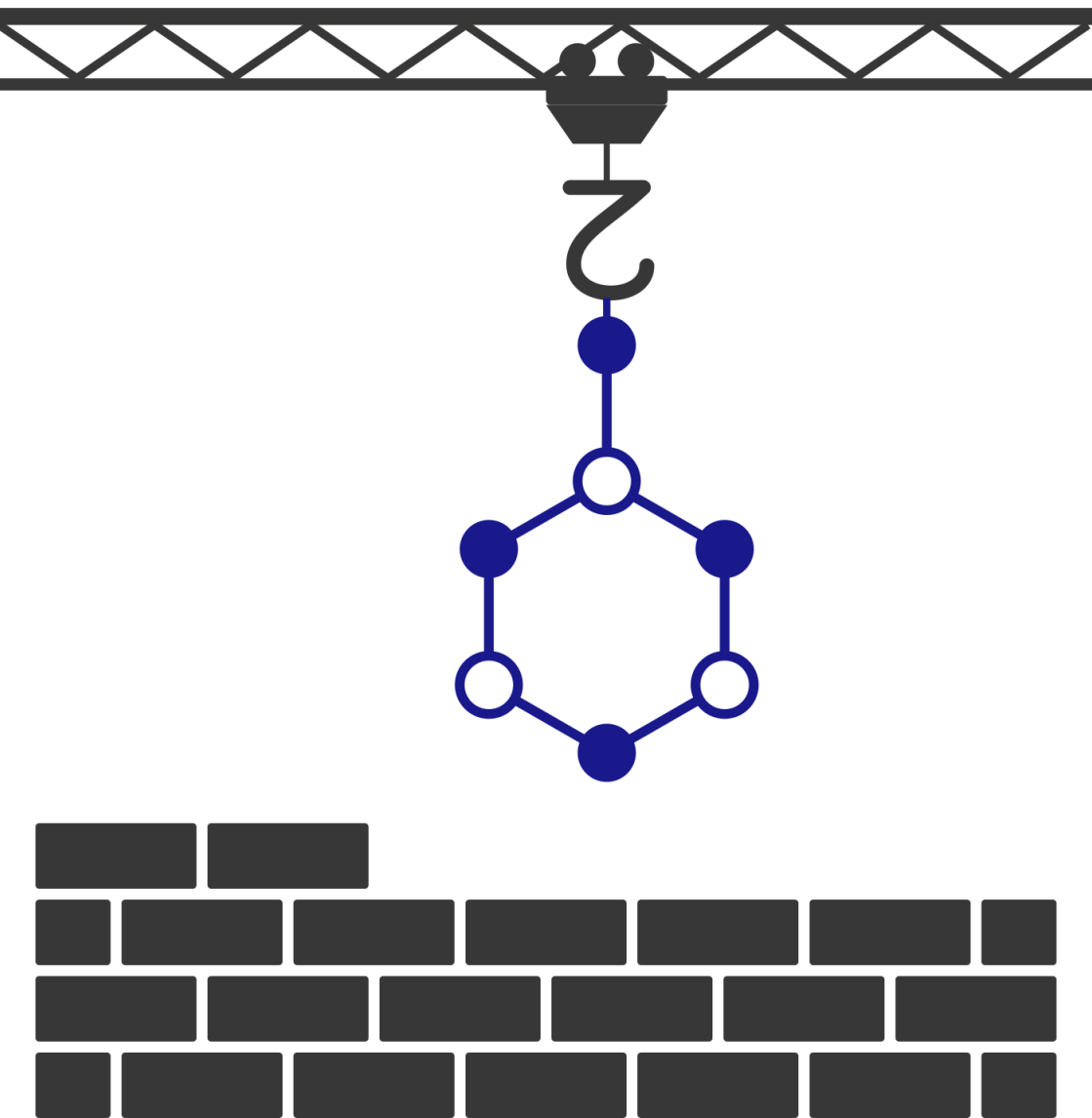


Курс лекций по строению вещества

Часть 1. Строение атомов и молекул



НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА

Часть 1. Строение атомов и молекул

Мельников А. Р.

Предисловие

Настоящее пособие представляет собой конспект лекций к годовому курсу «Строение вещества», преподаваемому на химическом отделении факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Курс разбит на два блока, соответствующих осеннему и весеннему семестру. Первый блок содержит пятнадцать лекций, посвящённых строению атомов и молекул: от оператора углового момента и атома водорода до метода Хюккеля и теории возмущений в применении к π -сопряжённым системам. Изложение следует программе курса и опирается на учебные пособия кафедры физической химии, приведённые в конце книги. Задачи к курсу собраны в отдельном сборнике. Нумерация разделов своя в каждой лекции, нумерация рисунков — сквозная внутри лекции: «рис. 7.2» означает второй рисунок седьмой лекции. При чтении пособия в электронном виде названия лекций и разделов в оглавлении, а также ссылки на рисунки в тексте являются гиперссылками.

