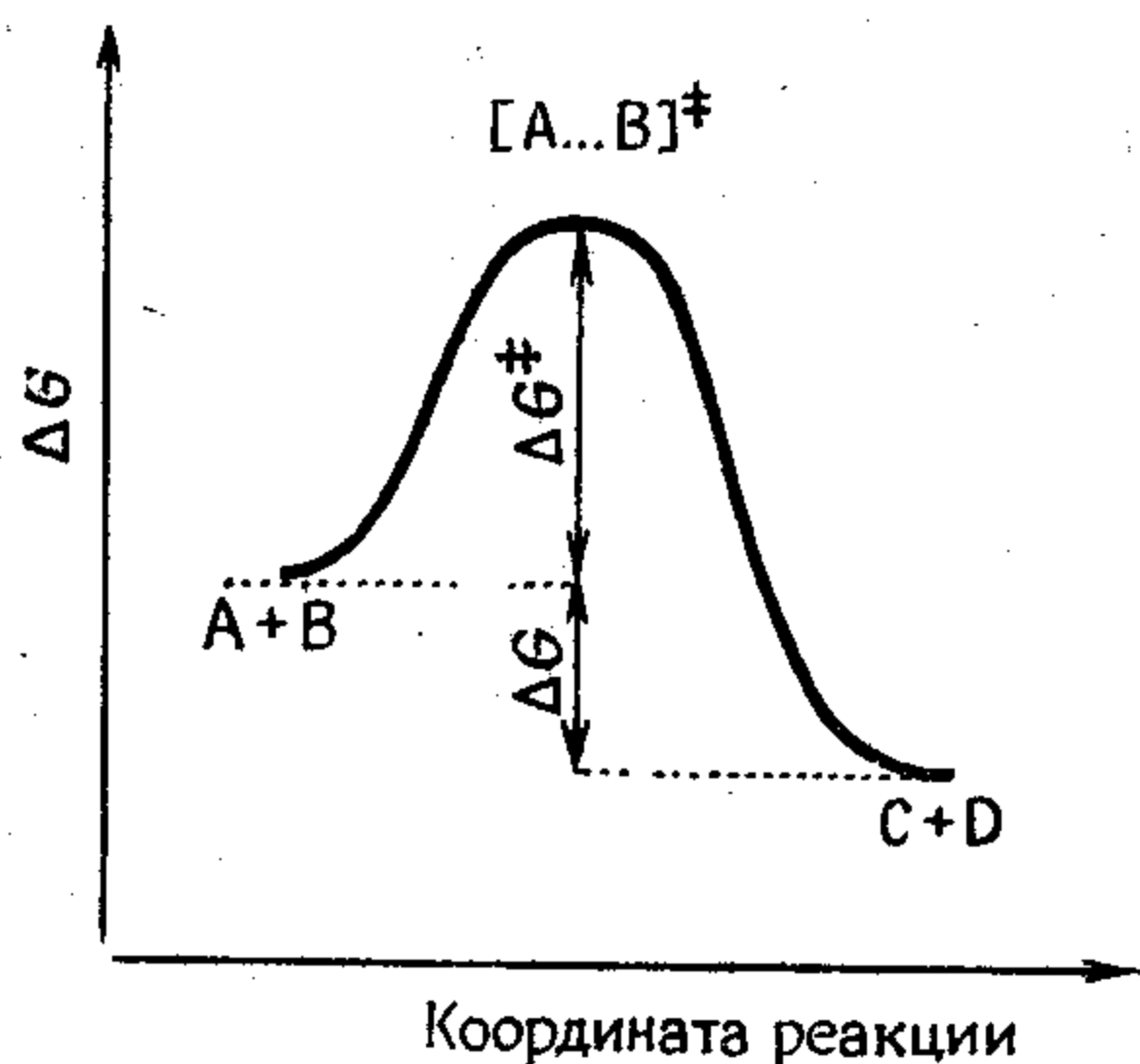
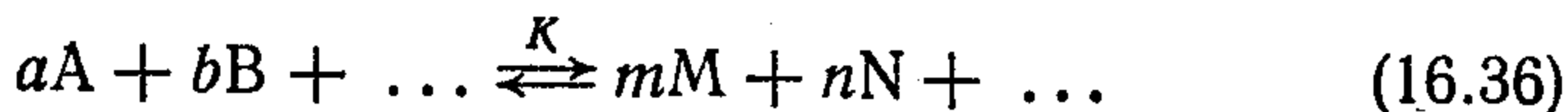


Рис. 16.13. Зависимость ΔG от координаты реакции для процесса $A + B \rightarrow C + D$.

т. е. реакции, в которых время жизни комплекса, возникающего при столкновении реагентов, очень мало ($\sim 10^{-12}$ с и менее). Было бы необоснованно интерпретировать скорости таких процессов в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Обнаружение прямых реакций привело к возрождению классической теории столкновений. Приведем теперь формулы для вычисления констант равновесия и скорости реакций.

Равновесия. Рассмотрим реакцию



с константой равновесия K , для которой выполняется известное выражение, основанное на предположении об идеальном поведении реагентов и продуктов и обусловленной этим возможности замены активностей концентрациями:

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}, \quad (16.37)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K. \quad (16.38)$$

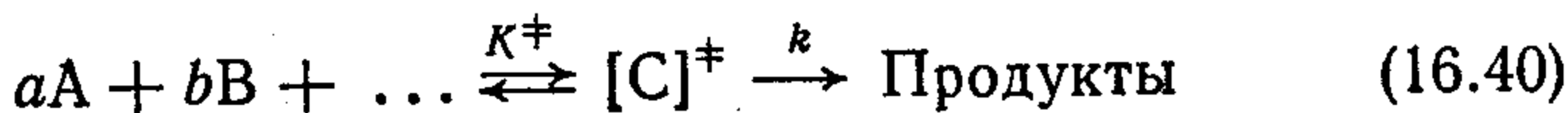
Учитывая известные выражения из статистической термодинамики, константу равновесия можно записать следующим образом:

$$K = \frac{Q_M^m Q_N^n \dots}{Q_A^a Q_B^b \dots} e^{-E_0/RT} \quad (16.39)$$

(смысл используемых здесь обозначений поясняется ниже).

Подобные формулы получаются в теории абсолютных скоростей реакций и для констант скорости.

Кинетические процессы. Для реакции



скорость превращения реагентов в продукты определяется в рамках теории абсолютных скоростей реакций выражением

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}, \quad (16.41)$$

где κ — трансмиссионный коэффициент. Для величины ΔG^\ddagger выполняется соотношение

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger. \quad (16.42)$$

Используя для вычисления изменения энтропии активации известные выражения из статистической термодинамики, можно записать

$$k = \kappa \frac{kT}{R} \frac{Q^\ddagger}{Q_A^a Q_B^b} e^{-E_0^\ddagger/RT}. \quad (16.43)$$

Смысл большинства обозначений в равенствах (16.36) — (16.43) совпадает с общепринятым; в выражениях (16.39) и (16.43) Q_x означает полную функцию распределения вещества X , а энергетические величины относятся к температуре абсолютного нуля. Величины, не отмеченные значком ‡ , относятся к вычислениям истинных равновесий, а отмеченные этим значком — к описанию кинетических процессов. При абсолютном нуле изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии.

Известно, что полные функции распределения могут быть выражены в виде произведения функций распределения по отдельным видам энергии:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{зат}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}, \quad (16.44)$$

где индексы относятся соответственно к энергии поступательного движения, вращения, заторможенного вращения, колебаний, электронного и внутриядерного движений.

Прежде чем воспроизвести формулы для вычисления этих специальных функций распределения, хорошо известных из

статистической термодинамики, укажем, что их «средние» численные значения сильно отличаются друг от друга (см. табл. 16.5).

Таблица 16.5

Численные значения функций распределения

Энергия	Число степеней свободы	Порядок величины
Поступательная	3	10^{25}
Вращательная ^а	3	10^2-10^3
Колебательная (на каждое нормальное колебание)	1	$1-10^6$
Заторможенного вращения	1	$1-10$
Электронная	—	1
Внутриядерная	—	1

^а Для нелинейных молекул.

^б При невысоких температурах (до 500 К) эта величина ближе к 1.

Отдельные функции распределения определяются следующими выражениями:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^2} \quad (\text{в расчете на единичный объем}), \quad (16.45)$$

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2} *}{h^3}, \quad (16.46)$$

$$Q_{\text{зат}} = \frac{(8\pi^3 I' kT)^{1/2}}{h} \int_0^{2\pi} \exp[-f(\alpha)] d\alpha, \quad (16.47)$$

где $f(\alpha)$ — функция, включающая в качестве параметра высоту потенциального барьера заторможенного вращения, а α — угол поворота вращающихся групп. В случае свободного вращения в выражении (16.47) интеграл равен единице:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}, \quad (16.48)$$

$$Q_{\text{эл}} = \sum_i g_{\text{эл}, i} e^{-\epsilon_i/kT} = 1, \quad (16.49)$$

$$Q_{\text{яд}} = 1. \quad (16.50)$$

Для вычисления этих функций нужно знать помимо числа π массы частиц m , значения постоянной Больцмана k и постоянной Планка h , а также произведение моментов инерции отно-

*) Число типов симметрии принимается равным единице.

сительно трех взаимно перпендикулярных осей $I_A I_B I_C$ (например, моментов инерции заторможенного вращения) и частоты нормальных колебаний ν_i . В общем случае энергии $Q_{эл}$ и $Q_{яд}$ не равны 1, но для большинства реакций, интересующих химиков, они имеют это значение; однако необходимо знать о двух исключениях. К ним относится прежде всего случай, когда первое возбужденное электронное состояние находится сравнительно близко к основному состоянию (скажем, $\Delta E < 0,5$ эВ), что приводит к тепловому заселению возбужденного состояния уже при комнатной температуре. Такое положение возможно и для радикалов, и для бирадикалов. Возможен другой случай, когда все значения ΔE настолько велики, что тепловое заселение возбужденных состояний может не приниматься во внимание, однако первое возбужденное состояние заселяется под действием излучения внешнего источника.

Можно показать, что произведение моментов инерции $I_A I_B I_C$ определяется детерминантом [22]

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix}. \quad (16.51)$$

Типичные диагональные и недиагональные элементы этого детерминанта имеют вид

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2), \quad (16.52)$$

$$I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i. \quad (16.53)$$

Здесь m_i — масса i -го атома, а x_i, y_i, z_i — его координаты в произвольной декартовой системе, начало которой находится в центре тяжести молекулы; суммирование выполняется по всем атомам.

Остается обсудить частоты нормальных колебаний молекул. Для многих малых молекул (состоящих из 4—5 атомов) эти частоты удалось установить путем исследования ИК-спектров. Однако для большинства молекул, реакционную способность которых исследуют химики, такие данные не получены. В принципе их можно рассчитать квантовохимически, о чем упоминалось в гл. 13, посвященной молекулярной спектроскопии. Напомним, что частоты нормальных колебаний определяются решением детерминантного уравнения

$$|\sum G_{ij} F_{ij} - \lambda| = 0 \quad (16.54)$$

[см. уравнение (13.60)].

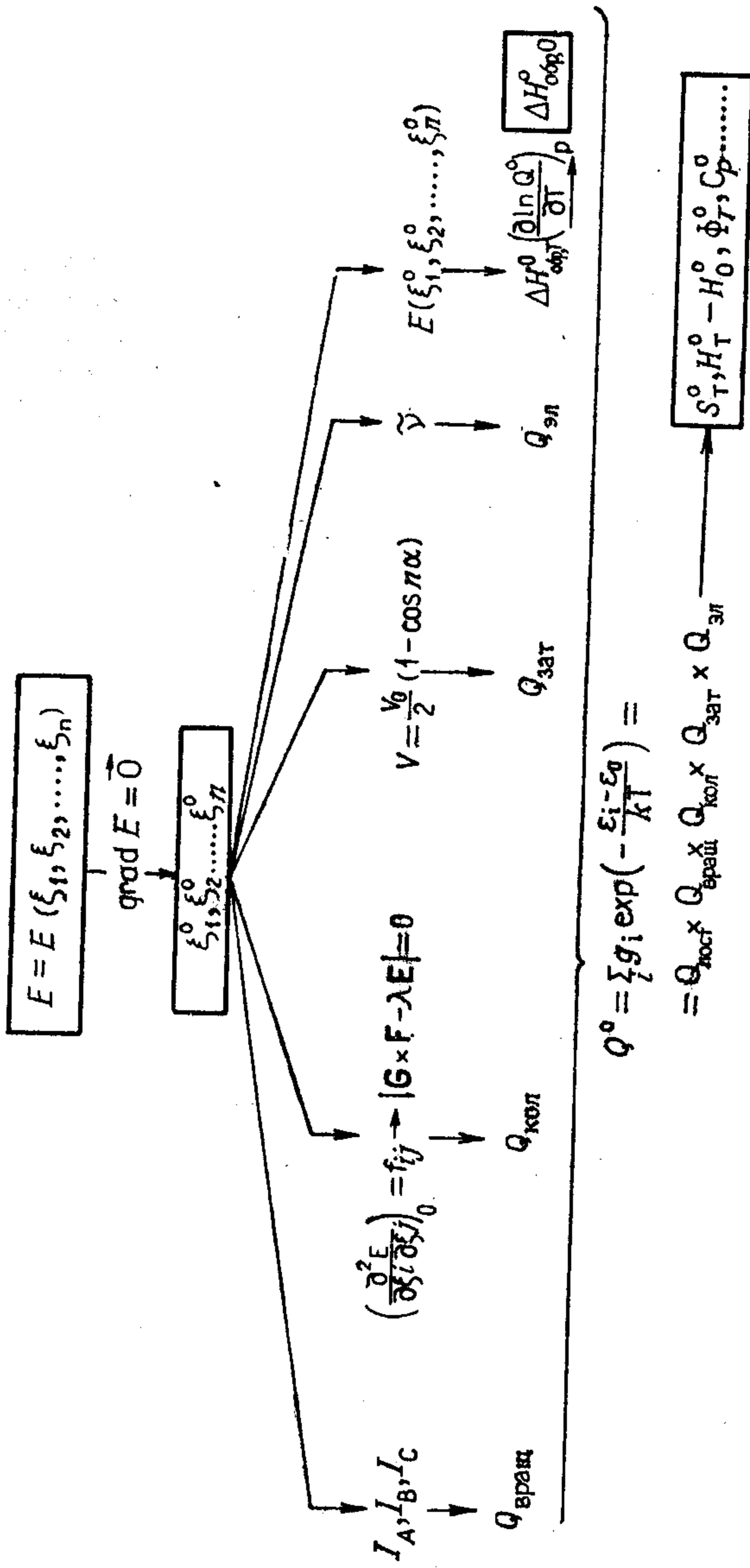


Рис. 16.14. Схема квантовохимических и статистически-термодинамических расчетов, позволяющих получить абсолютные константы равновесия и скорости реакций. Выбранный для расчетов квантовохимический метод используется для минимизации полной энергии каждого из участников реакции по отношению ко всем координатам (ξ_i). При помощи найденных оптимизированных координат (ξ_i^0) вычисляют энтальпию образования ($\Delta H^0_{\text{обр}, T}$), отдельные и полные функции распределения (Q_i, Q^0) и, наконец, энтропию (S^0_T).

На рис. 16.14 схематически изображена методика расчета для каждого реагента, продукта или активированного комплекса. Нашей целью является выбор такого метода, который позволил бы провести расчеты полностью в указанном объеме с разумными затратами машинного времени. В принципе следует рассмотреть возможность использования для этого полуэмпирических и неэмпирических методов. Приходится откровенно признать, что здесь имеется еще много нерешенных проблем. Первый этап расчета (см. рис. 16.14) связан с определением минимумов на энергетической гиперповерхности каждой из компонент реакции. Минимизация энергии должна осуществляться по всем координатам ξ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Эта задача становится чрезвычайно трудной уже для пятиатомных несимметричных молекул, а для более сложных молекул ее решение вообще невозможно было бы получить классическим способом (путем последовательной минимизации по отдельным переменным). В неэмпирических расчетах практикуется использование экспериментальных данных о геометрии реагентов и продуктов. В отличие от этого в полуэмпирических расчетах проводят оптимизацию их геометрии при помощи одного из недавно разработанных приемов, среди которых своей эффективностью выделяется метод, изложенный в работе [28]. В сущности, этот метод представляет собой удобное сочетание итерационной процедуры метода ССП с вычислением градиента полной энергии; при достижении энергетического минимума должно выполняться условие $\text{grad } E = 0$. Найденные оптимальные значения координат ξ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) позволяют вычислить моменты инерции (следовательно, функцию $Q_{\text{вращ}}$), а также силовые постоянные и частоты нормальных колебаний (т. е. функцию $Q_{\text{кол}}$) и получить решение уравнения Шрёдингера для основного состояния (это дает величину $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$) и электронно-возбужденных состояний (после чего можно найти функцию $Q_{\text{эл}}$). Зная отдельные функции распределения, нетрудно определить полную функцию распределения и, таким образом, вычислить термодинамические функции S_T° и $H_T^\circ - H_0^\circ$. Все сказанное относится к рассмотрению равновесных и кинетических процессов в газовой фазе. Расчеты абсолютных кинетических констант реакций в растворах не имеют смысла без вычисления энергии сольватации, которое связано с большими трудностями. В гл. 17 упоминаются методы, которые, возможно, будут использоваться для этой цели.

При обсуждении кинетических процессов мы предполагали, что возможно также нахождение относительных максимумов на энергетической гиперповерхности (рис. 16.15). Численные способы их определения очень сложны, и без химической интуиции вряд ли можно рассчитывать на успех. Метод, изложенный в

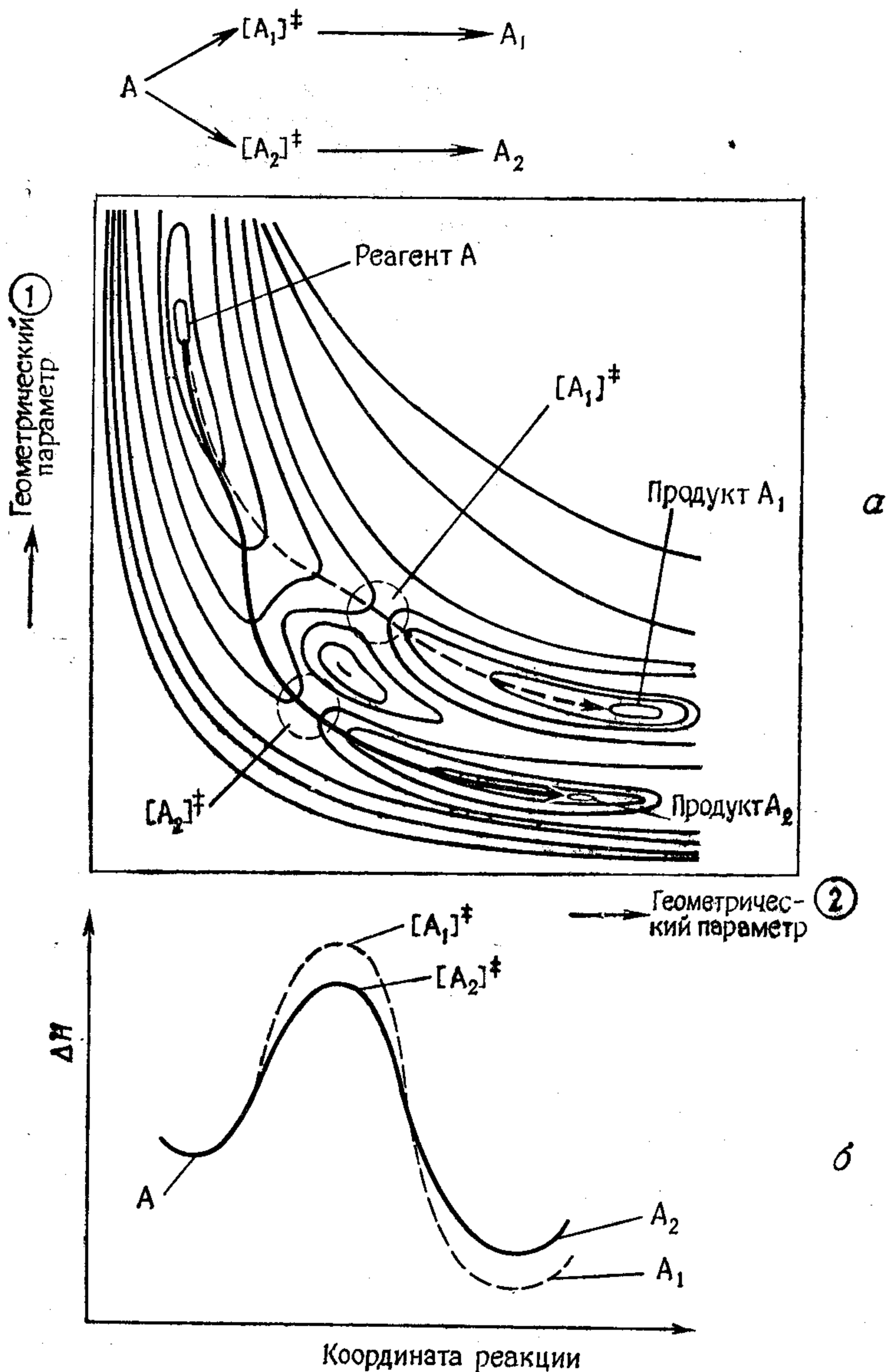


Рис. 16.15. Энергетическая гиперповерхность, отвечающая распаду реагента А на продукты A_1 и A_2 через образование активированных комплексов $[A_1]^\ddagger$ и $[A_2]^\ddagger$.

а — двумерное изображение гиперповерхности; б — сечения гиперповерхности в направлении координат реакции.

работе [28], дает хорошие результаты при нахождении минимумов энергетических гиперповерхностей; его удастся также применить к исследованию траекторий, по которым следуют реагенты при их движении вдоль координаты реакции, т. е. для изучения активированных комплексов. С учетом малого времени жизни этих комплексов для них пока что осуществимо лишь теоретическое исследование; однако можно надеяться, что развитие в будущем сверхскоростной спектроскопии (существующая в настоящее время техника позволяет работать лишь в пикосекундной области) позволит хотя бы в некоторых случаях провести экспериментальные исследования.

16.4. Вычисление относительных констант равновесия и скорости реакции

Теоретические исследования в этой области основаны на тех же соотношениях для констант равновесия и скорости, которые рассматривались в предыдущем разделе, т. е. на выражениях (16.38) и (16.42).

Существенного упрощения удастся достичь при использовании правдоподобного предположения о линейной зависимости энтальпии от энтропии для рассматриваемых реакций [10, 11]

$$\Delta H^{(\ddagger)} = a \Delta S^{(\ddagger)} + b, \quad (16.55)$$

где a и b — константы, а значок (\ddagger) указывает, что данное соотношение выполняется и для термодинамических, и для активационных величин. Предположение (16.55) намного правдоподобнее часто применяемого предположения, согласно которому изменение (активационной) энтропии считается постоянным для всей исследуемой серии реакций.

Далее, для реакций сопряженных соединений используем предположение Дьюара о том, что полное изменение (активационной) энтальпии можно представить в виде суммы вкладов, отвечающих π -электронам, σ -электронам и остальным электронам соответственно:

$$\Delta H^{(\ddagger)} = \Delta H_{\pi}^{(\ddagger)} + \Delta H_{\sigma}^{(\ddagger)} + \Delta H_{\text{ост.}}^{(\ddagger)}. \quad (16.56)$$

Подобное допущение вводится и при исследованиях реакционной способности комплексов переходных элементов; величина ΔH^{\ddagger} считается состоящей из вкладов d -электронов и всех остальных электронов:

$$\Delta H^{(\ddagger)} = \Delta H_d^{(\ddagger)} + \Delta H_{\text{ост.}}^{(\ddagger)}. \quad (16.57)$$

Оправданность предположений (16.56) и (16.57) обосновывается известным из квантовой химии фактом аддитивности вкладов электронов различных типов в плоских сопряженных системах и некоторых комплексах переходных элементов; именно такими системами мы и ограничимся в дальнейшем изложении. Наконец, сделаем еще одно предположение — о том, что в сопряженных системах величины $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\text{ост}}^{\ddagger}$ постоянны для всех соединений исследуемой реакционной серии*); это позволяет существенно упростить выражения (16.38) и (16.42).

Однако прежде всего следует уточнить, что понимается под реакционной серией. Если исследуемый процесс описывается уравнением



то под реакционной серией (серией структурно родственных соединений) понимается совокупность веществ $R_i X$ ($i = 1, 2, \dots, n$), для отдельных членов которой исследуется ход реакции (16.58). В случае сопряженных соединений будем ограничиваться такими R_i , которые отличаются друг от друга а) протяженностью сопряженного скелета (который, однако, должен принадлежать к определенному типу, например быть альтернантным или неальтернантным), б) числом гетероатомов в скелете, в) числом и типом заместителей. Для комплексных соединений ограничимся случаем, когда члены серии отличаются друг от друга числом d -электронов центрального атома.

Предположения (16.55) и (16.56) позволяют переписать равенства (16.38) и (16.42) следующим образом для реакций сопряженных соединений:

$$\lg K = c_1 \Delta H_{\pi} + c_2, \quad (16.59)$$

$$\lg k = c_3 \Delta H_{\pi}^{\ddagger} + c_4 \quad (16.60)$$

и для реакций комплексных соединений:

$$\lg K = b_1 \Delta H_d + b_2, \quad (16.61)$$

$$\lg k = b_3 \Delta H_d^{\ddagger} + b_4, \quad (16.62)$$

где c_i и b_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — константы.

*) Не ясно, выполняется ли это предположение (прежде всего в отношении члена $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$); однако весьма вероятно, что выполняется менее строгое предположение о линейной зависимости $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$ от $\Delta H_{\pi}^{\ddagger}$, и этого оказывается вполне достаточно.

Теперь наша задача формально проста: достаточно при помощи подходящего квантовохимического метода вычислить соответствующие изменения π -электронной энергии или энергии d -электронов. Однако интерпретация результатов на основе сопоставления теоретических данных с экспериментальными осуществляется не так уж легко. Кроме того, если судить с более общей точки зрения теоретической кинетики, необходимо иметь в виду, что сформулированная при рассмотрении компромиссного подхода задача относится к ограниченному кругу реакций, хотя они имеют важное значение в современной химии.

Большинство реакций, рассматриваемых в настоящей главе, протекает в растворах. Несмотря на это, вычисление изменения энтальпии сольватации проводится очень редко, а чаще всего предполагается, что это изменение либо постоянно для всей реакционной серии, либо пропорционально изменению энтальпии для исследуемых реакций в газовой фазе. Очевидно, в некоторых случаях такое предположение совершенно неоправданно и на его основе нельзя получить ожидаемой корреляции.

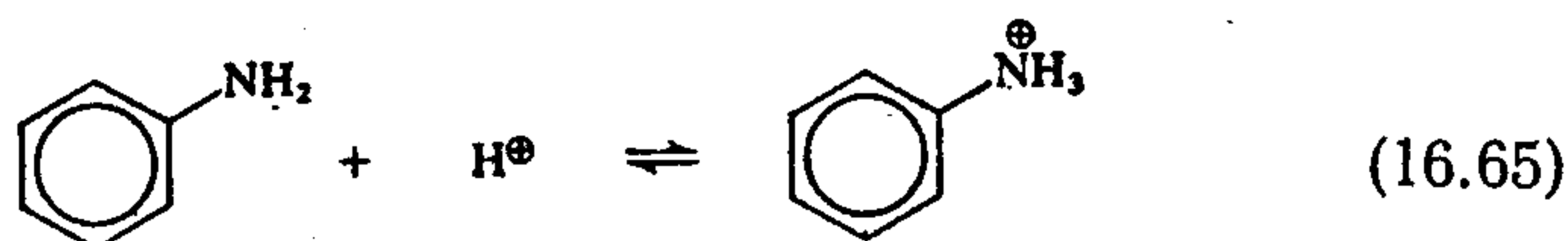
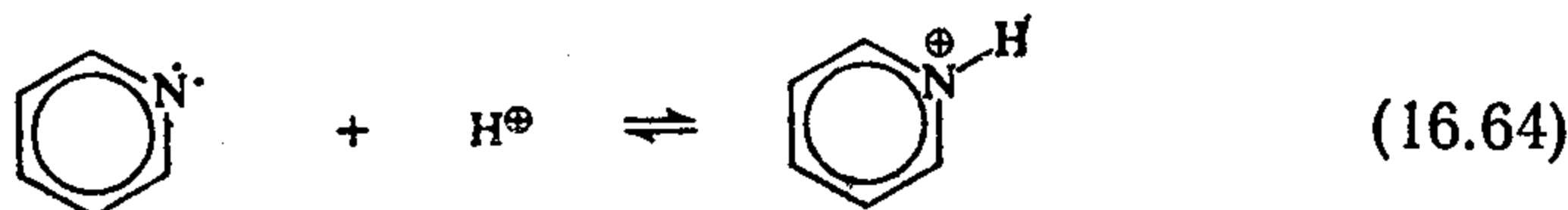
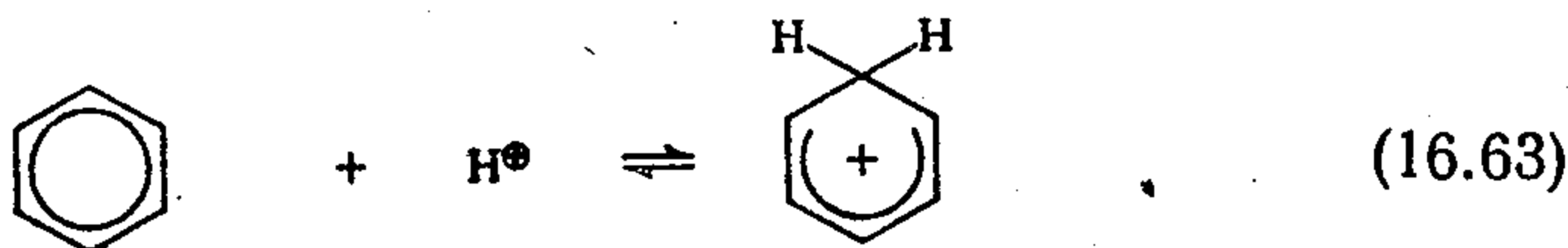
При рассмотрении равновесных процессов уравнения (16.59) и (16.61) позволяют сразу же перейти к решению поставленной задачи. Для кинетических процессов ситуация сложнее, поскольку в приближении, которое является по крайней мере формально более строгим, модель активированного комплекса в явном виде включает реагент, тогда как при расчетах в более грубом приближении модель активированного комплекса ограничивается лишь субстратом. С учетом свойств используемых моделей применение приближения первого типа на самом деле не всегда оправданно, тем более что расчеты в этом случае обычно намного сложнее, чем при использовании приближения второго типа. Поэтому мы лишь кратко рассмотрим расчеты, в которых кроме субстрата учитывается реагент.

16.5. Компромиссный подход: квантовомеханическое рассмотрение

16.5.1. Реакции сопряженных соединений

В данном разделе мы обсудим несколько реакций, для которых при использовании описанных выше простейших предположений была изучена связь между константами равновесия и квантовохимическими величинами. По соображениям, которые станут понятными из последующего изложения, начнем

рассмотрение с трех кислотно-основных реакций:



Свободные основания являются нейтральными соединениями, поэтому сопряженные им кислоты оказываются катионами. Однако лишь в случае реакции (16.63) продуктом является катион с делокализованным распределением заряда; продукты реакций

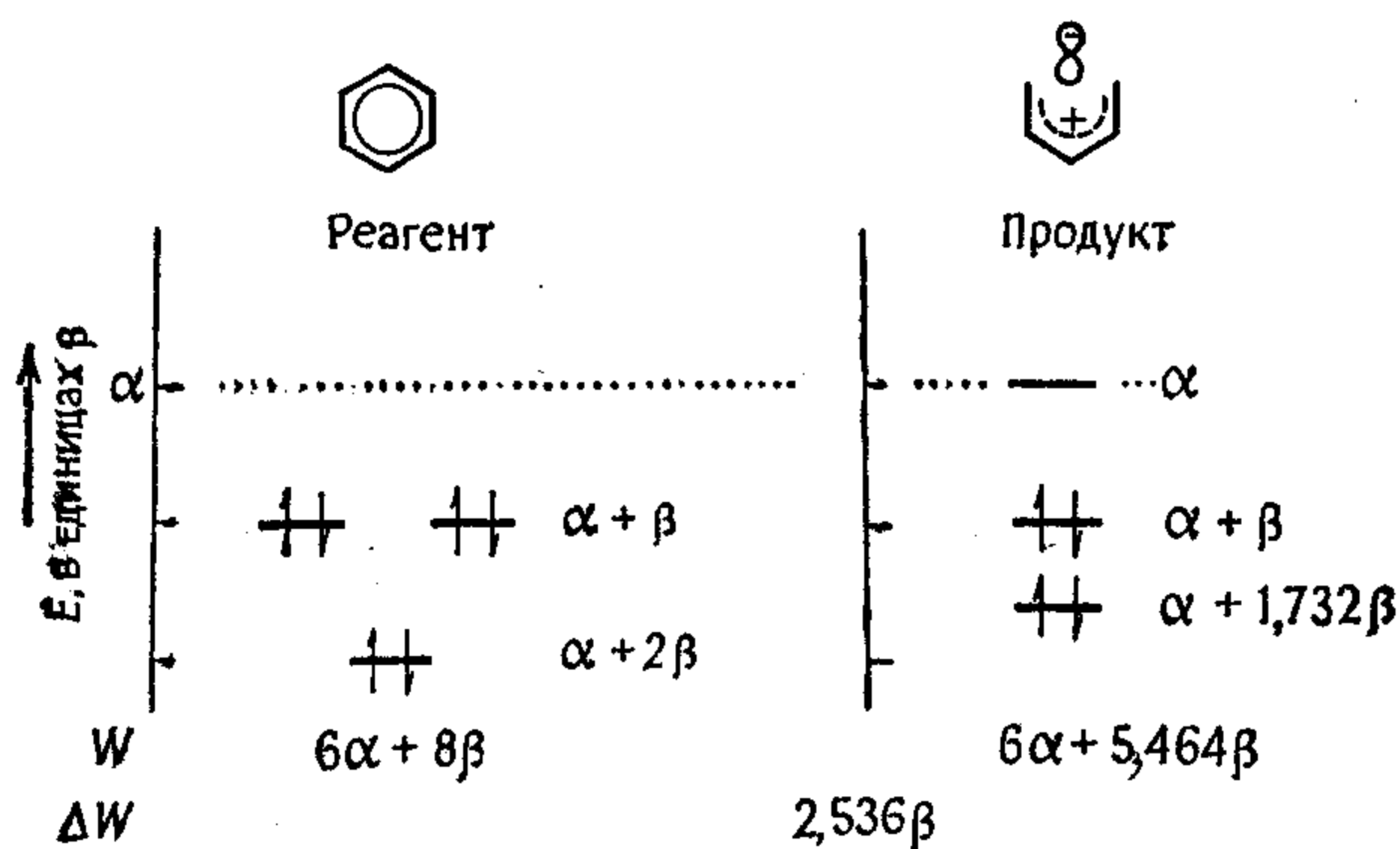


Рис. 16.16. Результаты исследования протонирования бензола методом МОХ; π -электронные энергии реагента и продукта.

(16.64) и (16.65) представляют собой системы, в которых заряд локализован. Вполне естественно ожидать, что использование несвязывающей АО для образования связи должно проявляться в изменении электроотрицательности (и в соответствующем изменении кулоновского интеграла), и тем не менее обнаруживается, например, что протонирование несвязывающей АО в пиридине непосредственно не затрагивает π -электронную часть системы. [Следует представить себе, какова взаимная ориентация $2p_z$ - и sp^2 -АО, а также каково различие между азотом в системах пиридинового и пиррольного (анилинового) типа.]

Согласно теории, рассмотренной в предшествующем разделе, необходимо выяснить, существует ли ожидаемая линейная за-

зависимость между логарифмами констант равновесия (pK) и π -электронными вкладками в полное изменение энтальпии [см. (16.59)], которым сопровождается протонирование. Расчет мож-

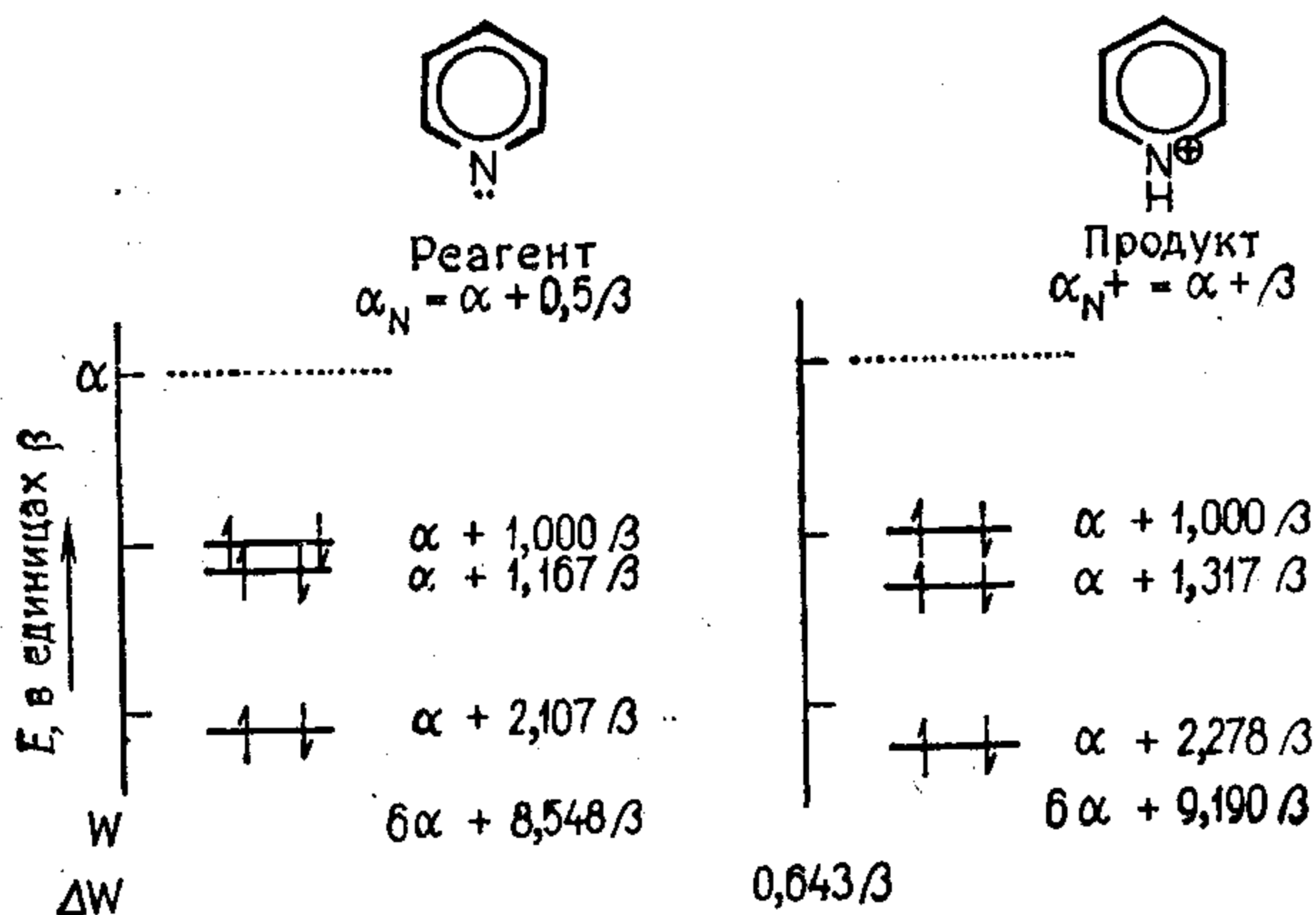


Рис. 16.17. Результаты расчета методом МОХ изменения π -электронной энергии пиридина при протонировании

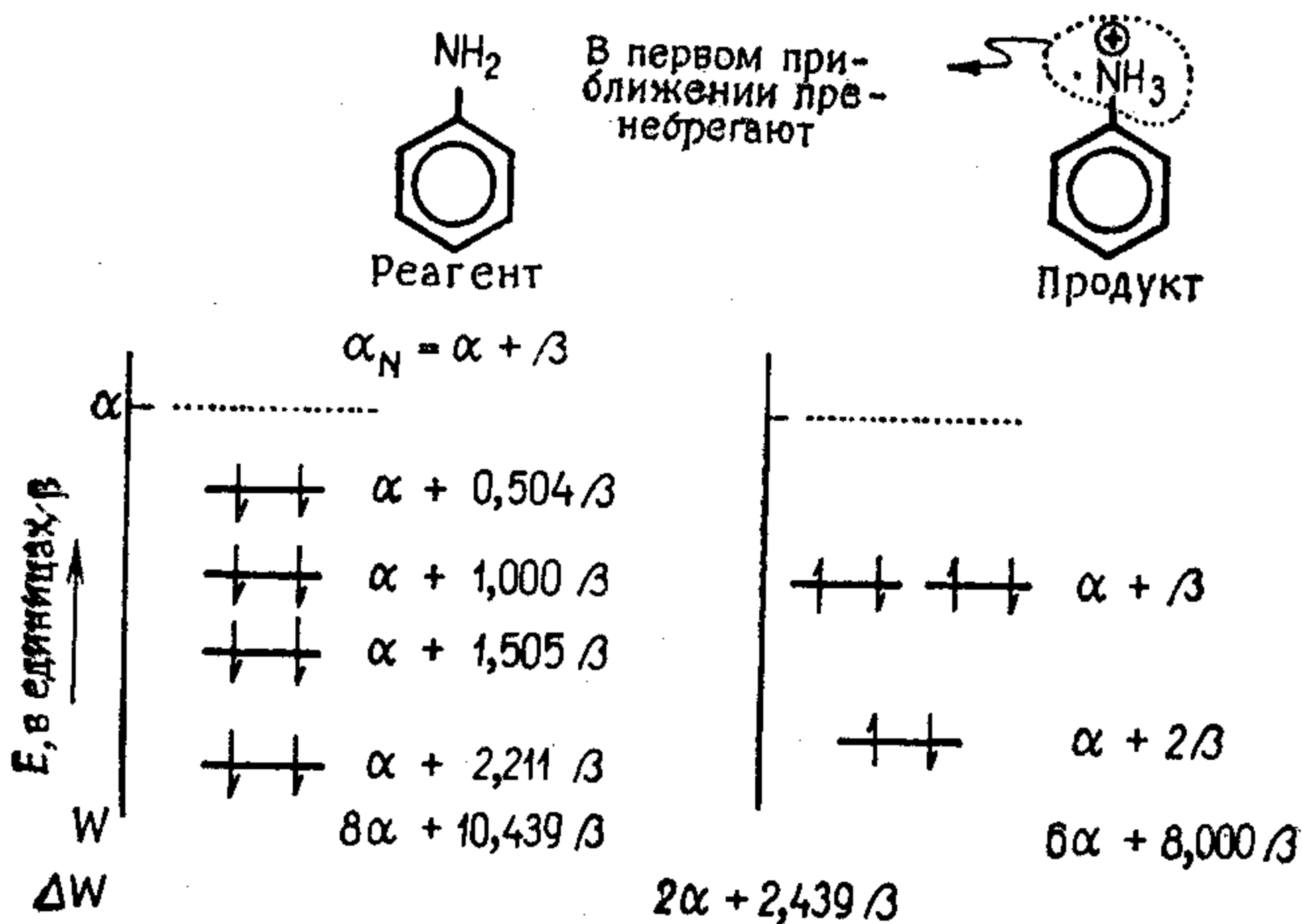


Рис. 16.18. Результаты расчета методом МОХ изменения π -электронной энергии анилина при протонировании.

но провести в рамках методов МОХ или ССП [23]. В случае бензола требуется вычислить π -электронные энергии для двух систем; данные расчета по методу МОХ представлены на рис. 16.16 (С определенными таким образом величинами мы встретимся снова при рассмотрении скоростей химических реакций, где они называются энергиями локализации.)

В случае пиридина образование сопряженной кислоты приводит к увеличению кулоновского интеграла атома азота (рис. 16.17).

В анилине протонирование по атому азота сопровождается изменением его гибридизации ($sp^2 \rightarrow sp^3$), а это приводит к тому, что азот больше не участвует в сопряжении. Если не принимать во внимание индуктивный эффект или эффект сверхсопряжения аммониевой группы (оказывается, что это и не обязательно), то величина ΔH_{π} определяется разностью π -электронной энергии амина и соответствующего незамещенного углеводорода; подобные соотношения для анилина представлены на рис. 16.18.

Таким образом, становится ясным, как теоретически определить π -электронный вклад в изменение энтальпии и на этом основании перейти к вычислению данных для реакционной серии, а затем — к сопоставлению теоретических и экспериментальных данных. В табл. 16.6 приведены результаты измерений констант равновесия при протонировании различных бензоидных углеводородов во фтористоводородной кислоте вместе с данными теоретических расчетов величин ΔH_{π} (энергий локализации A) по методам МОХ и ССП.

Таблица 16.6
Основность бензоидных углеводородов (0°C, HF)

Углеводород	Положение	$\lg K^a$	$A_{\text{МОХ}}$, в единицах β	$A_{\text{ССП}}$, эВ
Бензол	—	—5,6	2,536	25,715
Нафталин	1	0	2,299	24,643
Фенантрен	1	0,5	2,320	24,510
Фенантрен	9	0,5	2,299	24,497
Антрацен	9	8,1	2,013	23,502
Трифенилен	1	—0,8	2,374	24,866
Пирен	1	6,1	2,189	23,855
Хризен	6	2,6	2,248	24,206
Бенз- α -антрацен	7	6,6	2,050	23,49
Тетрацен	5	9,8	1,932	23,07
Перилен	3	8,4	2,139	23,646
Бенз- α -пирен	6	11,1	1,962	23,226

^a По данным [29].