О возможных ошибках в изложении, опечатках в формулах или в справочных данных просьба сообщать по электронной почте: anatoly.melnikov@tomo.nsc.ru

Содержание

Лекция 1. Угловой момент. Атом водорода. Спин	1
1. Оператор углового момента	1
2. Атом водорода	3
3. Сложение моментов	6
4. Спин	8
5. Теория возмущений	9
Лекция 2. Атом гелия. Принцип Паули. Спин-орбитальное взаимодействие ...	11
1. Атом гелия	11
2. Принцип Паули. Тожественность частиц	15
3. Спин-орбитальное взаимодействие	16
Лекция 3. Термы атомов. LS-связь. Правила Гунда	19
1. Термы атомов	19
2. Классификация термов в пределе Рассел—Саундерса (атомы до Fe)	20
3. Правила Гунда	25
4. Немного о волновых функциях термов в пределе LS-связи	25
Лекция 4. j-j-связь. Метод Хартри—Фока. Приближённые орбитали	28
1. Классификация термов в пределе j-j-связи (атомы после ~Fe)	28
2. Метод Хартри—Фока	31
3. Приближённые аналитические функции атомных орбиталей	34
Лекция 5. Правила отбора. Полный магнитный момент. Эффект Зеемана	35
1. Правила отбора для водородоподобного атома	35
2. Правила отбора для многоэлектронного атома	37
3. Полный магнитный момент атома	38
4. Многоэлектронный атом в магнитном поле	39
Лекция 6. Эффект Пашена—Бака. Эффект Штарка. Правила Вигнера—Витмера	41
1. Многоэлектронный атом в магнитном поле	41
2. Многоэлектронный атом в электрическом поле	43
3. Термы двухатомной молекулы	45
4. Соответствие между термами атомов и термами образуемых ими молекул ...	46
Лекция 7. Приближение Борна—Оппенгеймера. Метод МО ЛКАО. Методы Рэля—Ритца и Хюккеля	50
1. Приближение Борна—Оппенгеймера	50
2. Теория молекулярных орбиталей	52
3. Метод Рэля—Ритца	53
4. Молекула водорода. Метод Хюккеля	54
Лекция 8. Молекулы водорода, кислорода и азота в теории МО ЛКАО	57

1. Описание двухатомных молекул на языке теории МО ЛКАО	57
2. Молекула водорода и её молекулярные термы	58
3. Молекула кислорода и её молекулярные термы	60
4. Молекула азота и далее. Инверсия уровней	63
5. Правила отбора в двухатомных молекулах	64
Лекция 9. Теория групп для химиков	65
1. Симметрия молекулярных систем. Операции симметрии	65
2. Точечные группы симметрии	66
3. Таблицы характеров точечных групп симметрии	68
4. Демонстрация матриц, соответствующих неприводимым представлениям	69
5. Симметризованные комбинации атомных орбиталей	72
6. Прямое произведение неприводимых представлений	73
7. Правила отбора. Оценка интегралов по теории групп	75
8. Симметрическая и антисимметрическая часть прямого произведения	76
Лекция 10. Описание π-сопряжённых систем методом Хюккеля. Молекула воды в теории групп	77
1. Описание π -сопряжённых систем с помощью метода Хюккеля	77
2. Простейшие примеры на языке метода Хюккеля	78
3. Описание электронного строения молекулы воды на языке теории групп	85
Лекция 11. Альтернантные системы. Аллильный радикал	88
1. Специальные хюккелевские системы. Альтернантные системы	88
2. Аллильный радикал	94
Лекция 12. Циклические и линейные хюккелевские системы	96
1. Специальные хюккелевские системы. Циклические системы	96
2. Графическое представление решений для циклических систем	99
3. Линейные системы	101
4. Электронная проводимость сопряжённых полиенов	102
5. Нормировка общих решений для циклических систем	103
Лекция 13. Теория возмущений в методе Хюккеля	106
1. Введение гетероатома в π -систему	106
2. Введение индуктивных заместителей в π -систему	107
3. «Межмолекулярные» возмущения	109
4. Более детальный пример расчёта электронного строения по теории возмущений	112

Лекция 14. Направление замещения и второй порядок теории возмущений .	115
1. Направление преимущественного замещения в реакциях $S_{N,Ar}$ и $S_{E,Ar}$	115
2. Направление преимущественного замещения. Конкретный пример	116
3. Присоединение радикала к π -системе. Индекс локализации	119
4. Поправки к полной электронной энергии с учётом второго порядка	120
5. Мезомерные заместители	121
Лекция 15. Непересечение состояний и метод Томаса-Ферми	126
1. Непересечение состояний с одинаковой симметрией	126
2. Ридберговские атомы	127
3. Введение в теорию функционала плотности. Метод Томаса-Ферми	128
4. Метод Томаса-Ферми-Дирака	132
Список литературы	133

Лекция 1. Угловой момент. Атом водорода. Спин

1. Оператор углового момента

А. Классическая механика

В классической механике момент импульса тела, движущегося с импульсом $\vec{p}$ в некоторой точке, задаваемой $\vec{r}$, определяется векторным произведением $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ (рис. 1.1).