^б Интерполировано по графику зависимости $A_{\text{ССП}}^{\text{эл}}$ от $A_{\text{МОХ}}$

Эти данные графически представлены на рис. 16.19. Зависимости, изображенные на этом рисунке, типичны для множества серий равновесных и (как мы убедимся ниже) кинетических

данных [23]. Отметим, что, в то время как данные, найденные в рамках метода ССП, приводят к ожидаемому результату (линейная зависимость эмпирической константы b на рис. 16.20), точки, соответствующие данным, которые получены в рамках метода МОХ, группируются в три различных набора. Эти три набора соответствуют трем типам положения протонирования в

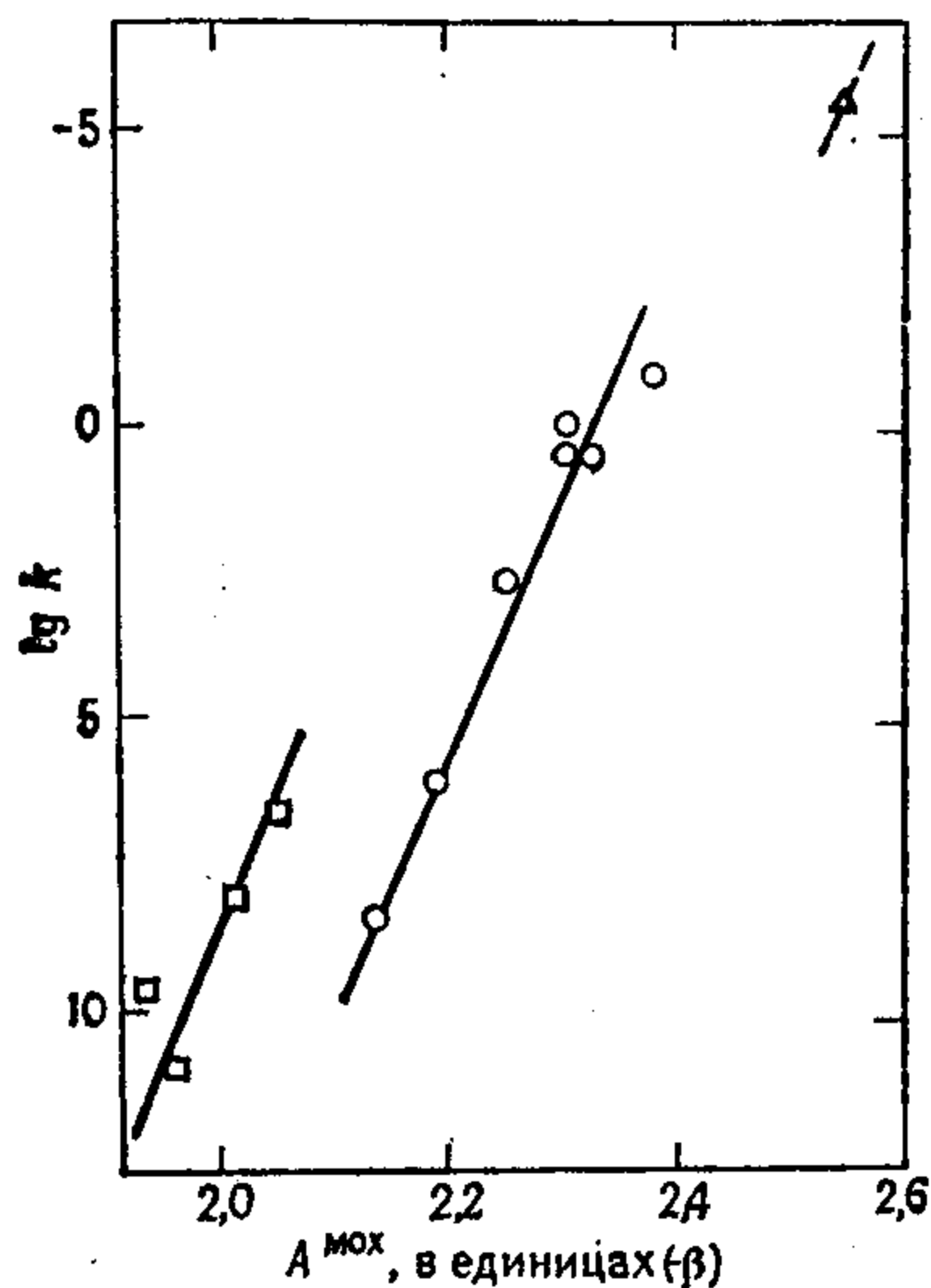


Рис. 16.19. Корреляция между логарифмами констант протонирования бензоидных углеводородов и энергиями локализации, вычисленными методом МОХ. Обозначения (типы положения протонирования): Δ (0), \circ (1), \square (2).

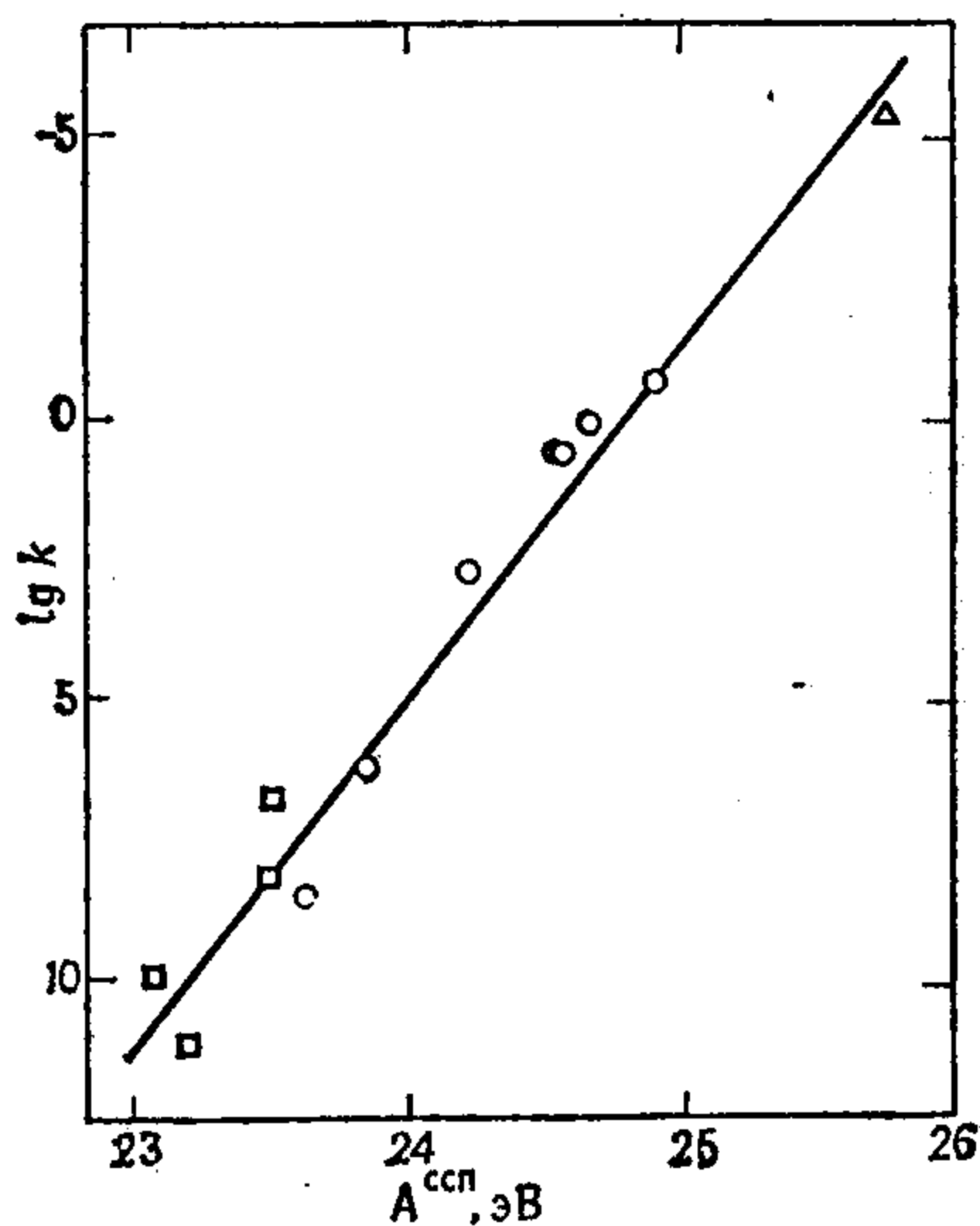


Рис. 16.20. Та же зависимость, что и на рис. 16.19, но для энергии электрофильной локализации, вычисленной методом ССП. Обозначения (типы положения протонирования): Δ (0), \circ (1), \square (2).

циклических сопряженных углеводородах: бензольному, α -нафталиновому и мезоантраценовому. Здесь следует отметить, что значения pK для полициклических производных пиридина в обоих случаях (при использовании данных расчетов по методам МОХ или ССП) распадаются на три набора. В отличие от этого данные для полициклических аминосоединений укладываются на одну прямую независимо от метода расчета. Попытаемся осмыслить эти результаты. Для реакций (16.63) и (16.65) ожидаемый результат (простая линейная зависимость) получается при использовании данных расчета по методу ССП; однако непонятно, почему метод МОХ приводит к качественно правильным результатам для реакции (16.65) и к неправильным — для реакции (16.63). Ответ заключается в следующем: для реакции

(16.65) величина $\Delta H_{\text{л}}$ определяется разностью энергий нейтральных частиц, в то время как для реакции (16.63) она определяется разностью между энергиями нейтральной и заряженной частиц. Недостатки метода, в котором не учитывается отталкивание между зарядами (МОХ), в случае реакции (16.65) сказываются приблизительно одинаково при рассмотрении обоих партнеров, однако в случае реакции (16.63) дело обстоит иначе.

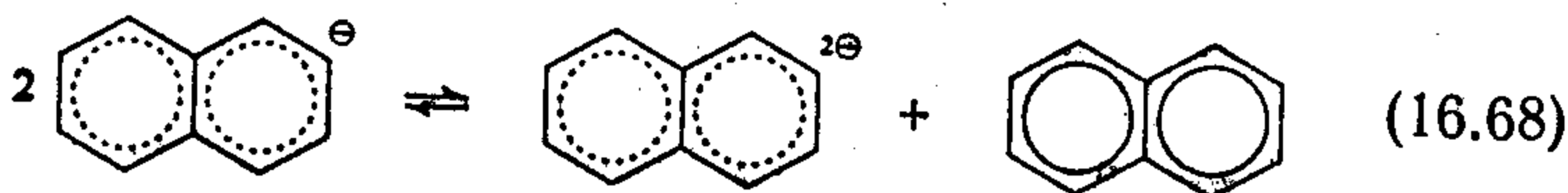
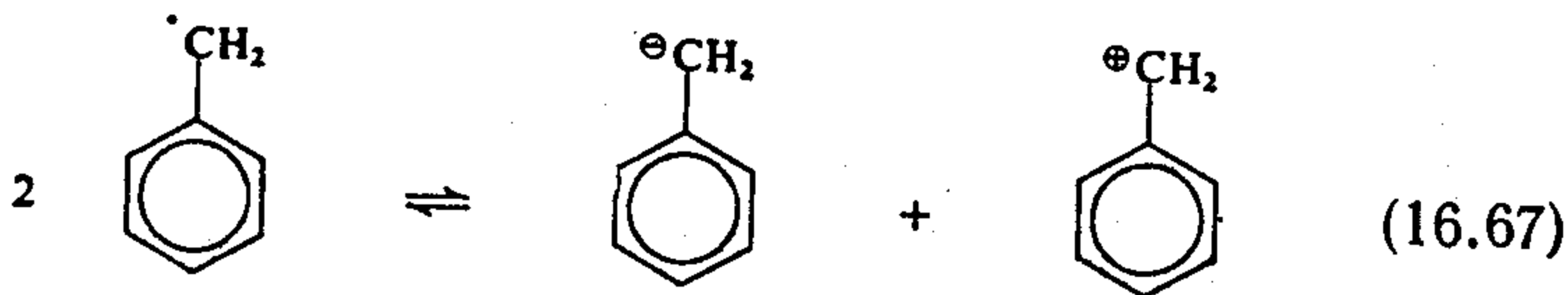
До сих пор мы не упоминали еще об одном факторе, который играет важную роль для многих реакций в растворах, а именно об *энергии сольватации*. Для реакций нейтральных частиц в неполярных растворителях ее вклад невелик, но становится значительным для ионов (или сильно полярных молекул) в сольватирующих растворителях. Недостаточное развитие теории жидкой фазы не позволяет проводить массовые расчеты полной энергии сольватации, однако при помощи формулы Борна удастся оценить величину одного из вкладов в энергию сольватации. Для этого необходимо знать электронные заряды на атомах (q_{ν}) растворенного вещества и относительную диэлектрическую проницаемость растворителя (ϵ_r):

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad (16.66)$$

где $r_{\mu\nu}$ — расстояние между атомами μ и ν ; при $\mu = \nu$ вместо этой величины в формулу подставляется эффективный радиус атома.

Оказывается, что именно пренебрежение энергией сольватации при вычислении энтальпии реакции (16.64) приводит к расщеплению зависимости ρK от $\Delta H^{\text{МОХ}}$ и $\Delta H^{\text{ССП}}$. При учете энергии сольватации данные для протонирования пиридина также укладываются в ожидаемую простую линейную зависимость.

Остановимся подробнее еще на одном типе равновесий — *реакциях диспропорционирования радикалов*. Рассмотрим, например, процессы



Диспропорционирование представляет собой расщепление среднего состояния окисления (которое мы будем обозначать

Sem) на более высокое (Ox) и более низкое (Red) состояния окисления; таким образом, реакции (16.67) и (16.68) осуществляются слева направо. Обратные реакции называют реакциями компродорционирования. В общем случае можно записать



Константа равновесия диспропорционирования определяется выражением

$$K_d = \frac{[\text{Sem}]^2}{[\text{Ox}][\text{Red}]} \quad (16.70)$$

Принимая предположения, введенные в разд. 16.4, π -электронный вклад в энтальпию для таких реакций можно представить выражением

$$\Delta H = 2W_{\text{Sem}} - W_{\text{Red}} - W_{\text{Ox}}. \quad (16.71)$$

Если вычислить в рамках метода МОХ все члены, входящие в равенство (16.71), то для любых углеводородных систем получается следующий результат:

$$\Delta H^{\text{МОХ}} = 0. \quad (16.72)$$

Такой результат, очевидно, не может быть правильным, поскольку на самом деле константы диспропорционирования принимают самые различные значения.

Пользуясь случаем, отметим, что этот результат свидетельствует о принципиальных недостатках метода МОХ. Если же в равенство (16.71) вместо W подставить величины $E_{\text{полн}}$, вычисленные с учетом межэлектронного отталкивания (по методу ССП), получается интересный результат:

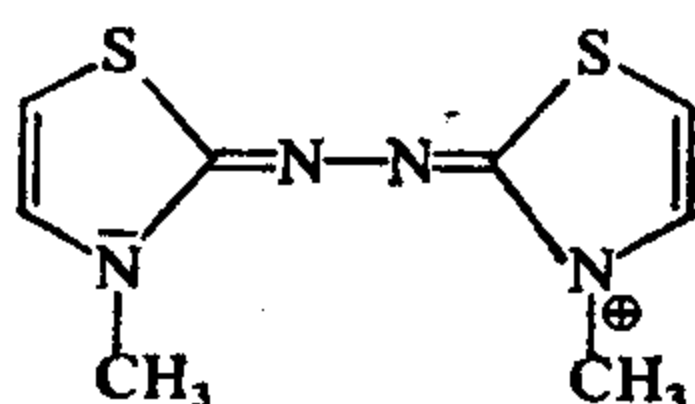
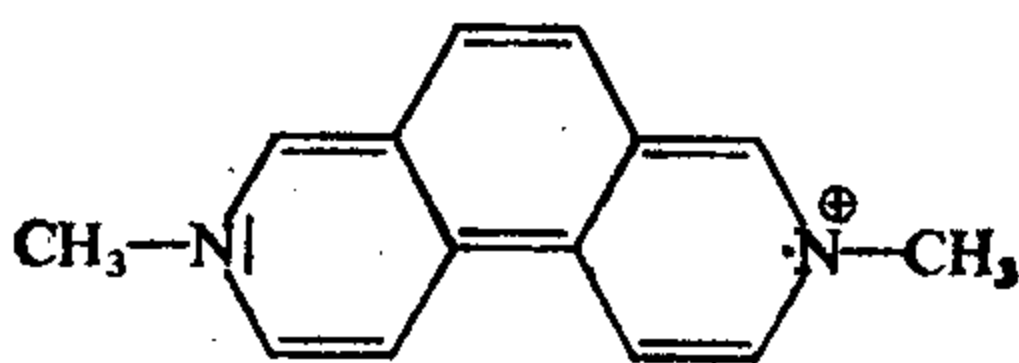
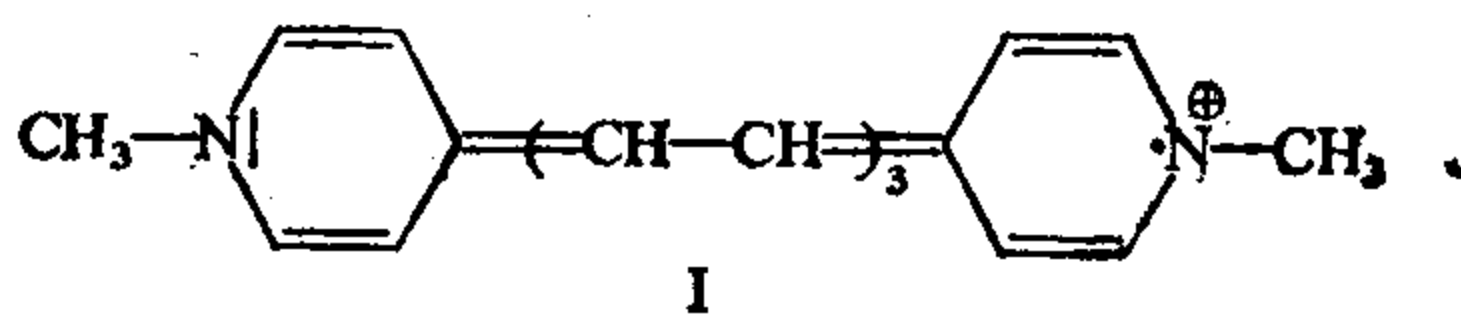
$$\Delta H^{\text{ССП}} = \iint \varphi_m^*(1) \varphi_m^*(2) g(1, 2) \varphi_m(1) \varphi_m(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (16.73)$$

Здесь двойной интеграл имеет вполне понятный смысл: он является мерой отталкивания пары электронов, занимающих в восстановленной форме ту МО, которая у радикала занята неспаренным электроном (m -я МО). Обычно этот интеграл обозначается J_{mm} . С учетом принятых предположений должно выполняться следующее соотношение:

$$\lg K_d = aJ_{mm} + b, \quad (16.74)$$

где a и b — эмпирические константы. Согласно уравнению (16.74), для серии структурно родственных соединений график зависимости логарифмов констант диспропорционирования от значений J_{mm} должен представлять собой прямую линию. На

рис. 16.21 представлена такая зависимость для ряда радикалов, содержащих азот и серу (I—III).



Рассмотрим теперь возможность вычисления интегралов межэлектронного отталкивания J_{mm} [см. (16.73)]. Представляя МО в виде ЛКАО, запишем для J_{mm} следующее выражение:

$$J_{mm} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu m}^2 c_{\nu m}^2 \gamma_{\mu\nu}, \quad (16.75)$$

где $c_{\rho m}$ — коэффициент при ρ -й АО в m -й МО, а $\gamma_{\mu\nu}$ — интеграл электронного отталкивания в базисе АО. Для определения

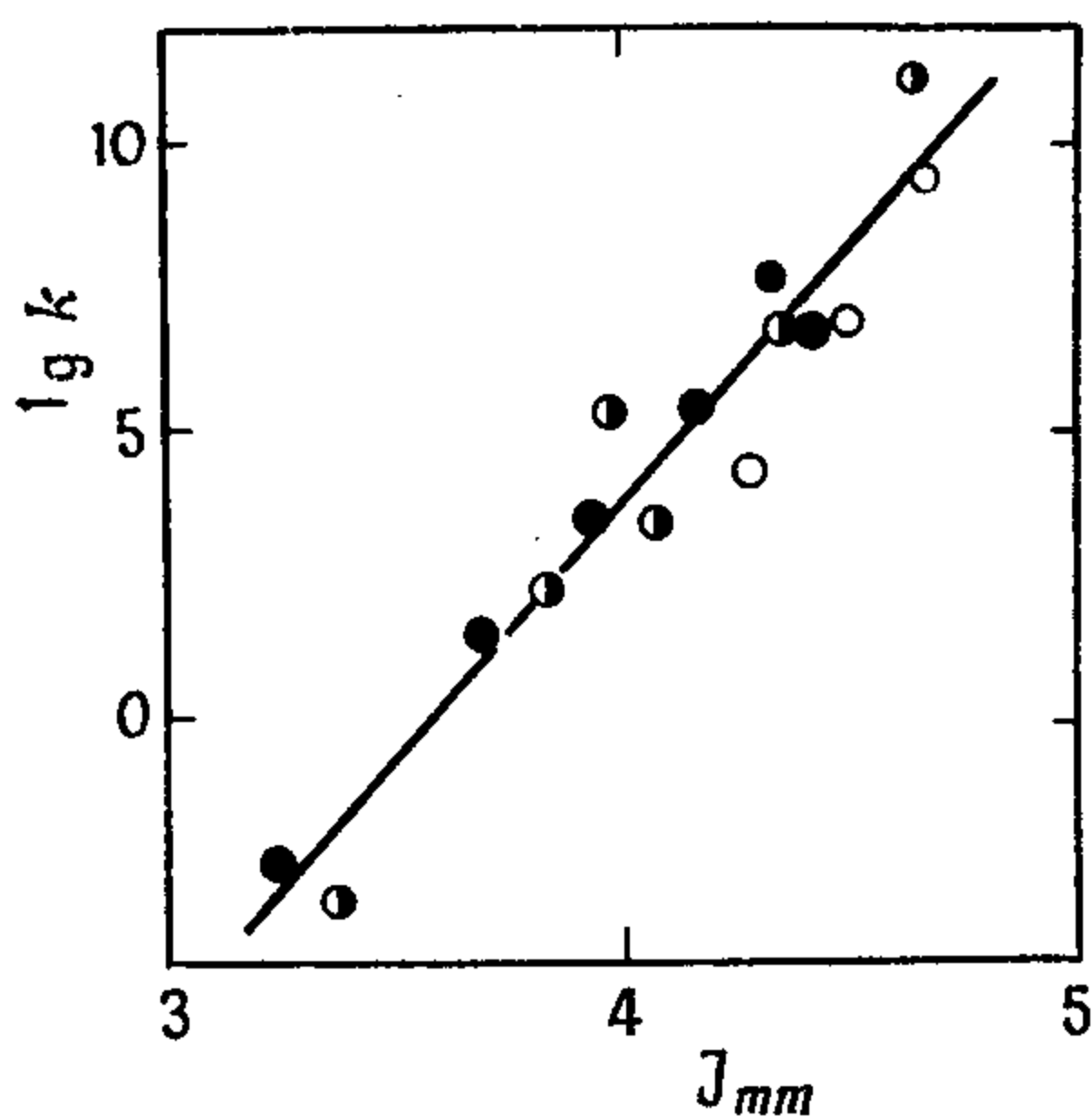


Рис. 16.21. Корреляция между логарифмами констант диспропорционирования органических окислительно-восстановительных систем и значениями интегралов межэлектронного отталкивания J_{mm} (m — молекулярная орбиталь, занятая в радикале неспаренным электроном).

таких интегралов успешно используется формула Матага — Нисимото (см. гл. 10). Чтобы получить оценку тенденции к диспропорционированию в ряду структурно родственных соединений, достаточно ограничить суммирование в равенстве (16.75) одно-

центровыми вкладками ($\mu = \nu$), а также вкладками от взаимодействия между ближайшими соседними атомами (т. е. считать, что μ и ν — центры, связанные химической связью). Для одно- и двухцентрового интегралов γ нетрудно получить значения 10,53 и 5,20 эВ соответственно, так что равенство (16.75) можно представить в упрощенном виде:

$$J_{mm} = 10,53 \sum_{\mu} c_{\mu m}^4 + 5,20 \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu m}^2 c_{\nu m}^2 \quad (16.76)$$

(μ и ν
связаны
химической
связью)

Теперь обсудим подробнее зависимость π -электронной энергии сопряженной системы от координаты реакции — рассмотрим скорости реакций [25].

На рис. 16.22 графически представлена зависимость W_{π} от координаты реакции, на которой выделено пять областей. В том, что касается вычисления энергии, ситуация для реагентов [R] и продуктов [P] довольно ясна: исходная и результирующая системы являются полностью сопряженными. Сопряжение ослаблено в областях 1 и 3 и очень ослаблено (если не нарушено полностью) в области 2 (область активированного комплекса). В теории, которую мы рассматриваем, ограничиваются оценкой относительных скоростей реакций, поэтому для такой оценки можно использовать разность энергий состояний R и 1 либо R и 2, R и 2', R и 3, конечно, при условии, что не произойдет пересечения кривых для отдельных членов реакционной серии. Чтобы пояснить это, достаточно выбрать два случая и рассмотреть всего два члена реакционной серии (рис. 16.23):

Случай I оказывается благоприятным, поскольку предсказание хода реакции основывается на определении разности энергий ΔW_1 и $\Delta W_{2'}$ и приводит к оценке относительной реакционной способности соединений A и B, непосредственно связанной с этой разностью. В случае II дело обстоит совсем иначе, при этом не выполняется химическое правило «непересечения», установленное Брауном [4].

Состояния системы в областях 1 и 3 (см. рис. 16.22) можно рассматривать как нарушенное состояние реагентов и продуктов соответственно; состояние 2 отвечает истинному активированному комплексу, а конечное состояние 2' — утрированной модели активированного комплекса (см. ниже). И хотя, как правило, экспериментально невозможно установить, какова структура активированного комплекса, обычно удается создать о нем довольно реальное представление. Поэтому для оценки относительной реакционной способности членов реакционной серии следует вычислить для них энергии ΔW_2 . Однако вследствие

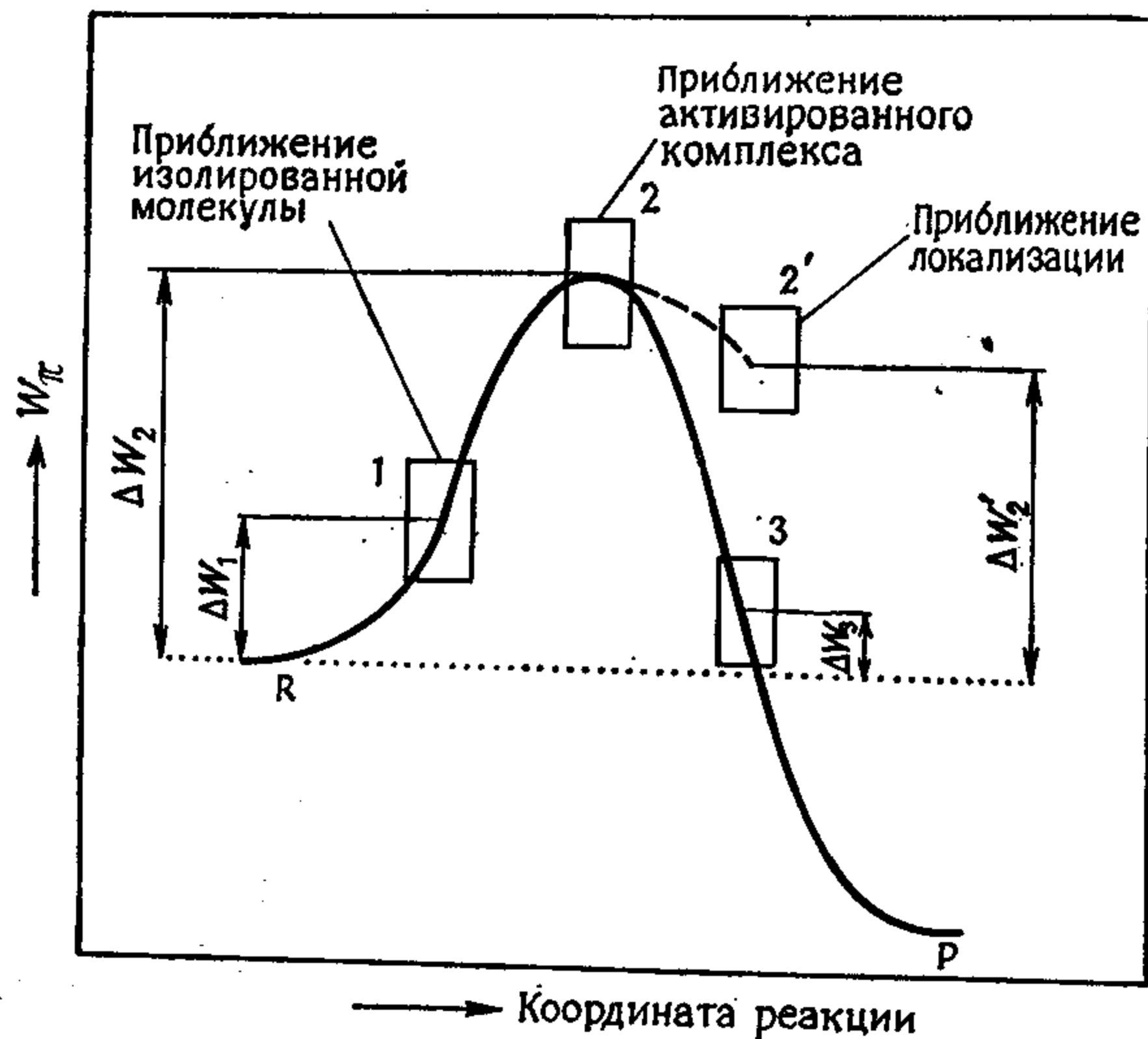


Рис. 16.22. Зависимость π -электронной энергии системы (W_π) от координаты реакции (см. текст).

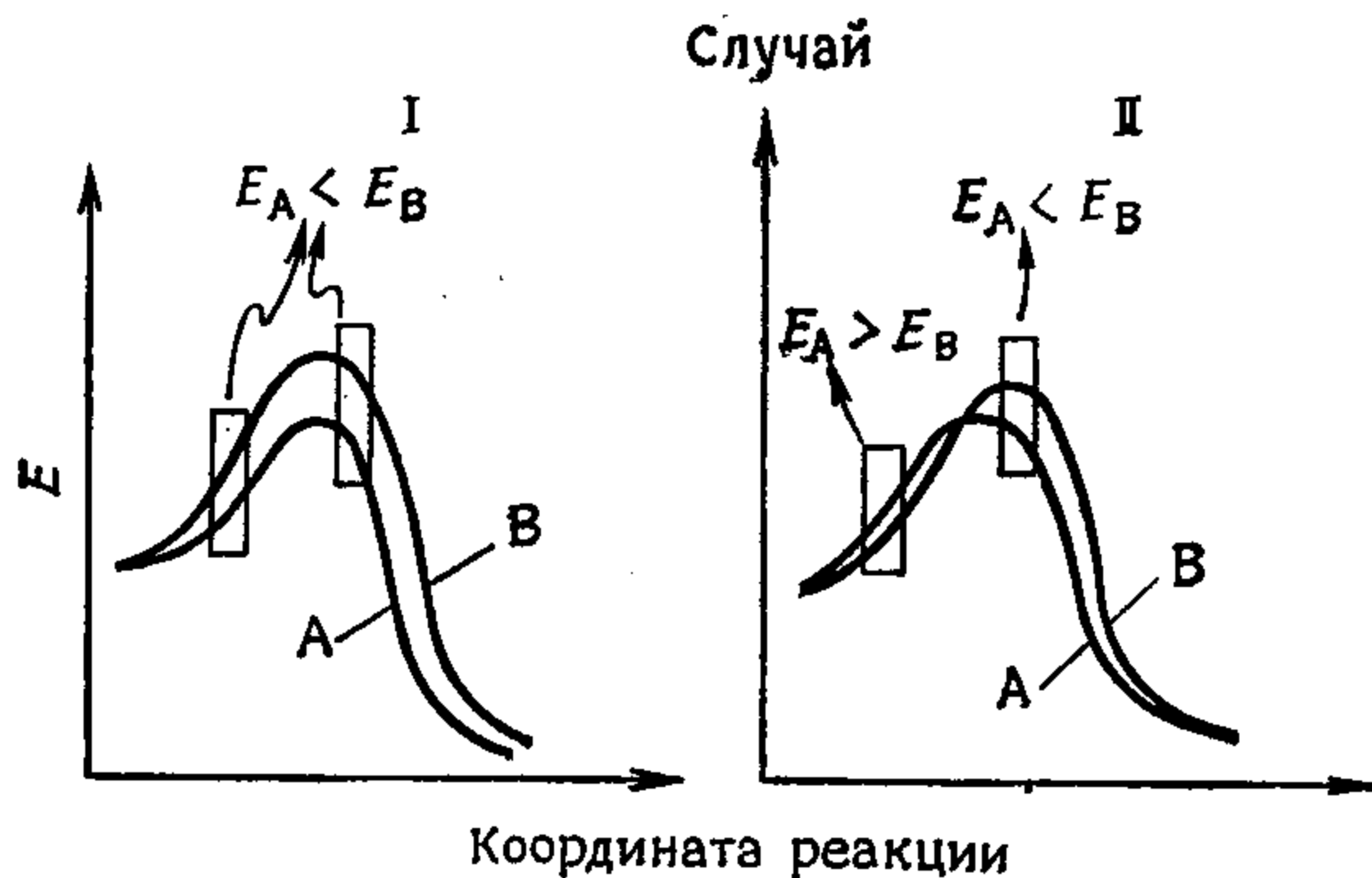
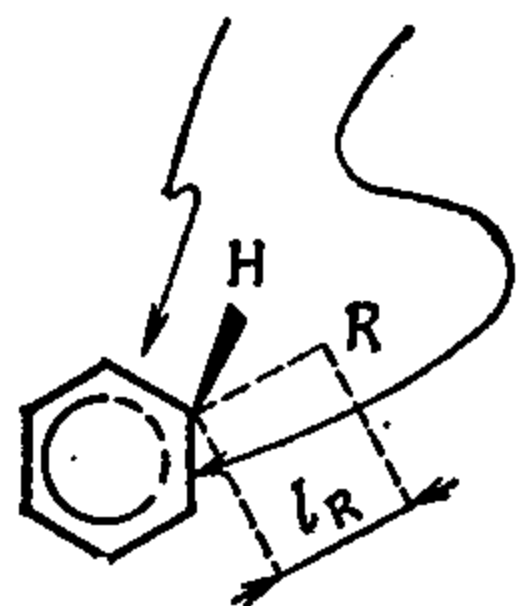
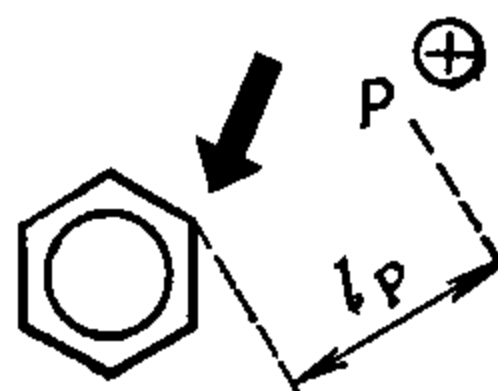


Рис. 16.23. Иллюстрация правила «непересечения» химической кинетики (см. текст).

Ослабление связи



Радикальное замещение



Полярное замещение

Рис. 16.24. Модели активированных комплексов, используемые при применении метода возмущений к исследованию реакций замещения в сопряженных системах.

недостаточного развития вычислительной техники в первой половине 50-х годов и некоторых трудностей, о которых речь будет идти впереди, указанный способ ранее не использовался, и предсказание реакционной способности веществ основывалось на вычисленных значениях ΔW_1 и $\Delta W_2'$. Начнем расчет с величины ΔW_1 . Оказывается, что разность энергии системы в области R и I нетрудно оценить расчетом по методу возмущений. На рис. 16.24 изображена ситуация, когда начинается взаимодействие между замещающим реагентом и субстратом. Если реагентом является электронейтральный радикал, в момент возникновения связи субстрат — реагент гибридизация центра замещения изменяется от sp^2 до sp^3 , что приводит к ослаблению первоначальных связей, исходящих из центра замещения. Теория возмущений первого порядка дает следующее выражение для изменения энергии, связанного с изменением резонансного интеграла:

$$\delta W = 2 \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \delta\beta_{\mu\nu}, \quad (16.77)$$

где суммирование проводится по всем связям, исходящим из центра замещения μ . Напомним определение свободной валентности в центре μ :

$$F_{\mu} = \text{const} - \sum_{\nu} P_{\mu\nu}. \quad (16.78)$$

При помощи этого определения выражение для δW можно переписать в таком виде:

$$\delta W = -2(F_{\mu} - \text{const}) \delta\beta_{\mu\nu} = -2F_{\mu} \delta\beta_{\mu\nu} + \text{const}. \quad (16.79)$$

На основании выражения (16.79) можно ожидать наличия линейной зависимости между $\lg k_{\text{exp}, \mu}$ и F_{μ} ; кроме того, очевидно, что, чем больше значение F , тем больше отрицательное изменение δW , поэтому реакционная способность должна возрастать с возрастанием свободной валентности.

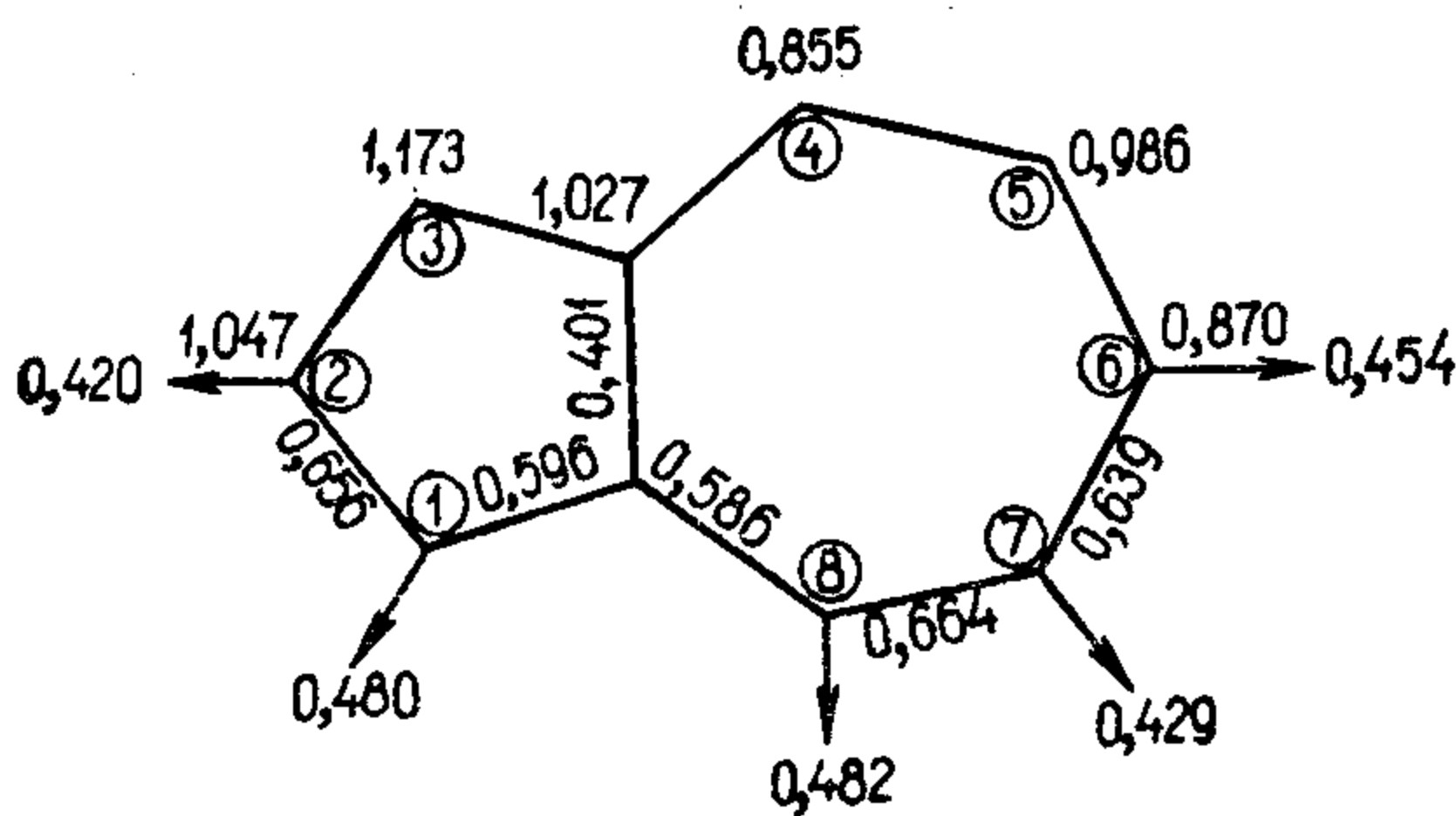
В реакциях полярных соединений влияние заместителя (катиона или аниона) проявляется на большем расстоянии, чем в предыдущем случае; действие заряда реагента также проявляется на таком расстоянии, когда новая σ -связь еще не образуется. Реагент вызывает изменение кулоновского интеграла на наиболее близком к нему атоме субстрата (см. рис. 16.24); метод возмущений первого порядка дает следующее выражение для изменения π -электронной энергии под влиянием такого возмущения:

$$\delta W = q_{\mu} \delta\alpha_{\mu}. \quad (16.80a)$$

По-видимому, возрастание π -электронной энергии минимально в случае электрофильного (нуклеофильного) замещения в

положении с максимальной (минимальной) плотностью π -электронов. Можно не вычислять изменение энергии, вызываемое связыванием реагента в различные положения либо его приближением к различным положениям субстрата, поскольку мы исходим из предположения, что величина возмущения ($\delta\beta_{\mu\nu}$, $\delta\alpha_{\mu}$) постоянна во всех положениях. Достаточно ограничиться значениями свободной валентности и π -электронной плотности — данными молекулярных диаграмм. Например, в случае азулена предполагаемые ряды реакционной способности для электрофильных (I), нуклеофильных (II) и радикальных (III) реакций на основании данных расчетов по методу МОХ таковы:

- I. $1 > 2 > 5 > 6 > 4$
 (поскольку $q_1 > q_2 > q_5 > q_6 > q_4$)
- II. $4 > 6 > 5 > 2 > 1$
 (поскольку $q_4 < q_6 < q_5 < q_2 < q_1$).
- III. $4 > 1 > 6 > 5 > 2$
 (поскольку $F_4 > F_1 > F_6 > F_5 > F_2$).



Предсказания, основанные на данных расчетов по методу ССП, приводят к несколько иным рядам, однако обе теории одинаково указывают положение с максимальной реакционной способностью:

- II. $4 > 6 > 2 > 5 > 1$.
- III. $4 > 1 > 6 > 5 > 2$.

Такое обсуждение важно прежде всего потому, что, как выясняется, критика в отношении неоправданности использования электронных плотностей и свободных валентностей для оценки реакционной способности не вполне справедлива, поскольку, как мы только что убедились, величины q и F получают на основании рассмотрения энергетических соотношений в рамках подходящей аппроксимации активированного комплекса.

Оказывается, что нельзя основываться на теории возмущений первого порядка при предсказании хода полярного замещения в альтернантных углеводородах, поскольку в них существует однородное распределение электронной плотности; в этом случае необходимо использовать метод возмущений второго порядка:

$$\delta W = \underbrace{q_{\mu}}_{\text{постоянный член в альтернантных углеводородах}} \delta \alpha_{\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\delta \alpha_{\mu})^2. \quad (16.806)$$

постоянный
член в альтернантных
углеводородах

Для практических целей укажем, что порядки величин самополяризуемостей ($P_{\mu\mu}$) и свободных валентностей (F_{μ}) одинаковы и, более того (хотя это и случайное совпадение), их численные значения также почти одинаковы (табл. 16.7).

Таким образом, можно предположить, что ряды реакционной способности для полярного и неполярного замещения в неэквивалентных положениях, например в бензоидных углеводородах, одинаковы. Известно, что это предположение согласуется с экспериментальными фактами.

Перейдем теперь к вычислению энергии ΔW_2 , (см. рис. 16.22). Прежде всего следует указать, в чем заключается «утрирование» структуры активированного комплекса. В качестве примера рассмотрим структуру активированного комплекса бензола при электрофильном замещении (см. рис. 16.25): предполагается, что гибридизация атома углерода, на котором осуществляется замещение, близка к состоянию sp^3 ; это означает, что сопряжение ослаблено, однако не разрушено полностью. «Утрирование» такой структуры заключается в том, что предполагается 100% -ный переход от гибридизации sp^2 к гибридизации sp^3 . Имеются данные о том, что такое преувеличение допустимо (см. ниже). В этом приближении численные расчеты намного упрощаются; величина ΔW_2 , определяется соотношением

$$\Delta W_2 = W_{2'} - W_R. \quad (16.81)$$

Согласно Уэланду, эта разность называется *атомной энергией локализации* (A), поскольку она определяет дополнительную энергию, необходимую для того, чтобы исключить одну из атомных орбиталей из сопряжения, т. е. локализовать ее. Такая АО может быть заселена двумя или одним электроном, а может быть и незанятой; различные ситуации для бензола изображены на рис. 16.26. Комплекс на рис. 16.26, а должен легко реагировать с положительно заряженным реагентом (с дефицитом электронов); такой реагент называют электрофильным.

С комплексами, изображенными на рис. 16.26, б и в, должны легко реагировать радикальные или нуклеофильные реагенты соответственно. Прежде чем приступить к расчетам энергии локализации, следует отметить, что в рассматриваемой модели

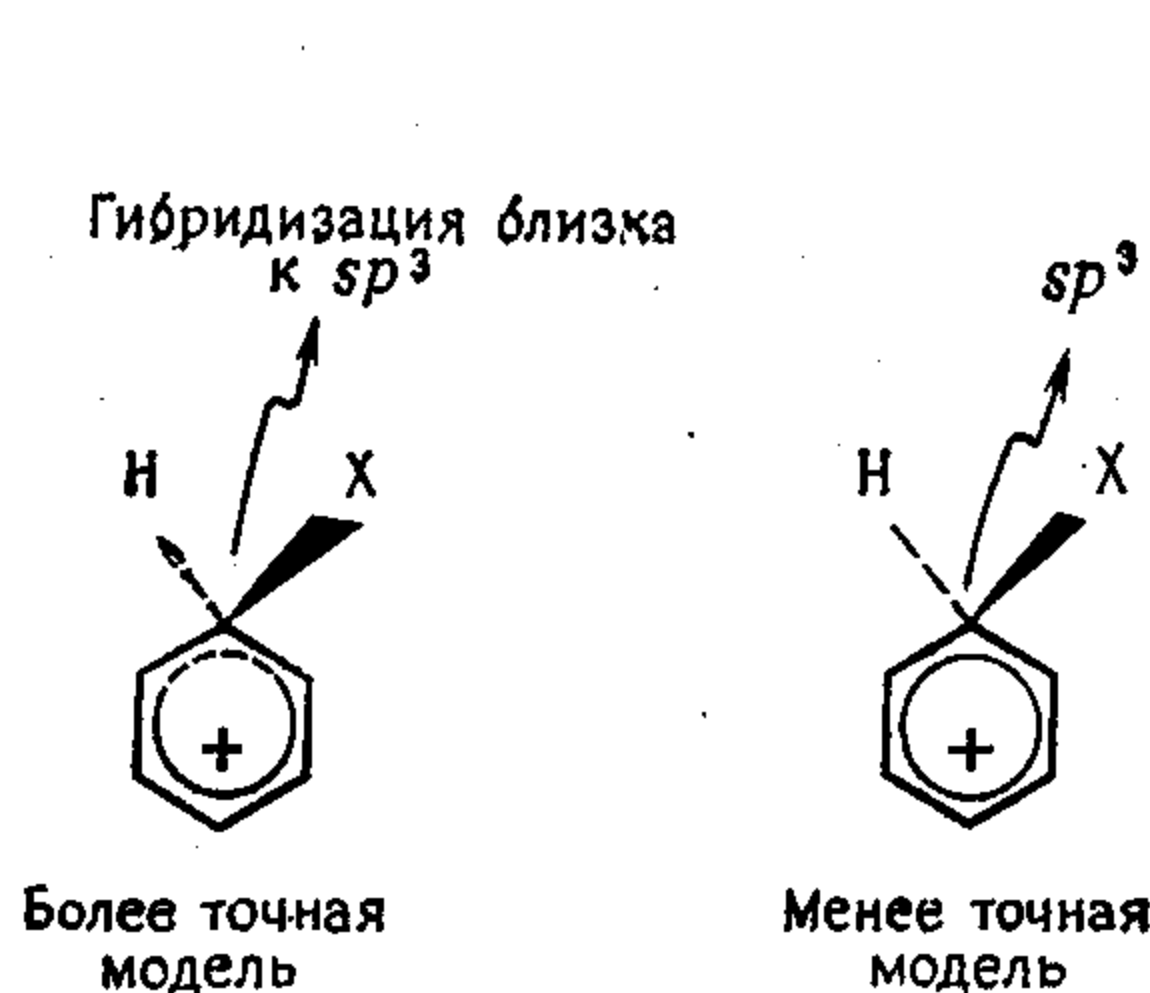


Рис. 16.25. Модели активированного комплекса, используемые при исследовании реакций замещения в ароматических системах (приближение локализации).

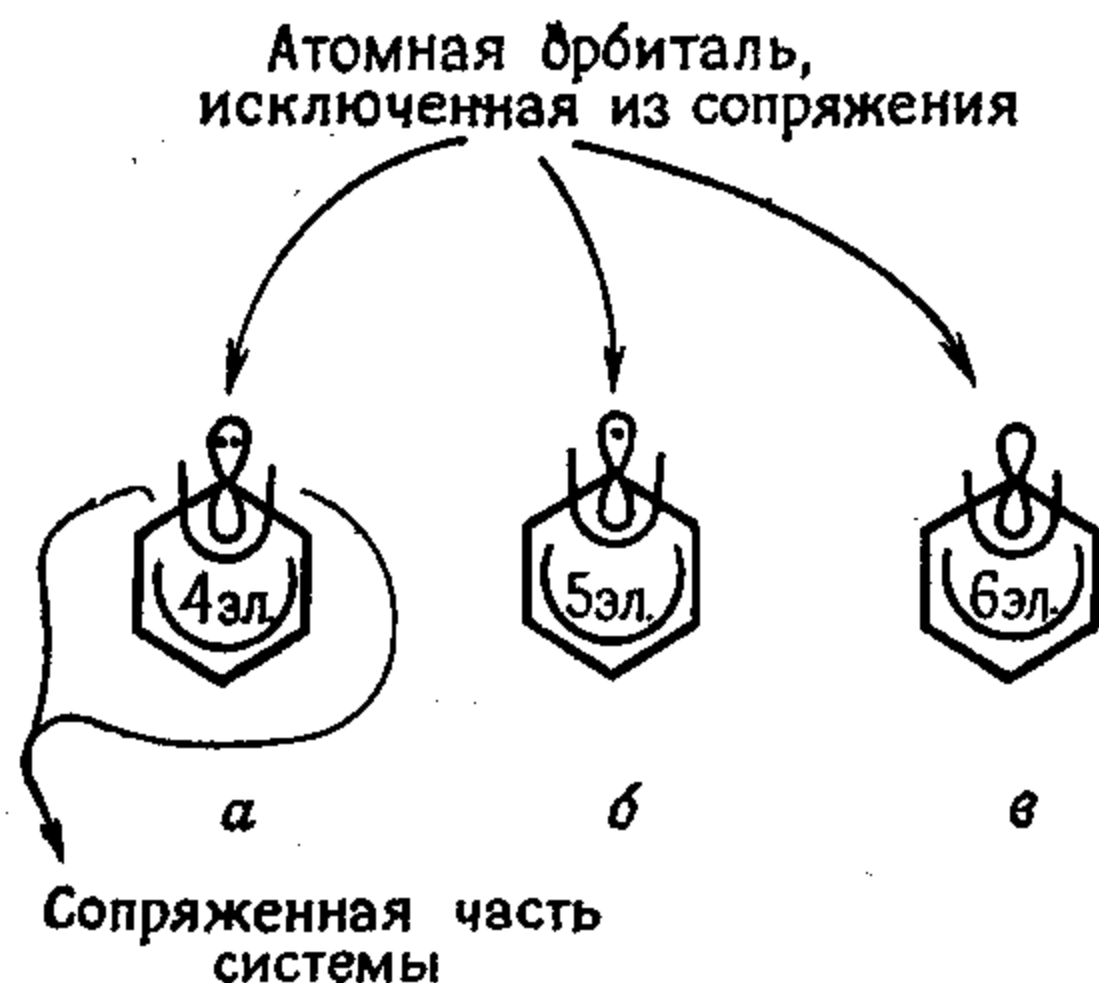


Рис. 16.26. Комплексы Уэланда для электрофильного (а), радикального (б) и нуклеофильного (в) замещения в бензоле.

активированного комплекса не учитываются особенности структуры замещающего реагента. Поэтому вычисленные энергии локализации не зависят от того, какой реагент участвует в электрофильном замещении, например NO_2^+ , D^+ , Br^+ или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$.

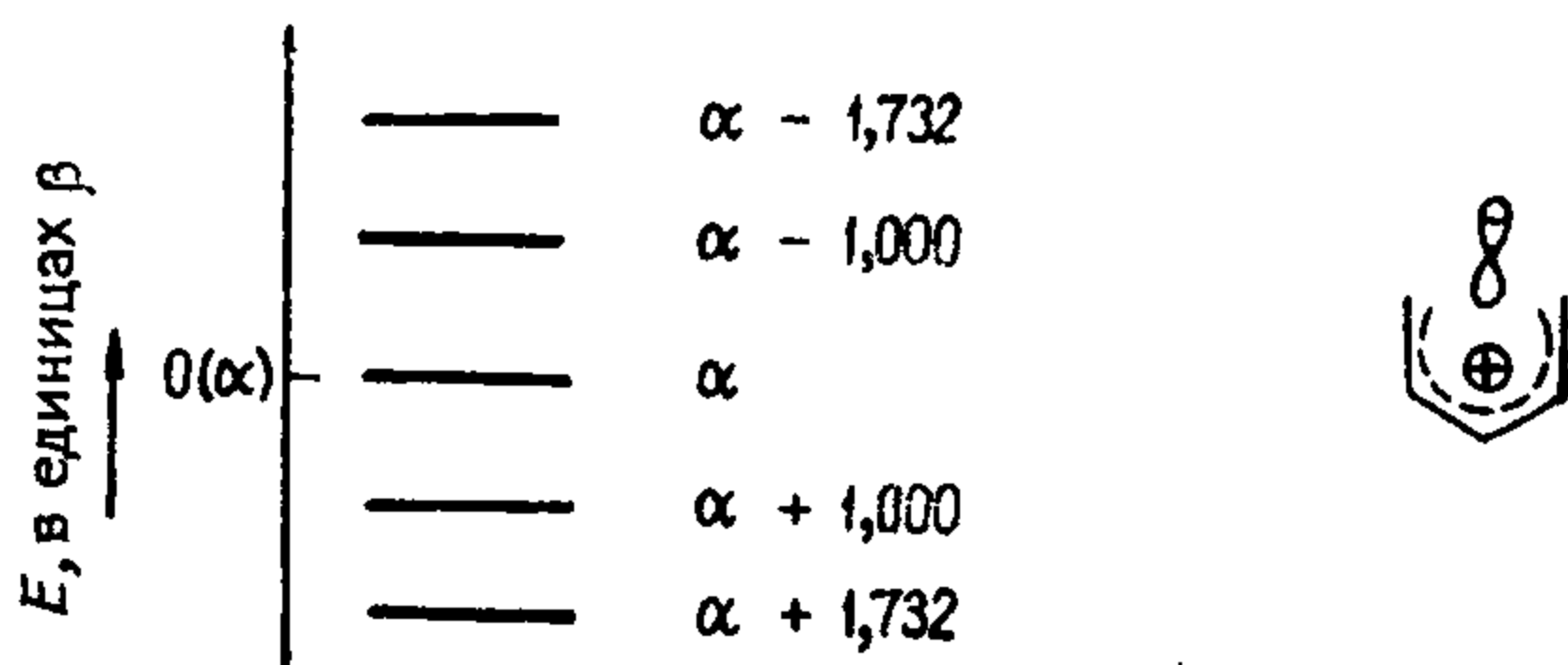


Рис. 16.27. Орбитальные энергии пентадиенильной системы, вычисленные методом МОХ. У катиона (изображенного справа) два связывающих уровня заняты четырьмя электронами.

Однако, поскольку мы ограничиваемся расчетами относительных скоростей реакций, в большинстве случаев это обстоятельство не является недостатком. К тому же такой недостаток присущ и приближению изолированной молекулы. Приближение, о котором идет речь, называется *приближением локализации*.

Теперь вычислим энергии электрофильной локализации бензола. По определению

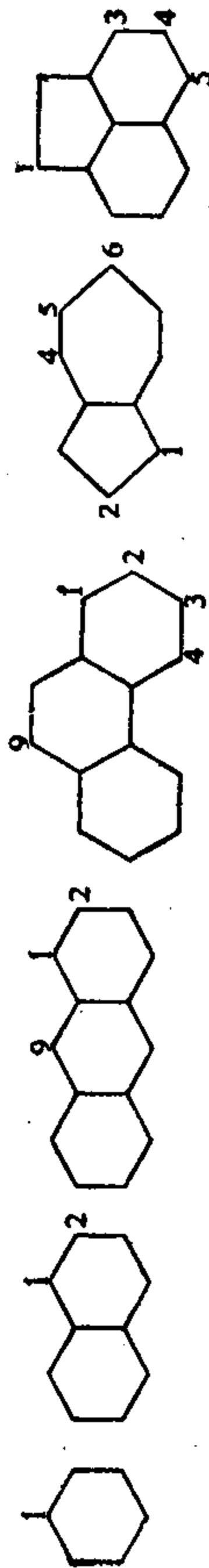
$$A_{\text{эл}} = W_i - W_R, \quad (16.82)$$

Индексы реакционной способности сопряженных углеводородов

№*	Углеводород	Структура	Положение	q	F	$\Pi_{\text{уд}}$	$A_{\text{эл}}^a$	$A_{\text{рад}}^a$	$A_{\text{нукл}}^a$
	Бензол	(1)б	1	1	0,398	0,398		2,536	
	Нафталин	(2)б	1	1	0,453	0,443		2,299	
			2	1	0,404	0,405		2,479	
	Антрацен	(3)б	1	1	0,459	0,454		2,230	
			2	1	0,408	0,411		2,423	
			9	1	0,520	0,526		2,013	
	Фенантрен	(4)б	1	1	0,450	0,439		2,320	
			2	1	0,403	0,403		2,499	
			3	1	0,408	0,407		2,454	
			4	1	0,441	0,429		2,367	
			9	1	0,452	0,442		2,299	
	Азулен	(5)	1	1,173	0,480	0,425	1,924	2,262	2,600
			2	1,047	0,420	0,419	2,362	2,362	2,362
			4	0,855	0,482	0,438	2,551	2,240	1,929
			5	0,986	0,429	0,429	2,341	2,341	2,341
			6	0,870	0,454	0,424	2,730	2,359	1,988
	Аценафтилен	(6)	1	1,066	0,477	0,473	2,124	2,124	2,124
			3	0,909	0,469	0,447	2,525	2,262	1,999
			4	1,008	0,397	0,395	2,513	2,513	2,513
			5	0,927	0,478	0,466	2,606	2,311	2,016

a $A_{\text{эл}}$, $A_{\text{рад}}$, $A_{\text{нукл}}$ — энергия локализации соответственно в электрофильных, радикальных и нуклеофильных реакциях.

b Для альтернантных углеводородов $A_{\text{эл}} = A_{\text{рад}} = A_{\text{нукл}}$.



(1)

(2)

(3)

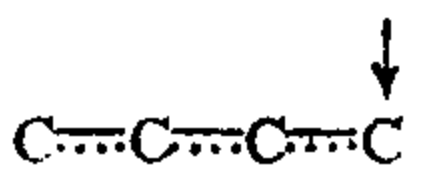
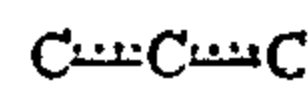
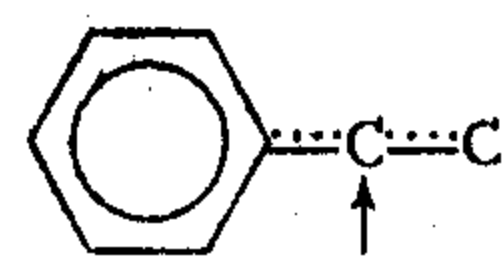

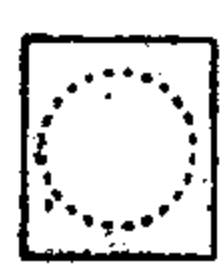
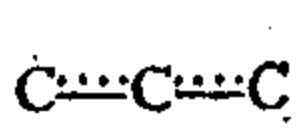
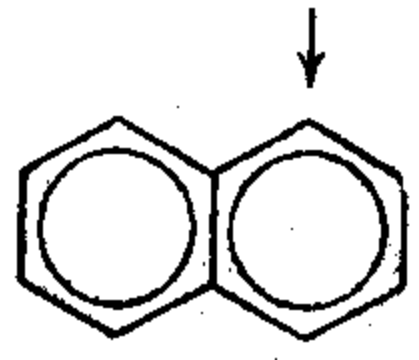
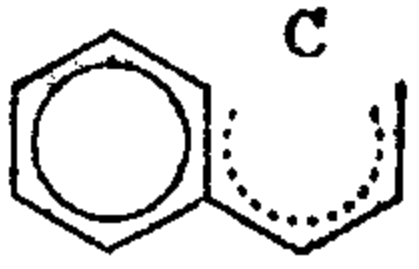
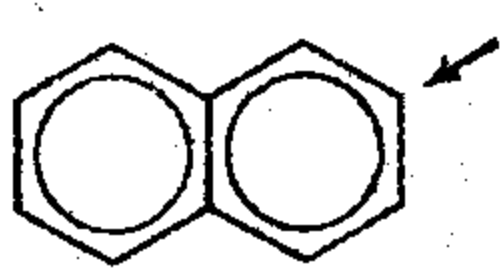
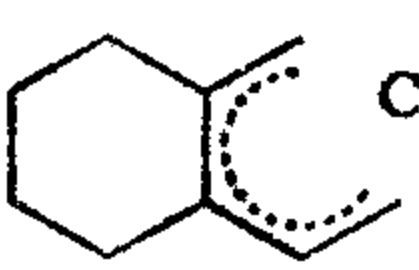
(4)

(5)

(6)

Таблица 16.8

Результаты расчета энергий локализации

Исходный углеводород	Локализованная структура	Λ , в единицах $(-\beta)$	
 $C \cdots C \cdots C \cdots C$ 4,472 β	 $C \cdots C \cdots C$ 2,828 β	C	1,644
 10,424 β	 8,000 β	C C	2,424
 4,000 β	 2,828 β	0 β	0 β
 13,683 β	 11,384 β	0 β	2,299
 13,683 β	 11,203 β	0 β	2,480

где W_R — π -электронная энергия бензола, равная $6\alpha + 8\beta$. Энергия соответствующей локализованной структуры (см. рис. 16.27) определяется двумя вкладками. Первый из них равен энергии катиона пентадиенила; орбитальные энергии пентадиенильной системы показаны на рис. 16.27. У катиона пентадиенила заняты обе связывающие орбитали, поэтому его π -электронная энергия составляет

$$W = 4\alpha + 5,464\beta. \quad (16.83)$$

Энергия электрона на $2p_z$ -орбитали углерода равна α ; энергия двух электронов на этой орбитали составляет 2α . Следовательно, энергия W_2 , равна

$$W_{2'} = 4\alpha + 5,464\beta + 2\alpha = 6\alpha + 5,464\beta. \quad (16.84)$$

Подстановка этого значения в выражение для $A_{эл}$ дает

$$A_{эл} = \underbrace{6\alpha + 5,464\beta}_{W_{2'}} - \underbrace{(6\alpha + 8,000\beta)}_{W_R} = -2,536\beta. \quad (16.85)$$

Поскольку π -электронная энергия локализованной структуры всегда больше энергии исходной системы и β — отрицательная величина, энергия локализации также должна быть всегда отрицательной. Для упрощения расчетов энергии локализации приводят в единицах $(-\beta)$ и учитывают только связывающие вклады в энергию. В согласии с таким подходом энергию электрофильной локализации бензола можно записать как

$$A_{эл} = 5,464\beta - 8,000\beta = 2,536(-\beta). \quad (16.86)$$

π -Электронная энергия пентадиенильного радикала составляет $5\alpha + 5,464\beta$, а энергия его аниона равна $6\alpha + 5,464\beta$; таким образом, π -электронная энергия связи всех трех рассматриваемых пентадиенильных систем в рамках теории МОХ одинакова и составляет $5,464\beta$. Поэтому значения энергий электрофильной, нуклеофильной и радикальной локализации для атома углерода в бензоле должны совпадать:

$$A_{эл} = A_{рад} = A_{нукл}. \quad (16.87)$$

Очевидно, что это равенство должно выполняться для всех положений во всех четных альтернантных углеводородах.

В табл. 16.8 указаны те положения в различных альтернантных углеводородах, для которых читателю рекомендуется вычислить энергии локализации, а также приведены численные данные, необходимые для таких расчетов.

16.5.2. Реакции замещения в комплексах переходных элементов [26, 27]

Реакции замещения исследованы для многих комплексов; нуклеофильные реакции встречаются при этом намного чаще, чем электрофильные. Как и в органических соединениях, они осуществляются по механизму S_N1 или S_N2 . В первом случае скорость-определяющей стадией является мономолекулярная

реакция, а во втором случае — бимолекулярная реакция. В обоих случаях удастся получить ясное представление о строении переходного состояния (активированного комплекса). Если замещению подвергается октаэдрический комплекс, активированный комплекс имеет структуру квадратной пирамиды (S_N1) или пентагональной пирамиды (S_N2) (см. рис. 16.28).

При рассмотрении переходного состояния в случае механизма S_N1 следует также принимать во внимание структуру тригональной бипирамиды. Однако значения энергии стабилизации

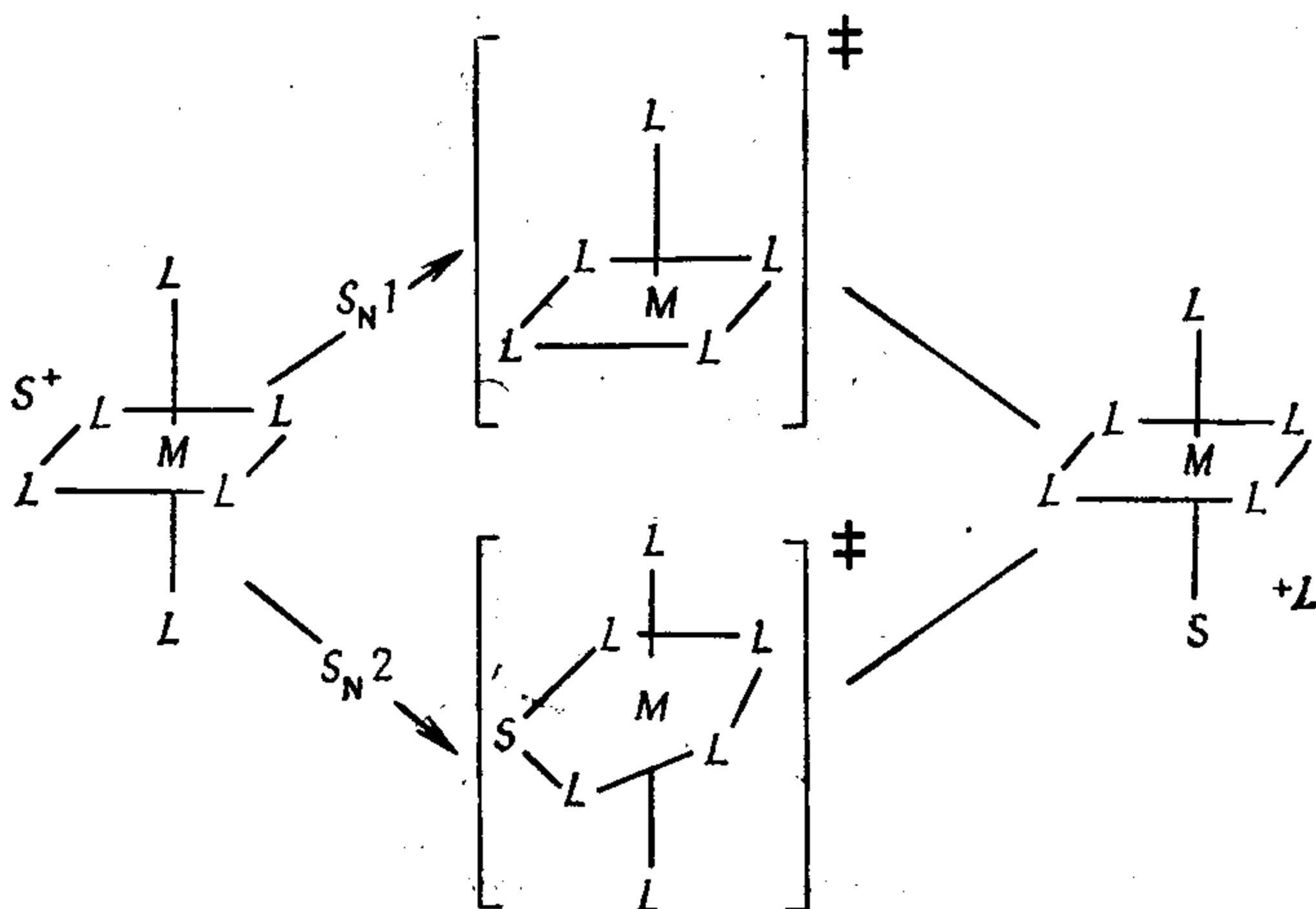


Рис. 16.28. Замещение по механизмам S_N1 и S_N2 в октаэдрическом комплексе (M — металл, L — лиганд, S — заместитель).

полям лигандов свидетельствуют в пользу квадратной пирамиды. Если ограничиться расчетом разности энергии переходного состояния и реагента, то для полуколичественных целей вполне достаточно использовать теорию кристаллического поля. Такие расчеты обычно основываются на предположении, что решающим фактором является разность энергии d -электронов, а изменение энергии остальных электронов считается постоянным во всем ряду исследуемых соединений. Для расчета энергии стабилизации кристаллическим полем необходимо знать (помимо структур реагента и переходного состояния) число d -электронов и характер кристаллического поля (а именно, является ли оно сильным или слабым).

В табл. 16.9 и 16.10 приведены результаты расчетов энергии реагентов и переходных состояний для реакций S_N2 и S_N1 , позволяющие интерпретировать многочисленные экспериментальные данные. Эти данные нередко указывают на большие различия кинетической стабильности отдельных, часто фор-

Таблица 16.9

Реакция S_N2

Реагенты (1): октаэдрический комплекс + замещающий лиганд.
Активированный комплекс (2): пентагональная бипирамида (энергии
приведены в единицах Dq) [24]

Система	Сильное поле			Слабое поле		
	(1)	(2)	ΔE	(1)	(2)	ΔE
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	-4	-5,28	-1,28	-4	-5,28	-1,28
d^2	-8	-10,56	-2,56	-8	-10,56	-2,56
d^3	-12	-7,74	4,26	-12	-7,74	4,26
d^4	-16	-13,02	2,98	-6	-4,93	1,07
d^5	-20	-18,30	1,70	0	0	0
d^6	-24	-15,48	8,52	-4	-5,28	-1,28
d^7	-18	-12,66	5,34	-8	-10,56	-2,56
d^8	-12	-7,74	4,26	-12	-7,74	4,26
d^9	-6	-4,93	1,07	-6	-4,93	1,07
d^{10}	0	0	0	0	0	0

Таблица 16.10

Реакция S_N1

Реагент (1): октаэдрический комплекс. Активированный комплекс
(2): квадратная пирамида (энергии приведены в единицах Dq) [24]

Система	Сильное поле			Слабое поле		
	(1)	(2)	ΔE	(1)	(2)	ΔE
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	-4	-4,57	-0,57	-4	-4,57	-0,57
d^2	-8	-9,14	-1,14	-8	-9,14	-1,14
d^3	-12	-10,00	2,00	-12	-10,00	2,00
d^4	-16	-14,57	1,43	-6	-9,14	-3,14
d^5	-20	-19,14	0,86	0	0	0
d^6	-24	-20,00	4,00	-4	-4,57	-0,57
d^7	-18	-19,14	-1,14	-8	-9,14	-1,14
d^8	-12	-10,00	2,00	-12	-10,00	2,00
d^9	-6	-9,14	-3,14	-6	-9,14	-3,14
d^{10}	0	0	0	0	0	0

мально подобных комплексов. Например, присоединение седьмого лиганда к иону с конфигурацией d^5 и высоким спином $[(T_{2g})^3(E_g)^2]$ требует небольших энергетических затрат (поскольку распределение заряда в таких ионах сферически-симметрично). Достаточно, чтобы этот лиганд приблизился на расстояние,

сравнимое с расстояниями шести исходных лигандов до центрального атома. Совсем по-другому обстоит дело в ионах с конфигурацией d^6 и низким спином $[(T_{2g})^6]$, где распределение заряда существенно отличается от сферически-симметричного. Чтобы в этом случае замещающий реагент стал эквивалентен исходным связанным лигандам, должен произойти переход одного электрона с орбитали T_{2g} на орбиталь E_g . Такой процесс связан с довольно большими энергетическими затратами. Аналогичная ситуация имеет место в комплексах с конфигурацией $d^3 [(T_{2g})^3]$: для образования активированного комплекса необходимо либо переход электрона ($T_{2g} \rightarrow E_g$), либо спаривание двух электронов на орбитали T_{2g} .

Указанный подход имеет некоторые формальные черты, общие с рассмотрением в рамках теории МОХ комплекса Уэланда в органических реакциях: а) явный учет электронов определенного типа (d -электронов в случае комплексов переходных металлов); б) использование модели активированного комплекса, в которой не принимается во внимание характер замещающего реагента; в) пренебрежение отталкиванием электронов.

Список литературы

1. Zahradnik R., Chem. listy, 66, 50 (1972).
2. Vlček A. A., Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin, Academia, Praha, 1966.
3. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
4. Brown R. D., Quart. Rev., 6, 63 (1952).
5. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
6. Веселов М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М., 1962.
7. Базилевский М. В., Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», М., 1969.
8. Jungers J. C. a kolektiv: Chemická kinetika, Nakladatelství CSAV, Praha, 1963.
9. Johnson F. H., Eyring H., Polissar M. J., The Kinetic Basis of Molecular Biology, Wiley, New York, Chapman, London, 1954.
10. Daudel R., Théorie quantique de la réactivité chimique, Gauthier-Villars, Paris, 1967.
11. Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1972.
12. Leffler J. E., J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).
13. Exner O., Collect. Czech. Chem. Commun., 29, 1094 (1964).
14. Гаммет Л., Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций, «Мир», М., 1972.
15. Hine J., Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1962.
16. Exner O., Chem. listy, 53, 1302 (1959).
17. Taft R. W., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 75, 4231 (1953).
18. Zahradnik R., Experientia, 18, 534 (1962).
19. Zahradnik R., Beran S., неопубликованные результаты, 1972.

20. Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
21. Mango F. D., *Advan. Catal.*, **20**, 291 (1969).
22. Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **8**, 431 (1940).
23. Zahradnik R., Chalvet O., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 3402 (1969).
24. Čársky P., Hünig S., Scheutzow D., Zahradnik R., *Tetrahedron*, **25**, 4781 (1969).
25. Zahradnik R., *Chem. listy*, **66**, 50 (1972).
26. См. [73, 76] в списке литературы к гл. 10.
27. Басоло Ф., Пирсон Р., Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
28. Pancíř J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 1112 (1975).
29. Mackor E. L., Hofstra A., van der Waals J. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 66 (1958).

17. Слабые взаимодействия

17.1. Предварительные замечания

В химии основное внимание уделяется взаимодействиям между атомами, ионами и молекулами, приводящим к образованию (или разрыву) химических связей. Вместе с тем уже более ста лет изучаются слабые и очень слабые взаимодействия систем с замкнутой оболочкой, между которыми в «обычных» лабораторных условиях не осуществляются реакции в химическом смысле этого слова. Существование жидкого (а в случае молекулярных кристаллов) и твердого состояния обусловлено наличием сил притяжения между молекулами. Равновесное расстояние между молекулами, образующими ассоциаты в жидкой и твердой фазах, определяется компенсацией сил притяжения и отталкивания. Экспериментально установлено, что силы отталкивания очень быстро ослабевают с увеличением межмолекулярного расстояния (приблизительно обратно пропорционально его двенадцатой степени), тогда как возрастание сил притяжения при уменьшении межмолекулярного расстояния происходит не так быстро (грубо говоря, обратно пропорционально шестой степени расстояния). Это обстоятельство имеет важное значение: в то время как силы отталкивания на расстояниях порядка длины химической связи оказываются почти неощутимыми, силы притяжения не могут считаться пренебрежимо малыми вплоть до расстояний $\sim 0,4$ нм, и поэтому о них говорят как о *дальнодействующих силах*. Среди таких сил важная роль принадлежит дисперсионным силам; в разд. 17.2 рассматривается их квантовомеханическое обоснование в рамках простой модели. В данной главе будут выведены выражения, основанные на теории возмущений и пригодные для описания межмолекулярного взаимодействия. Но прежде чем перейти к их выводу, скажем несколько слов о происхождении *кулоновских, индукционных и дисперсионных сил*. Для кулоновского взаимодействия обе влияющие друг на друга системы могут формально рассматриваться как состоящие из ряда мультиполей. Во втором случае происходит взаимодействие между постоянным и индуцированным мультиполями двух систем. В третьем случае мы имеем дело с взаимодействием между системами, не имеющими постоянных диполей; однако и в этих системах в результате флук-

туаций электронов возникают мультипольные моменты, существование которых, разумеется, ограничено во времени. Взаимодействие между ограниченным во времени мультиполем и мультиполем, индуцируемым в другой системе, существенно для возникновения дисперсионных сил. Энергии трех указанных типов взаимодействия в предельных случаях (взаимодействие монополю — монополю, монополю — индуцированный диполь, осциллирующий диполь — индуцированный диполь) обратно пропорциональны соответственно второй, четвертой и шестой степени расстояния между взаимодействующими системами, которые в идеальном случае можно рассматривать как точечные частицы. При взаимодействии между системами такого типа, не имеющими постоянных диполей, потенциальная энергия $E(r)$ хорошо описывается эмпирическим выражением, предложенным Ленардом-Джонсом и называемым иногда «потенциалом 6-12»:

$$E(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (17.1)$$

где ϵ и σ — эмпирические постоянные, первая из которых имеет размерность энергии, а вторая — размерность длины. Постоянная ϵ имеет смысл глубины потенциального минимума, а σ — расстояния между взаимодействующими системами, при котором энергия $E(r)$ обращается в нуль. Из сказанного в начале этого раздела следует, что в равенстве (17.1) член с положительным знаком описывает отталкивание, а член с отрицательным знаком — притяжение между системами.

17.2. Вандерваальсово взаимодействие и пара линейных осцилляторов

В этом разделе мы обсудим взаимодействие двух двухатомных молекул [1, 2]. Допустим, что каждая из них обладает дипольным моментом, и будем рассматривать эти молекулы как гармонические осцилляторы. На рис. 17.1 изображено несколько вариантов симметричного расположения взаимодействующих осцилляторов. Прежде всего рассмотрим линейную модель (рис. 17.1, а). Полная потенциальная энергия такой системы, входящая в уравнение Шрёдингера, складывается из потенциальной энергии взаимодействия диполей и энергии осцилляторов.

Если абсолютные значения зарядов диполей равны q , первый из указанных вкладов имеет величину

$$V' = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r - x_1 + x_2} - \frac{1}{r - x_1} - \frac{1}{r + x_2} \right). \quad (17.2)$$

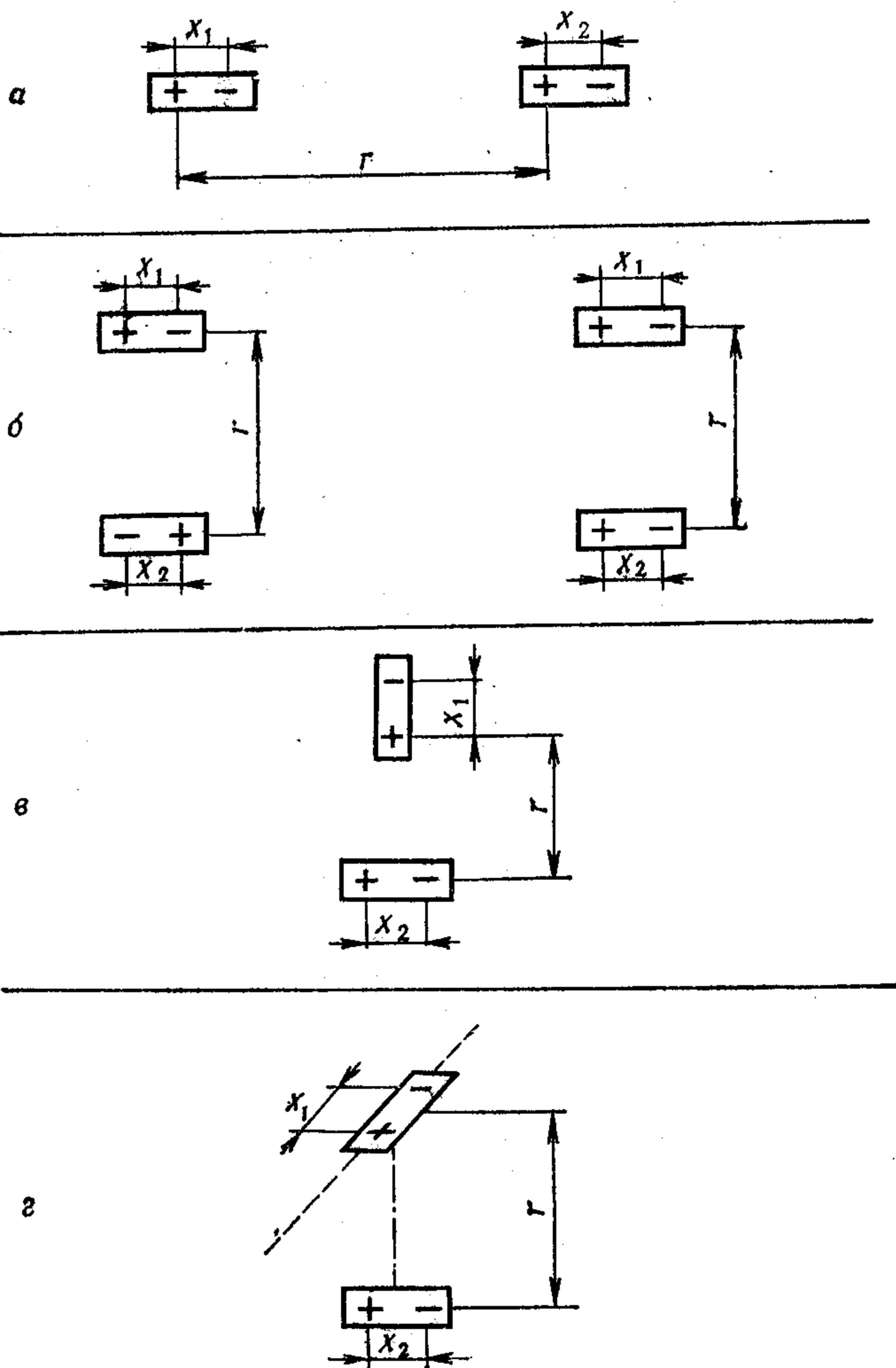


Рис. 17.1. Симметричные модели двух взаимодействующих систем.
 а, б, в — плоские модели; г — пространственная модель; x_1 и x_2 — длины диполей r — расстояние между ними.

Разлагая в ряд отдельные члены выражения в скобках и полагая, что r намного превышает x_1 и x_2 , получим упрощенное выражение

$$V' = - \frac{2q^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (17.3)$$

Обозначая силовую постоянную обоих осцилляторов f , найдем для второго вклада

$$V'' = \frac{1}{2} f (x_1^2 + x_2^2). \quad (17.4)$$

Таким образом, полная потенциальная энергия системы двух рассматриваемых осциллирующих диполей имеет вид

$$V = V' + V'' = \frac{1}{2} f (x_1^2 + x_2^2) - \frac{q^2 x_1 x_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (17.5)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шрёдингера и вводя новые переменные

$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2),$$

$$z_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2),$$

получим

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} f_1 z_1^2 - \frac{1}{2} f_2 z_2^2 \right) \Psi = 0, \quad (17.6)$$

где $f_1 = f - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$ и $f_2 = f + \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$,

а μ — приведенная масса осцилляторов.

В уравнении (17.6) можно произвести разделение переменных:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E_1 - \frac{1}{2} f_1 z_1^2 \right) \Psi_1 = 0, \quad (17.7)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E_2 - \frac{1}{2} f_2 z_2^2 \right) \Psi_2 = 0, \quad (17.8)$$

где $\Psi = \Psi_1(z_1) \Psi_2(z_2)$ и $E = E_1 + E_2$.

Очевидна аналогия уравнений (17.7) и (17.8) с уравнением (3.14), поэтому полную энергию двух линейных дипольных осцилляторов можно записать следующим образом:

$$E = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2, \quad (17.9)$$

где величины ν_1 и ν_2 с учетом равенства (3.74) и определения для f_1 и f_2 равны

$$\nu_1 = \nu_0 \left(1 - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 f r^3} \right)^{1/2}, \quad (17.10)$$

$$\nu_2 = \nu_0 \left(1 + \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 f r^3} \right)^{1/2}. \quad (17.11)$$

Теперь нетрудно решить уравнение (17.9); для колебательного основного состояния ($n_1 = n_2 = 0$) находим:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \left[\left(1 - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 f r^3} \right)^{1/2} + \left(1 + \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 f r^3} \right)^{1/2} \right]. \quad (17.12)$$

Заменяя входящие в (17.12) корни биномиальными разложениями и пренебрегая в них членами высших порядков, получим

$$E_0 = h\nu_0 \left(1 - \frac{q^4}{2f^2 r^6 (4\pi\epsilon_0)^2} \right). \quad (17.13)$$

Полная энергия основного состояния двух невзаимодействующих осцилляторов равна $h\nu_0$, поэтому разность между E_0 [см. равенство (17.13)] и $h\nu_0$ определяет энергию взаимодействия в исследуемой системе

$$U(r) = - \frac{h\nu_0 q^4}{2f^2} \frac{1}{r^6} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (17.14)$$

и представляет собой вандерваальсову энергию пары рассматриваемых осцилляторов. Важная характеристика полученного результата — обратно пропорциональная зависимость энергии взаимодействия от шестой степени расстояния между осцилляторами — сохраняется и при переходе к более общему трехмерному случаю. Любые выражения для вандерваальсовой (дисперсионной) энергии содержат член вида (17.14).

17.3. Разные способы вычисления энергии межмолекулярного взаимодействия [3, 4]

В принципе вычисление энергии межмолекулярного взаимодействия представляет собой обычную задачу, которая на первый взгляд не отличается от других задач, встречающихся в теории химической кинетики. Две подсистемы, А и В, взаимодействуют друг с другом и образуют сложную систему. Необходимо вычислить разность энергии системы А — В и двух подсистем А и В. Однако при этом возникают трудности вычислительного и принципиального характера.

Первая трудность связана с тем, что вычисляемая разность энергии приблизительно на порядок величины меньше, чем соот-

ветствующие разности в химических реакциях. Для межмолекулярного взаимодействия она составляет 4—35 кДж/моль и определяется как разность между двумя очень большими числами. Поэтому точность вычислений должна быть очень высокой. Чтобы выполнить это требование, необходимые расчеты можно провести методом возмущений, а не вариационным методом.

Принципиальная трудность связана с тем, что дисперсионную энергию можно описать лишь при помощи методов, в которых учитывается энергия корреляции. Таким образом, в принципе невозможно вычисление дисперсионной энергии в рамках метода Хартри — Фока. При использовании вариационного подхода удается получить удовлетворительные результаты в рамках неэмпирического метода ССП в сочетании с полным учетом конфигурационного взаимодействия; еще одна возможность заключается в проведении расчетов с гамильтонианом, в который включена межэлектронная координата. При менее точных расчетах достаточно ограничиться учетом двукратно возбужденных конфигураций, однако и в этом случае для молекул, состоящих из нескольких атомов, объем вычислений очень велик. Даже корректные расчеты взаимодействия двух молекул водорода оказываются достаточно сложной задачей; полученные результаты приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

Энергия взаимодействия двух молекул H_2

Метод определения	ΔE , Дж/моль
<i>ab initio</i> (ССП) + полное КВ [7]	173,3
<i>ab initio</i> (ССП) + ограниченное КВ [8]	304,5
Строгий расчет по методу возмущений [9]	260,1
Эксперимент (метод молекулярных пучков) [10]	274,4

Из сказанного выше вытекает возможность использования полуэмпирических методов ССП, в которых значения параметров подбираются так, чтобы учесть максимальную часть корреляционной энергии. Однако такие методы носят слишком приближенный характер для правильного описания столь тонких эффектов.

Использование для решения рассматриваемой задачи метода возмущений основано на следующих рассуждениях. Представим полный гамильтониан системы, в которой осуществляется межмолекулярное взаимодействие, в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^A + \mathcal{H}^B + \mathcal{U}, \quad (17.15)$$

где \mathcal{H}^A и \mathcal{H}^B — гамильтонианы подсистем А и В, а \mathcal{U} — гамильтониан возмущения, включающий только межмолекулярное взаимодействие:

$$\mathcal{U} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} g(i, j) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_{i \in A} \sum_{I \in B} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \sum_{j \in B} \sum_{J \in A} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_J|} + \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \quad (17.16)$$

(используемые здесь обозначения введены в разд. 10.2.1).

Предположим, что в области больших межмолекулярных расстояний полную волновую функцию системы можно аппроксимировать произведением волновых функций отдельных подсистем. В области средних и малых расстояний нельзя пренебречь перекрыванием между отдельными подсистемами, и поэтому там волновую функцию системы следует представлять в виде надлежащим образом антисимметризованного произведения волновых функций Ψ_0^A и Ψ_0^B подсистем А и В:

$$\Phi = \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B, \quad (17.17)$$

где \mathcal{A} — оператор антисимметризации.

Использование этого оператора гарантирует, что волновая функция Φ антисимметрична к перестановке любой пары электронов независимо от того, к какой из исходных систем они относятся.

С точки зрения расчета целесообразно рассмотреть отдельно три случая в зависимости от расстояния между взаимодействующими подсистемами. При достаточно большом удалении подсистем А и В можно использовать мультипликативную волновую функцию и на основании расчета методом возмущений первого порядка прийти к классическому кулоновскому взаимодействию (с соответствующей энергией $E_{\text{кул}}$), которое может быть либо притяжением, либо отталкиванием. Расчет методом возмущений второго порядка приводит к индукционному ($E^{\text{инд}}$) и дисперсионному ($E^{\text{дисп}}$) взаимодействиям; оба эти взаимодействия снижают полную энергию системы. Расчеты методом возмущений первого и второго порядков приводят к следующим выражениям для энергии:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{U} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle, \quad (17.18)$$

$$E^{(2)} = \sum_{K \in A} \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{U} | \Psi_K^A \Psi_0^B \rangle^2}{E_0^B - E_K^A} + \sum_{L \in B} \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{U} | \Psi_0^A \Psi_L^B \rangle^2}{E_0^B - E_L^B} + \sum_{K \in A} \sum_{L \in B} \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{U} | \Psi_K^A \Psi_L^B \rangle^2}{(E_0^A - E_K^A) + (E_0^B - E_L^B)}, \quad (17.19)$$

где суммирование по K и L охватывает все возбужденные конфигурации подсистем A и B . Один из возможных способов вычислений по формулам (17.18) и (17.19) заключается в прямом использовании гамильтониана возмущения (17.16) и подстановке в качестве волновых функций соответствующих слейтеровских детерминантов, построенных из МО подсистем A и B . Такой подход позволяет в рамках приближения ПДП/2 записать следующие выражения для кулоновского, индукционного и дисперсионного вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия:

$$E_{\text{кул}} = \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \left[\gamma_{IJ} (Q_I Q_J - Q_I Z_J - Q_J Z_I) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right], \quad (17.20)$$

$$E_{\text{инд}} = -2 \sum_{r \in A}^{\text{зан.}} \sum_{s \in A}^{\text{незан.}} \frac{\left(\sum_{\mu \in A} \sum_{J \in B} c_{\mu r} c_{\mu s} q_J \gamma_{\mu J} \right)^2}{\Delta E_{r \rightarrow s}^A} - 2 \sum_{t \in B}^{\text{зан.}} \sum_{u \in B}^{\text{незан.}} \frac{\left(\sum_{v \in B} \sum_{I \in A} c_{vt} c_{vu} q_I \gamma_{vI} \right)^2}{\Delta E_{t \rightarrow u}^B}, \quad (17.21)$$

$$E_{\text{дисп}} = -4 \sum_{r \in A}^{\text{зан.}} \sum_{s \in A}^{\text{незан.}} \sum_{t \in B}^{\text{зан.}} \sum_{u \in B}^{\text{незан.}} \frac{\left(\sum_{\mu \in A} \sum_{v \in B} c_{\mu r} c_{\mu s} c_{vt} c_{vu} \gamma_{\mu v} \right)^2}{\Delta E_{r \rightarrow s}^A + \Delta E_{t \rightarrow u}^B}. \quad (17.22)$$

В этих выражениях Q_I — электронная плотность на атоме I (см. разд. 11.2.4), $q_I (\equiv Z_I - Q_I)$ — заряд на атоме I , γ — интеграл межэлектронного отталкивания в базисе АО, Z — заряд атомного остова, c — коэффициенты разложения МО по базису АО, $\Delta E_{r \rightarrow s}$ — энергия возбуждения, отвечающего переходу электрона с r - на s -МО; суммы $\sum_{\mu \in A}$ и $\sum_{v \in B}$ охватывают все АО подсистем

A и B ; $\sum_{r \in A}^{\text{зан.}}$ $\sum_{s \in A}^{\text{незан.}}$ $\sum_{t \in B}^{\text{зан.}}$ $\sum_{u \in B}^{\text{незан.}}$ означают суммирование по всем занятым и незанятым МО подсистем A и B и, наконец, $\sum_{I \in A} \sum_{J \in B}$

представляют собой суммы по всем атомам подсистем A и B .

Расчет методом возмущений первого порядка с использованием волновой функции (17.17) приводит к выражению для энергии отталкивания ($E^{\text{отт}}$); этот вклад преобладает в области малых межмолекулярных расстояний. В области средних расстояний может отчетливо проявиться интересный эффект — перенос электрона из одной подсистемы (донора) в другую подсистему (акцептор); в этом случае говорят о *переносе заряда* ($E^{\text{пз}}$). Оба последних вклада имеют очень важное значение,

Значения постоянных в уравнении (17.24)

Атом I	C_1 , кДж/моль	C_2 , кДж/моль	C_3	ρ_I , нм
H	0,3957	145,61	13,587	0,120
C	1,0078	370,95	13,587	0,170
N	0,8952	329,35	13,587	0,150
O	1,0928	402,15	13,587	0,140

однако, поскольку соответствующие им выражения еще более сложны, чем приведенные выше выражения (17.20) — (17.22), мы не будем приводить их здесь и укажем, что их можно найти в литературе [4, 5].

Следует отметить, что выражения (17.20) — (17.22) позволяют проводить достаточно точные расчеты. Трудности при их использовании имеют технический характер: в случае многоатомных молекул многократное суммирование делает вычисления, учитывающие все вклады, трудоемкими даже для ЭВМ. Поэтому до настоящего времени в основном выполнены расчеты небольших молекул.

На практике часто бывает необходимо оценить энергию взаимодействия для относительно больших систем. Обычно для этого используют различные эмпирические выражения, одно из которых было приведено выше [см. (17.1)]. Еще одно важное выражение предложено Бэкингом:

$$E(r) = be^{-ar} - cr^{-6} - dr^{-8}, \quad (17.23)$$

где $E(r)$ — энергия взаимодействия двух точечных подсистем, находящихся на расстоянии r друг от друга; a , b , c и d — постоянные. Оба приведенных эмпирических выражения справедливы только для неполярных сферически-симметричных молекул. Для расчета энергии взаимодействия более сложных систем в эмпирический потенциал необходимо внести соответствующие поправки. Чаще всего расчеты проводят с использованием упрощенного потенциала Бэкинга (17.23), в котором пренебрегают членом, включающим r^{-8} , и рассматривают полное взаимодействие как сумму взаимодействий между всеми атомами подсистем А и В:

$$E = -C_1 \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \left(\frac{|R_I - R_J|}{\rho_I + \rho_J} \right)^{-6} + C_2 \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \exp \left(-C_3 \frac{|R_I - R_J|}{\rho_I + \rho_J} \right), \quad (17.24)$$

где C_1 , C_2 , C_3 — постоянные, получаемые из термохимических или конформационных данных (см. табл. 17.2), а r_1 и r_2 — ван-дерваальсовы радиусы атомов. Такой потенциал может использоваться даже для обширных систем, однако лишь в том случае, когда взаимодействующие подсистемы не заряжены и не полярны. Описание взаимодействия заряженных и полярных подсистем должно проводиться с учетом кулоновских и индукционных вкладов [4].

17.4. Проявление слабых взаимодействий в физико-химических явлениях

На рис. 17.2 указаны типы физико-химических явлений, в которых существенно проявляются слабые межмолекулярные взаимодействия. Вряд ли стоит пытаться оценить степень важности этих взаимодействий в тех или иных случаях. Однако следует отметить, что рис. 17.2 охватывает, с одной стороны, случаи, когда речь идет, по существу, о парных взаимодействиях (например, комплексы с переносом заряда в газовой фазе), а с другой стороны, случаи, соответствующие взаимодействию больших совокупностей молекул (например, слои молекул в молекулярных кристаллах). Впрочем, оказывается, что и во втором случае (например, для процесса плавления молекулярного кристалла) можно оценить изменение внутренней энергии по данным об энергии парных взаимодействий и координационном числе отдельных молекул (см. ниже). Полное теоретическое рассмотрение проблем, схематически изображенных на рис. 17.2, включает не только вычисление энтальпийного члена (напомним, что энергия взаимодействия, определяемая из теоретических или эмпирических выражений, представляет собой внутреннюю энергию), но и вычисление методами статистической термодинамики энтропийного члена. Остается добавить, что существует постепенный переход между взаимодействиями, приводящими к образованию химической связи, и слабыми межмолекулярными взаимодействиями; доказательством такой точки зрения является существование водородной связи. Можно полагать, что в этом случае важную роль играет вклад дисперсионных сил.

В качестве иллюстрации приведем несколько примеров. Начнем рассмотрение с парного взаимодействия между гомоядерными двухатомными молекулами. Результаты соответствующих расчетов для водорода приведены выше в табл. 17.1. Для более тяжелых молекул (например, N_2 , O_2 , F_2 или I_2) энергию взаимодействия нетрудно оценить при помощи эмпирического потен-

циала (табл. 17.3), рассматривая процесс



Минимизация полной энергии системы в зависимости от взаимной ориентации обеих молекул приводит к геометрии «вытянутого» тетраэдра (оси обеих двухатомных молекул лежат во

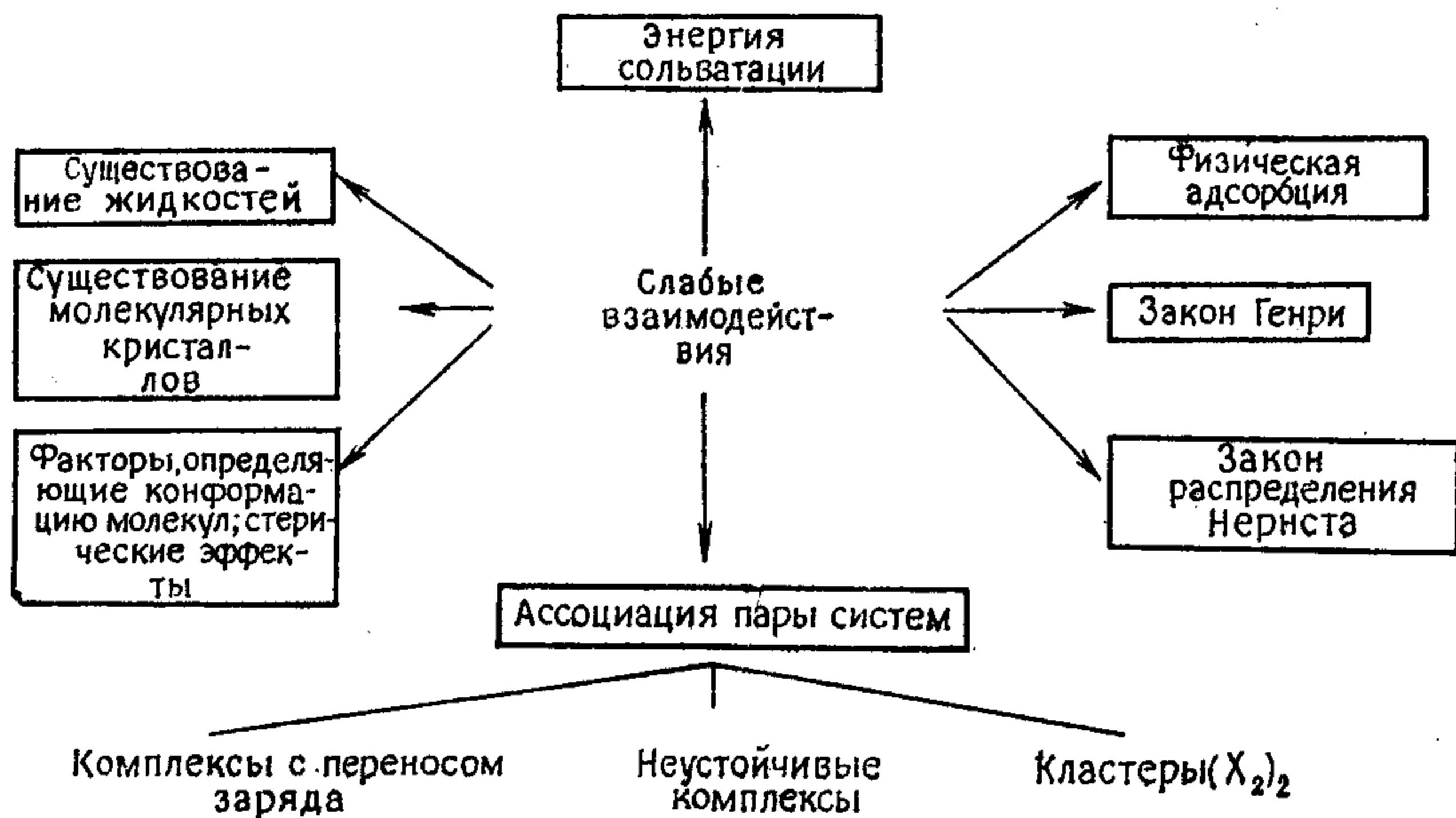


Рис. 17.2. Типы физико-химических явлений, в которых существенную роль играют слабые взаимодействия.

взаимно перпендикулярных плоскостях). Однако более строгие расчеты по методу возмущений показывают, что энергетически выгоднее линейное расположение молекул. Расхождение результатов обусловлено тем, что потенциал взаимодействия определяется расстояниями между атомами, и поэтому дисперсионная энергия вычисляется при помощи выражения, в котором она обратно пропорциональна шестой степени межатомных расстоя-

Таблица 17.3

Энтальпия димеризации двухатомных молекул [процесс (17. 25)] по экспериментальным данным и из расчетов при помощи потенциала Бэкингема с параметризацией Элиела [по уравнению (17. 24)]

Продукт	T, К	—ΔH, кДж/моль	
		эксперимент	расчет
(O ₂) ₂	70,8	1,13	1,817
(Br ₂) ₂	408,2	10,9	5,950
(I ₂) ₂	605	12,1	8,077

ний. В действительности же «центры, определяющие дисперсионную энергию», локализованы в середине связей, но это обстоятельство хорошо учитывается лишь в расчетах по методу возмущений, а не с использованием эмпирического потенциала.

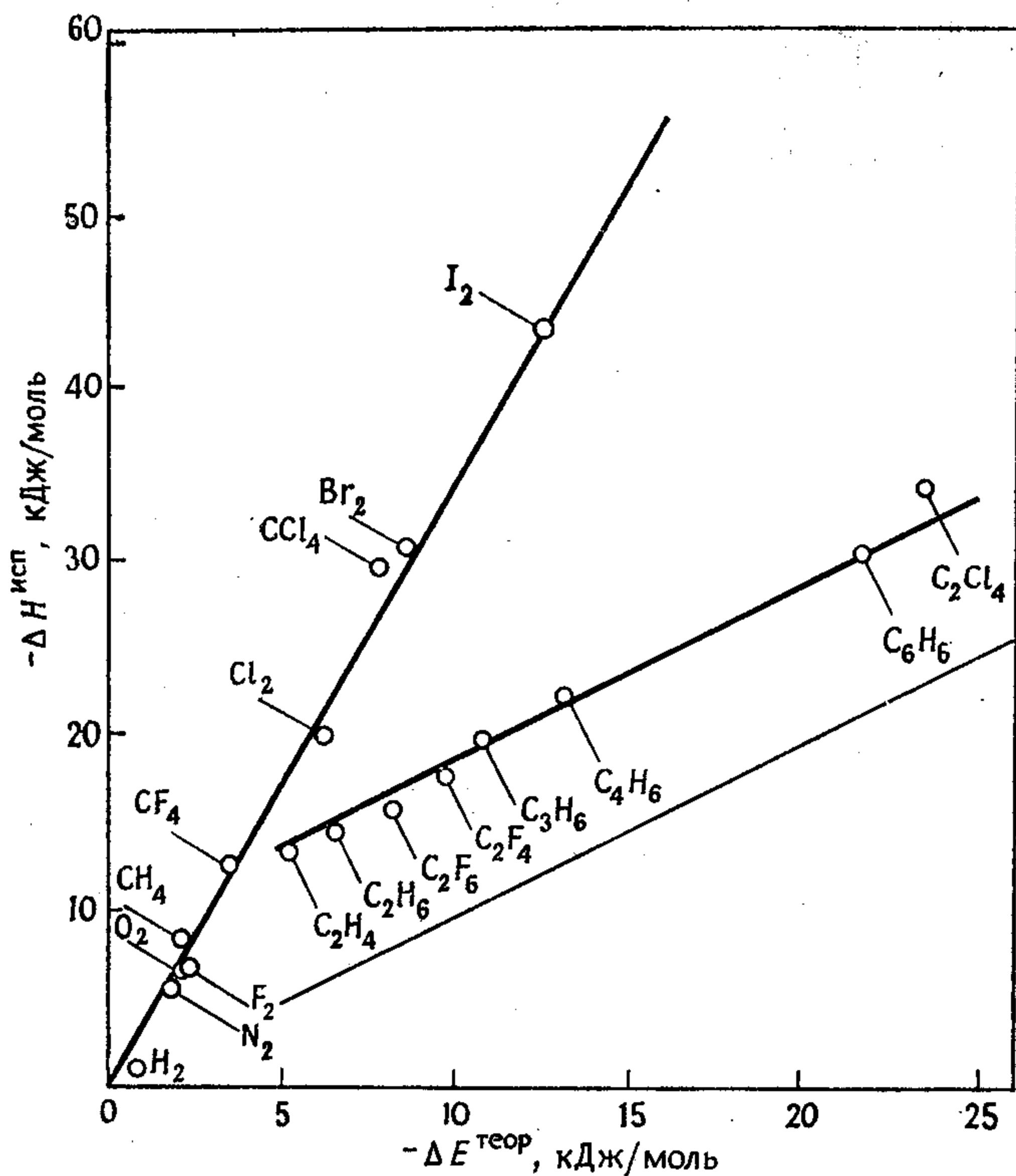


Рис. 17.3. График зависимости экспериментальных значений энтальпии испарения от энергии парных взаимодействий.

Второй пример касается теплоты испарения. В табл. 17.4 приведены экспериментальные и вычисленные значения энергии испарения для нескольких углеводородов. Для правильного расчета этих величин необходимы определенные данные о строении жидкостей. В рассматриваемом случае [6] задача была решена путем рассмотрения взаимодействия одной молекулы с ее окружением, а численные расчеты проводились путем интегрирования по сферам. И все же хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями удалось получить только после введения поправочного коэффициента. Важное значение, причем не только с практической точки зрения, имеет уста-

Таблица 17.4

Экспериментальные и вычисленные [6] энергии испарения некоторых веществ при их температуре кипения

Вещество	— ΔU , кДж/моль	
	эксперимент	расчет
Метан	8,00	7,24
Этан	13,98	13,19
Пропан	16,92	16,87
Бензол	25,00	27,84

новление того факта, что между энергией парных взаимодействий и энергией испарения существует линейное соотношение. Разные значения угловых коэффициентов этой зависимости хорошо коррелируют с координационным числом комплексов (рис. 17.3).

В заключение следует обратить внимание на широкие возможности использования формализма, введенного в настоящей главе, при изучении *сольватационных эффектов* и энергии сольватации. Известно, что расчет этих величин представляет собой узкое место при теоретическом изучении кинетики реакций в растворах. Исследования в этой области уже начались.

Список литературы

1. *Lennard-Jones J. E.*, Proc. Phys. Soc. (London), **43**, 461 (1931).
2. *Glasstone S.*, Theoretical Chemistry, D. Van Nostrand Comp., New York, 1944.
3. *Margenau H., Kestner N. R.*, Theory of Intermolecular Forces, Pergamon Press, London, 1971.
4. *Hobza P., Zahradnik R.*, Chem. listy, **68**, 673 (1974).
5. *Fueno T., Nagase S., Tatsumi K., Yamaguchi K.*, Theor Chim. Acta, **26**, 43 (1972).
6. *Huron M. J., Claverie P.*, J. Phys. Chem., **76**, 2123 (1972).
7. *Bender C. F., Schaefer H. F., III*, J. Chem. Phys., **57**, 217 (1972).
8. *Tapia O., Bessis G.*, Theor. Chim. Acta, **25**, 130 (1972).
9. *Evetts A. A., Margenau H.*, Phys. Rev., **90**, 1021 (1953).
10. *Farrar J. M., Lee Y. T.*, J. Chem. Phys., **57**, 5492 (1972).

Предметный указатель

- Абсолютные константы равновесия 430, 431, 436—440, 451—459
Абсолютные скорости реакций 430, 431, 451—459
Азулен 334
Альтернирование длин связей, расчет 214
Активированный комплекс 436, 451, 469, 470, 472—474, 479
Актиноиды 178
Ангармоничность колебаний 375
 постоянная 376
Анизотропия магнитной восприимчивости 414, 418
Анилин, протонирование 463
Анион-радикалы 370
 бензола, спектр ЭПР 369
 нафталина, спектр ЭПР 368—370
[18]-Аннулен, спектр ЯМР 360—361
Антрацен 400, 401
Атомная энергия локализации 473
Атомный остов 217
Аценафтилен
 молекулярные диаграммы 409
 электронный спектр 401
Ацетальдегид, спектр ЯМР 361, 362
Ацетилен 163
- Базис 204
 антисимметричного произведения 156
 конечной размерности 96
 неприводимого представления 139
 минимальный 143, 204
 ортогональных функций 73
 ортонормируемый 102
 приводимого представления 138, 139, 144
 расширенный 204
 симметричного произведения 156
 слейтеровских орбиталей 221—222
Безызлучательная дезактивация 346
Батохромный сдвиг 334
Белковые молекулы 338, 339
Бензол 227, 475
 протонирование 462
 симметрия молекулы 153
 π-электронная система 154
 энергия локализации 474
Бензойные кислоты 433, 434
Биологическая активность 435, 436
Больцмана
 закон распределения 351
 постоянная 351
Боразин 326
Бораны 323, 324
Борна формула 466
Бриллюэна теорема 102, 233
Бутадиен 306, 315—319
Бутен-2, цис-транс-изомеризация 443—445
Бэкингема потенциал 490, 492
- Вайберга индекс 448, 451
Вариационный принцип 75, 204
 параметры 76
- Вертикальный (франк-кондоновский) переход 388, 389
Взаимодействие
 вандерваальсово 488—486
 дисперсионное 488
 индукционное 488
 конфигурационное 94—97, 399
 кулоновское 482, 488
 межмолекулярное 486—491
 — слабое 491—494
 межэлектронное 188
 монополь — монополь 482
 неэлектростатическое 87
 спин-орбитальное 180
 электростатическое 99, 116
Винилметилен 331, 332
Внутренние координаты молекулы 377
Внутренняя конверсия 402, 405
Водорода
 (атом 19, 37—48)
 молекула 187—192, 259—262
 молекулярный ион 20, 183—187
Водородные мостики 339
Водородоподобные атомы 41
 атомные орбитали 42
 — — графическое изображение 44, 45
 волновые функции радиальные 39, 41
Восприимчивость магнитная 414—420
 молярная 414, 415, 416
 удельная 414, 416
Вудворда — Гоффмана правила 225, 314—319
Вырожденные уровни 356
- Галогениды щелочных металлов 322, 323
Гайтлера — Лондона теория 259—262
Гамильтониан (оператор Гамильтона) 16
 возмущения 488, 489
 иона в поле лигандов 273
 нерелятивистский 68
 полный 86
 π-электронный 227—228
 эффективный 224—226
Гаммета
 константы заместителей 434, 435
 — реакционных серий 434, 435
 уравнение 432—434
Гармонический осциллятор 28—34, 374
Гексатриен 318, 319
Гейзенберга коммутационные соотношения 62
Геометрия молекул, определение квантовохимическими методами 210—215
Гёпперт-Майер — Скаляра
 потенциал 220
 приближение 231, 234
Гиббсова энергия 451—453
 активации 451, 453
Гибридизация 138—144, 163—166, 306
Гипсохромный сдвиг 334
Гиромагнитное отношение 351
Граничные орбитали 442, 446, 447

- Графит 322
Гунда правило 199, 201, 279, 280, 384
- Двухатомные молекулы 184 и сл.
 расчет двухцентровых интегралов 195, 196
 — интегралов перекрытия 196, 197
 — одноцентровых интегралов 194, 195
 энергия 190
- Деактивация электронно-возбужденных молекул 402—405
- Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 337
- Детерминант
 секулярный 142
 — факторизация 142
 слейтеровский 96, 97, 102, 151, 233, 235
- Диаграмма
 корреляционная 198—203, 316
 молекулярная 406, 409
- Дианион $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 330, 331
- Диборан 324, 325
- Диполь
 магнитный 87
 осциллирующий 485
- Дипольный момент 213, 215, 310—314
 индуцированный 378, 379
 молекул возбужденных 407—408
 — плоских 314
 — электронейтральных 310—311
- Дихроизм 407
- Жесткий ротатор 34—36, 372
- Закись азота 448
 разложение 447—451
- Заселенность
 перекрытия 308
 состояний 351
- Заряд остова 240
- Импульсный фотолиз 408—410
- Индукция магнитного поля 355—358, 359, 364, 365
- Индуктивный эффект 402
- Интеграл
 движения 61
 двухцентровый 195
 — межэлектронного отталкивания 211
 — молекулярный 192 и сл.
 двухэлектронный 194, 206
 кулоновский 184, 242, 248, 261, 283
 одноцентровый 193
 — двухэлектронный 194
 одноэлектронный 189, 190, 219
 остовный 234—237
 перекрытия 167, 169, 221, 237, 241, 262
 проникновения 220, 234
 резонансный 185, 283
- Интеркомбинационный переход 391, 404
- Ионизация 439, 441
 молекул 292
- Ионные структуры, в методе ВС 263, 264
- Ион-радикалы 437—439
- Карбен 163
- Катион S_5N_5^+ 328, 329
- Квадруполь 348, 352, 353, 354
 Квадрупольный момент 352, 353
- Квантовое число
 главное 39, 42
 побочное (орбитальное) 39, 40
- Квантовое число
 магнитное 40
 спиновое 65, 150
- Кетен 439, 441
- Коммутатор 50
- Комплексы
 ионные (высокоспиновые) 280
 ковалентные (низкоспиновые) 280
 неорганические 281
 октаэдрические 426
 тетраэдрические 427
 электронные спектры 392—397
 энергия стабилизации 426—428
 ян-теллеровская деформация 330
- Константа
 диссоциации 411
 равновесия 411
- Константы взаимодействия колебаний 375
- Конфигурационное взаимодействие (КВ) 399
- Координаты реакции 469
- Корреляция электронов 207, 263, 264
- Кривые поглощения 349
- Кристаллы
 ионные 322, 323
 ковалентные 321
 молекулярные 321
- Кронекера символ 54
- Кулоновское взаимодействие 218
- Купманса теорема 289—280
- Лагранжа* множитель 77
- Ламберта — Бера* закон 348
- Лапорта* правила отбора 396
- Лежандра* полиномы 275, 276, 277
- Ленарда-Джонса* потенциал 483
- Лиганды 270
- Линии КР
 антистоксовы 378, 379
 стоксовы 378, 379
- Магнетон *Бора* 364, 415
- Магнитный момент 351, 415, 420
 электронов 364, 365
 ядер 353
- Маделунга* постоянная 323
- Мак-Коннела* соотношение 371
- Малликена* соотношение 236
- Матаго — Нисимото* формула 468
- Матричное представление 122—133
 антисимметричное произведение 156
 групп симметрии 122
 неприводимое 126, 137
 приводимое 126
 прямое произведение 130, 131, 156
 размерность 128
 симметричное произведение 156
 характер 128—130
 — таблицы 129, 130
 эквивалентное 125
- Матричные элементы 134
- Матрица 70
 бесспиновая 301, 302, 310
 блочная 125
 диагональная 71
 единичная 71, 301
 комплексно-сопряженная 71
 метрическая 72
 нулевая 71
 обратная 71
 ортогональная 72
 плотности 296—302, 303
 порядков связей 205, 233, 312
 преобразования 304

- Матрица
 симметрическая 71
 след 74
 столбцовая 302, 305
 строчная 123
 транспонированная 71
 унитарная 71, 123
 эрмитова 71
- Межэлектронное отталкивание 216—224
 энергия 223
- Метиновый радикал, спектр ЭПР 366, 367
- Метод
 валентных схем (ВС) 258—269
 вариационный 74—79
 возмущений 79—84, 487—491
 ВЭ ССП 314
 Гоффмана 225
 Дель Ре 225
 Клопмана 244
 конфигурационного взаимодействия (КВ) 94, 209
 — — ССП 214
 молекулярных орбиталей (МО) 108, 109
 МО ЛКАО 108, 109, 209—215, 216
 МО ЛКАО ССП 217, 219
 МЧДП/2 211, 216, 422
 ограниченного конфигурационного взаимодействия (ОКВ) 230—234, 339, 401
 — — — ССП 230, 232, 234
 ОПДП 216
 Паризера — Парра 232—234
 ППДП 370
 ППДП/1 210, 216
 ППДП/2 210, 216, 314, 333, 439
 Рутана 208
 самосогласованного поля 101, 209, 214, 215, 370, 380—384, 419
 — — Пола 229—232
 ССП X_α — РВ 281—282
 СЭ — МО 258
 Хартри — Фока 216
 Хюккеля (МОХ) 209, 212, 213, 370, 385, 398
 — итерационный 213, 214, 216
 — расширенный (РМХ) 212, 333, 370, 385
 электронного удара 290, 292
- Методы
 неимперические (*ab initio*) 206, 333
 полуэмпирические 101, 204, 234
 эмпирические 209
- Механизм замещения
 S_N1 478—479
 S_N2 478—479
- Многэлектронные атомы 174—177
- Многэлектронные системы 148
 квантовые числа 179, 181
 полный угловой момент 178
 с замкнутой электронной оболочкой 209, 210—213
 — незамкнутой электронной оболочкой 209
 симметрия 148—158
 спин 180
 спин-орбитальное взаимодействие 180
 разделение π - и σ -электронов 226—229
- Многэлектронные уровни, возбуждение 380—384
- Модель
 независимых электронов 99—107
 «объединенного атома» 199
 одноэлектронная 207
- Модель
 октаэдрического комплекса 277
 хартри-фоковская 205
 электростатическая 272—280
- Молекула
 воды 265—267
 метана 163, 304, 310
 метилениклопропена 247—252
 CO_2 408
 N_2 491
 O_2 198, 491
- Молярный коэффициент поглощения (погашения) 348
- Момент количества движения 61
- Моменты инерции 454—455
 молекул 372, 373
- Мультиплетность 279, 280
- Мультипольное разложение потенциала 276
- Мультипольные моменты 483
- Намагниченность 414
- Нафталин 268—269
 электронный спектр поглощения 398
- Нитрид бора 322
- Нормальные колебания 376
 силовые постоянные 457
 частоты 455, 457
- Нормальные координаты 377
- Нормировочный множитель 33
- 2-Окси-2-метилпентанон, спектр ЯМР 360
- Операции симметрии 110—113
 вращение 110, 115
 зеркальное отражение 110, 115
 инверсия 110, 115
 тождественное преобразование 110
- Оператор 16, 49—52
 антисимметризации 488
 Гамильтона (гамильтониан) 17, 53, 60
 — эффективный 224
 квадрата углового момента 62, 149
 кинетической энергии 16
 кулоновский 106
 Лапласа 17, 116, 193
 линейный 47, 49
 матричное представление 70
 «набла» 17
 обменный 106
 одноэлектронный 150, 168
 «повышения» 149
 полной энергии 59
 «понижения» 149
 потенциальной энергии 16
 собственные значения 51
 — функции 51, 123
 спинового момента 150
 тождественного преобразования 50
 унитарный 123
 Хартри — Фока 106, 109, 205
 эрмитов 50, 58
- Операторы перестановочные (коммутирующие) 50
- Орбитали
 атомные 39, 40, 76, 101, 162, 175
 — перекрывание 167—173
 гибридные 138—144, 163, 262, 305, 306
 локализованные 302—307
 молекулярные 76, 101, 108, 162, 167, 185, 303
 — в форме ЛКАО 172, 303
 — нормированные 186
 — пространственные 152

- Орбитали**
 — σ , π , δ 171
 правило непересечения 200
 слейтеровские 168
 симметризованные 138—147
 симметрия 201
Орбитальный запрет 447, 448
Органические радикалы, спектры ЭПР
 365, 366
Оргелла диаграмма 278
Осциллятор
 гармонический 18—19, 28, 31, 33
 линейный 483—486
Относительные константы равновесия
 430, 431, 459—461
Относительные скорости реакции 430, 431,
 459—461
- Паскаля**
 параметры 416, 416
 постоянные 417
Парациклофаны 335
Паули принцип 59, 69, 201, 207
Пентадиенильные системы 477
Перенос заряда 489
Переход
 адиабатический 292
 вертикальный 292, 388
 интеркомбинационный 391, 404
 $n \rightarrow \pi^*$ 384—386
 $\pi \rightarrow \pi^*$ 385, 386
 $0 \rightarrow 0$ 292, 388
**Переходные элементы, электронная кон-
 фигурация** 271—272
Переходный момент 346, 348, 350
 дипольный 347
Переходы
 безызлучательные 402, 403
 вибронные 387
 вращательные 373
 излучательные 402—405
 колебательные 375
 комбинационные 380
 синглет-синглетные ($S - S$) 383, 384, 390
 синглет-триплетные ($S - T$) 383, 384
Франка — Кондона 292, 388
 электронные 380—382
Периодическая система элементов 177
Пиридин, протонирование 463, 464
Поглощательная способность 348, 396
 397
 молярная 349
Подсистемы 486—490
Полиены 287, 288, 315
 линейные 244
 порядок связи 247
 расчет орбитальных энергий 244
 циклические 244, 246
 π -электронная энергия 247
Полином 33, 34
Лагерра 34, 205
Лежандра присоединенный 34, 34, 275
Эрмита 33, 34
Полоса переноса заряда (ПЗ) 386
Поляризуемость 255, 256, 378—380
Порядок связи 233, 309
Постоянная
 вращательная 373
 движения 59, 61, 199
 сверхтонкого расщепления (сверхтонко-
 го взаимодействия, СТВ) 368—371
 спин-спинового взаимодействия 361—363
 экранирования ядра 358
Потенциал
Бэкингема 213, 214
- Потенциал**
Гёпперт-Майер — Скаляра 220
 ионизации 213, 214, 286, 290
 кулоновский 46
Леннарда-Джонса 483
 одноэлектронный 108
 сферически-симметричный 46, 174
Правила отбора 387
 для спектров атомных 391
 — — КР 380
 — — ЭПР 366
 — переходов вращательных 373
 — — колебательных 375
Правило
 непересечения 469, 470
 постоянства симметрии 200
Предиссоциация 389
Приближение
 адиабатическое 88—93
Борна — Оппенгеймера 88—93, 235
Гёпперт-Майер — Склера 219
 изолированной молекулы 470, 474
Лёвдина — Оно 238
 локализации 474
Матаго — Нисимото 238
 нулевого дифференциального перекры-
 вания 237, 208, 235
 одноэлектронное 99—107, 167, 204
Паризера 237
Парра 238
Попла 238
 сильного поля 277, 279
 сильной связи 231, 235, 236, 242
 слабого поля 277, 279
 π -электронное 226—228, 235
Пропан, расчет молекулы 224
Протонирование 463—465
Протонный магнитный резонанс (ПМР)
 357
Процессы
 испускания (эмиссии) 341
 — индуцированного 350
 — спонтанного 350
 кинетические 430, 431
 поглощения (абсорбции) 341
 — индуцированного 350
 равновесные 431
- Расщепление орбиталей** 277
Реакции
 диспропорционирования 466, 467
 замещения 470, 474, 477—480
 каталитические 437
 кислотно-основные 462
 компропорционирования 466
 нуклеофильные 475
 радикальные 475
 циклообразования 314
 электрофильные 475
 электроциклические 315
 фотохимические 438
Реакционная серия 460
Реакционная способность 469, 471, 472
 индексы для сопряженных углеводоро-
 дов 475
Рекуррентные соотношения 197, 244—245
Родамин В 405
Румера теорема 306
Рэлеевское рассеяние 378, 379
- Самополяризуемость** 255, 473
Сверхтонкая структура 366
Свободная валентность 471, 472
Сила осциллятора 349, 350, 387

- Силы
 Силовые постоянные 375, 376
 дальнодействующие 482
 дисперсионные 482, 483—486
 индукционные 482
 кулоновские 482
- Системы
 биохимические 336—339
 гетероморфные 326, 327
 гомоморфные 326
 с замкнутой оболочкой 289
 — незамкнутой оболочкой 291
- Слейтера* правила 97, 189
- Скорость реакции 469
- Соединения
 алифатические 331, 333
 ароматические 226
 комплексные 270—282
 металлоорганические 336
 ненасыщенные 226, 229
 неорганические 321—331
 органические 331—336
 сопряжение 226, 229, 231, 234, 239
- Сольватационные эффекты 494
- Сопряженные углеводороды, электронные спектры 396, 397, 398, 401
- Спектральные области 345
- Спектральные переходы 136, 350
- Спектроскопический фактор расщепления 364
- Спектроскопия
 атомная 391
 инфракрасная (ИК) 377
 колебательная 373—377
 колебательно-вращательная 377
 комбинационного рассеяния (КР) 377—380
 радиочастотная 351
 фотоэлектронная 291, 292
- Спектрохимический ряд лигандов 395
- Спектры
 испускания 346—351
 колебательные 374
 комбинационного рассеяния 378, 379
 поглощения 346—351, 380—402
 чисто вращательные 372—373
 электронные 380—402
- Спин 65, 351
 операторы 65
 ядерный 355
- Спиновая плотность 371, 372
- Спиновый запрет 390, 391
- Спин-орбиталь 94, 98
- Спин-орбитальное взаимодействие 390, 391
 в комплексах 273, 274
- Спонтанное испускание 404
- Сродство к электрону 286, 287, 293
- Статистическая функция распределения 453—454, 456, 457
- Степень вырождения состояний 351
- Степень ионности связи 323
- Тафта* уравнение 434
- Твердые стекла 405
- Тейлора* ряд 253, 375
- Тензор поляризуемости 137
- Теория
 абсолютных скоростей реакций 432, 452, 453
 возмущений 471, 473
Гайтлера — Лондона 259
 кристаллического поля 269—274
 магнитного резонанса 355
 поля лигандов 269, 273, 280—282
- Теория
Рэля — Шрёдингера 80
 столкновений 452
 химической кинетики 430—432
 — связи 86, 204, 209
- Теплота
 атомизации 421, 422
 гидратации 429
 образования 421—424
- Термическое инициирование 436, 437, 447
- Термодинамические функции 456, 457, 459
- Тетраметилсилан 359
- Точечные группы симметрии 113, 120
Шёнфлиса обозначения 118
- Углеводороды
 альтернантные 234, 473, 475—477
 бензойные 232, 234
 насыщенные 225
 сопряженные 250, 287, 288
 $C_n H_m$ 225
- Угловой момент 61, 355
 вектор 61
 внутренний 351
 оператор 62
 полный 66
- Узловые плоскости 315 и сл.
- Уотсона — Крика* модель ДНК 337
- Уравнение
Гаммета 432, 435
 на собственные значения (характеристическое) 21, 51, 80
Рутана 109, 205
 секулярное (вековое) 78, 205
Хартри — Фока 103, 104, 204
Шрёдингера 17, 53, 74—84, 100, 285
 — жесткого ротатора 63
 — зависящее от времени 53
 — не зависящее от времени 13—17
 — одноэлектронное 100—101
 — приближенные решения 74—84
 — простейших систем 18—20, 32, 33
 эрмитово 31
 α, β - 435
- Уэланда* комплекс 486
- Фенол 237
 молекулярные диаграммы 405, 406
- Ферми* дырка 207
- Ферроцен 335
- Фёрстера*
 метод 410—411
 цикл 412
- Флуоресценция 402—405
 время жизни 404
 затухание 404
 квантовый выход 404—405
- Формальдегид 332—334
- Фосфоресценция 402—405
 время жизни 404
 квантовый выход 404—405
- Фотовосстановление 411
- Фотоокисление 411
- Фотосенсибилизация 449
- Фотохимия 405—413
- Франка — Кондона* принцип 387—388
- Фтористый водород
 полная энергия молекулы 207
 энергия диссоциации 207
- Фульвер 440, 442—444
- Функции
 линейно независимые 145
 ортогональные 95

- Функции**
 ортонормируемые 54, 55
 слейтеровские 189, 190
 спиновые 66, 152
- Функция**
 волновая 14, 17, 41, 52, 53, 94
 гамильтонова 14, 17
 гармоническая 34
 гауссова 206
 двухэлектронная 94—96
Лагерра 34
Лежандра 34
 локализованная 304—306
 одночастичная 99, 302, 803
 одноэлектронная 66
 парной корреляции 297
 присоединенная *Лежандра* 34
 пространственная 152
 радиальная 33, 39
 собственная (характеристическая) 21, 51
 угловая (сферическая гармоника) 33, 36, 41, 149
 π -электронная 94
Эрмита 34
- Характеристические частоты** 377
Хартри — Фока оператор 205
 матричные элементы 208
Химический сдвиг 358—359
Хлорид натрия 323
- Цвиттер-ионы** 440
Циклобутен 315, 316, 317
Циклопропенон 256—258
- Число заполнения** 306
Частота ларморовой прецессии 357
- Штарка эффект внутримолекулярный** 273
- Эйнштейна коэффициент** 350
Электромагнитное излучение 342—344, 347—348
 единицы измерения 343, 344
 частота 346
 энергия 48
Электронная конфигурация 155
Электронное распределение в молекулах 307—310
 анализ заселенностей по *Малликену* 308, 309
- Электронный (спиновый) парамагнитный резонанс (ЭПР, ЭСР)** 364—372
 спектры 365—370
 π -Электронные методы, параметризация 239
Электроотрицательность атома 240
Элементы симметрии 119
Энергетическая щель 357
Энергетические гиперповерхности 432, 457—459
Энергетические уровни 123
 вырождение 123
Энергия
 делокализации 286, 294, 424—426
 деформации 425
 дисперсионная 487, 491—494
 кинетическая 12
 — электронов 88
 — ядер 88
 корреляционная 207, 487
 локализации 294, 474—477
 межмолекулярных взаимодействий 486—491
 ортолокализации 295
 отталкивания 489
 паралокализации 295
 полная 12, 89, 285, 286
 потенциальная 12, 88
 резонанса 269, 286
 сольватации 430, 466, 494
 стабилизации в кристаллическом поле 426—429
 электронная 285
 π -электронная 469—473
Энтальпия 420
 испарения 493
 реакции 421
Этилен 163, 227, 402, 445—447
Эффект
 сольватационный 494
 тяжелого атома 390
- Яблонского диаграмма** 403
Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) 353—355
Ядерный магнетон 351, 355
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 357—364
 спектры 363—364
Ядерный g -фактор 355
Ян-теллеровское искажение 394

Содержание

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие авторов к русскому изданию	7
1. Предварительные замечания, предмет и цель данной книги	9
2. Краткие замечания о развитии теории химической связи	11
3. <u>Не зависящее от времени уравнение Шрёдингера</u>	13
3.1. Вывод уравнения	13
3.2. Формулировка уравнения Шрёдингера для простейших систем	18
3.2.1. Частица в одномерной потенциальной яме	18
3.2.2. Частица, совершающая простое гармоническое движение	18
3.2.3. Атом водорода	19
3.2.4. Молекулярный ион водорода H_2^+	20
3.3. Примеры решения уравнения Шрёдингера	20
3.3.1. Свободная частица	20
3.3.2. Частица в потенциальной яме	22
3.3.3. Гармонический осциллятор	28
3.3.4. Жесткий ротатор	34
3.3.5. Атом водорода	37
4. Математический аппарат и логическая структура квантовой механики	49
4.1. Линейные операторы и некоторые их свойства	49 ✓
4.2. Основопологающие постулаты квантовой механики	52
4.3. Следствия системы постулатов и некоторые замечания	54
4.4. Постоянные движения (энергия, угловой момент и спин). Принцип Паули	59
4.5. Матричное представление операторов и операции с матрицами	69
4.6. Приближенное решение уравнения Шрёдингера: вариационный метод и метод возмущений	74
Список литературы	84
5. Основные приближения в теории химической связи	86
5.1. Вступительные замечания	86
5.2. Пренебрежение неэлектростатическими взаимодействиями	87
5.3. Приближение Борна — Оппенгеймера и адиабатическое приближение	88
5.4. Метод конфигурационного взаимодействия	94
5.5. Модель независимых электронов (одноэлектронное приближение)	99
5.6. Метод молекулярных орбиталей в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО)	108
Список литературы	109
6. Симметрия в квантовой химии	110
6.1. Вступительные замечания	110
6.2. Преобразования симметрии гамильтониана	113
6.3. Важнейшие группы симметрии и их обозначения	118
6.4. Матричное представление групп симметрии	122

6.5. Правила отбора для матричных элементов	134
6.6. Симметризованные и гибридные орбитали	138
6.7. Спиновая и пространственная симметрия многоэлектронных систем	148
6.8. Расчеты симметричных систем по методу возмущений	159
Список литературы	160
7. Атомные орбитали (АО) и молекулярные орбитали (МО)	162
7.1. Значение водородоподобных орбиталей: атомные орбитали	162
7.2. Гибридизация	163
7.3. Молекулярные орбитали	167
Список литературы	173
8. Многоэлектронные атомы	174
8.1. Одноэлектронное приближение для атома и периодическая система элементов	174
8.2. Полный угловой момент электронов в атоме	178
Список литературы	182
9. Двухатомные молекулы	183
9.1. Предварительные замечания: молекулярный ион H_2^+	183
9.2. Молекула H_2	187
9.3. Расчет молекулярных интегралов	192
9.4. Двухатомные молекулы и корреляционные диаграммы	198
Список литературы	203
10. Вычислительные методы в теории химической связи	204
10.1. Предварительные замечания	204
10.2. Методы МО ЛКАО, учитывающие валентные электроны	216
10.2.1. Методы, учитывающие отталкивание между электронами в явном виде	216
10.2.2. Методы, использующие эффективный гамильтониан	224
10.3. π -Электронная теория	226
10.3.1. Проблема разделения π - и σ -электронов	226
10.3.2. Метод ССП Попла для π -электронных систем	229
10.3.3. Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия Паризера — Парра	232
10.3.4. Обзор полуэмпирических π -электронных методов	234
10.3.5. Простейший π -электронный вариант метода МО	241
10.3.6. Метод возмущений на основе простого метода МО	252
10.4. Метод СЭ — МО	258
10.5. Метод валентных схем (метод ВС)	258
10.6. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов	269
10.6.1. Предварительные замечания	269
10.6.2. Электростатическая модель (кристаллическое поле)	272
10.6.3. Теория поля лигандов	280
Список литературы	282
11. Использование решений уравнения Шрёдингера	285
11.1. Величины, связанные с энергией молекулярной системы: полная электронная энергия, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергии возбуждения	285
11.2. Величины, получаемые из волновой функции	295
11.2.1. Предварительные замечания	295
11.2.2. Матрица плотности	296
11.2.3. Локализованные орбитали	302

11.2.4. Электронное распределение в молекулах	307
11.2.5. Дипольный момент	310
11.2.6. Узловые плоскости молекулярных орбиталей: правила Вудворда — Гоффмана	314
Список литературы	319
12. Примеры изучения многоатомных молекул	321
12.1. Предварительные замечания	321
12.2. Неорганические соединения	321
12.3. Органические соединения	321
12.4. Примеры исследованных биохимических систем	336
Список литературы	339
13. Молекулярная спектроскопия	341
13.1. Феноменологическое описание	341
13.1.1. Предварительные замечания	341
13.1.2. Единицы измерения и спектральные области	342
13.1.3. Спектры поглощения и испускания, заселенность возбу- жденных состояний	346
13.2. Возбуждение в пределах одного электронного уровня	351
13.2.1. Предварительные замечания о спектроскопии в радиоча- стотной области	351
13.2.2. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)	353
13.2.3. Элементарная теория магнитного резонанса	355
13.2.4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	357
13.2.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	364
13.2.6. Чисто вращательные спектры	372
13.2.7. Колебательная спектроскопия	373
13.2.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (спек- троскопия КР)	377
13.3. Возбуждение многоэлектронных уровней	380
13.3.1. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой об- ластях	380
13.3.2. Люминесцентные явления (флуоресценция, фосфоресценция)	402
13.3.3. Фотохимия	405
Список литературы	413
14. Магнитные свойства молекул	414
Список литературы	420
15. Термохимические свойства и устойчивость молекул	421
15.1. Теплоты образования и атомизации	421
15.2. Энергия делокализации сопряженных соединений	424
15.3. Стабилизация координационных соединений	426
Список литературы	429
16. Химическая кинетика	430
16.1. Предварительные замечания	430
16.2. Эмпирический подход	432
16.3. Теоретический подход	436
16.3.1. Качественное рассмотрение	436
16.3.2. Количественное рассмотрение. Вычисление абсолютных констант равновесия и скорости реакций	451
16.4. Вычисление относительных констант равновесия и скорости реак- ций	459
16.5. Компромиссный подход: квазиклассическое рассмотрение	461

16.5.1. Реакции сопряженных соединений	461
16.5.2. Реакции замещения в комплексах переходных элементов	477
Список литературы	480
17. Слабые взаимодействия	482
17.1. Предварительные замечания	482
17.2. Вандерваальсово взаимодействие и пара линейных осцилляторов	483
17.3. Разные способы вычисления энергии межмолекулярного взаимодействия	486
17.4. Проявление слабых взаимодействий в физико-химических явлениях	491
Список литературы	494
Предметный указатель	495

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

Р. Заградник, Р. Полак

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Редактор Т. Румянцева Художник А. Захаров
Художественный редактор Г. Шотина Технический редактор Г. Алюлина
Корректор В. Постнова

ИБ 1121

Сдано в набор 26.05.78. Подписано к печати 09.01.79. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Латинская гарнитура. Высокая печать. Объем 15,75 бум. л., 31,50 печ. л. Уч.-изд л. 29,27. Изд. № 3/9398. Тираж 8000 экз. Заказ № 1246. Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Мир»
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29.