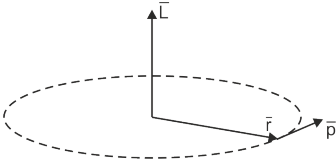


Рис. 1.1. Момент импульса $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ как аксиальный вектор, перпендикулярный плоскости движения.

Момент импульса можно разложить на три компоненты L_x, L_y, L_z в некоторой прямоугольной декартовой системе координат:

$$\vec{L} = L_x \vec{i} + L_y \vec{j} + L_z \vec{k},$$

компоненты можно выразить через компоненты $\vec{r}$ и $\vec{p}$, используя определение векторного произведения:

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \underbrace{(yp_z - zp_y)}_{L_x} \vec{i} + \underbrace{(zp_x - xp_z)}_{L_y} \vec{j} + \underbrace{(xp_y - yp_x)}_{L_z} \vec{k}$$

Классическое абсолютное значение $|\vec{L}|$ определяется стандартным выражением из суммы квадратов его компонент:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

Абсолютное значение $|\vec{L}|$ не имеет никаких ограничений на величину в классической механике. Аналогично нет никаких ограничений и на компоненты L_x, L_y, L_z , кроме очевидных вида:

$$|L_q| \leq |\vec{L}|.$$

Б. Квантовая механика

Основы квантовой механики изложены в [1, р. 24 и далее]. В квантовой механике компоненты векторов $\vec{r}$ и $\vec{p}$ являются операторами, образуя набор операторов L^2, L_x, L_y, L_z :

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right);$$

$$L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Для операторов L_x, L_y, L_z справедливы циклические коммутационные соотношения:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z; \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x; \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y.$$

Также очень важными для теории орбитального момента являются коммутационные соотношения с оператором L^2 :

$$[L^2, L_q] = 0,$$

где $q = x, y, z$.

Таким образом, абсолютное значение L^2 можно измерить одновременно с одной из трёх его проекций L_q , что отражено в использовании соответствующих представлений, например, в виде базиса $|L^2, L_z\rangle$.

В. Операторы повышения и понижения

Полезно ввести линейные комбинации операторов проекций момента импульса, так называемые лестничные операторы:

$$\begin{cases} L_+ = L_x + iL_y \\ L_- = L_x - iL_y \end{cases} \quad \begin{cases} L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-) \\ L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \end{cases}.$$

Для них можно легко получить аналогичные коммутационные соотношения, используя пункт Б.

Г. Собственные числа и собственные вектора

В курсе квантовой механики на основании эрмитовости операторов момента импульса и коммутационных соотношений было показано, что на собственные числа операторов $L^2, L_x, L_y, L_z, L_+, L_-$ накладываются ограничения и они не могут принимать произвольные значения. В произвольном базисе $|L^2, L_z\rangle$ в единицах $\hbar$:

$$L^2|LM_L\rangle = L(L+1)|LM_L\rangle, \quad L = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$$

$$L_z|LM_L\rangle = M_L|LM_L\rangle, \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

$$L_+|LM_L\rangle = \sqrt{(L-M_L)(L+M_L+1)}|L, M_L+1\rangle$$

$$L_-|LM_L\rangle = \sqrt{(L+M_L)(L-M_L+1)}|L, M_L-1\rangle$$

Важным является то, что без использования периодических граничных условий значения L не ограничены целыми числами. То есть L может принимать полуцелые значения, но они не обязательно соответствуют конкретной физической системе — например, в атоме водорода $L = 0, 1, 2, \dots$. Если периодические граничные усло-

вия неприменимы, как, например, для собственного момента импульса электрона (спин), полуцелые значения корректны. Для спина вместо обозначения $|LM_L\rangle$ обычно используют $|SM_S\rangle$. В общем случае можно использовать $|JM_J\rangle$.

Собственными векторами операторов L^2, L_z в базисе $|L^2, L_z\rangle$ являются сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Они имеют следующий общий вид:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \sim \sin^{|m|} \theta P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi); \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 0 \leq \theta \leq \pi.$$

где $P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta)$ — полином определённой чётности.

Посмотрим, как ведут себя функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ по отношению к операции инверсии относительно некоторого центра инверсии I . Легко показать, что операция инверсии соответствует в сферической системе координат преобразованию:

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r; \quad \theta \rightarrow \pi - \theta; \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi, \quad \text{тогда} \\ \exp(im(\pi + \varphi)) &\rightarrow \underbrace{(-1)^{|m|}}_{|m|, \text{ т.к. косинус чётный}} \exp(im\varphi), \\ \sin(\pi - \theta) &= \sin \theta; \quad \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta, \\ P^{l-|m|}(\cos(\pi - \theta)) &= (-1)^{l-|m|} P^{l-|m|}(\cos \theta), \quad \text{итога} \\ IY_{lm}(\theta, \varphi) &= (-1)^{|m|} (-1)^{l-|m|} Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

то есть сферические гармоники обладают определённой чётностью по отношению к операции инверсии I .

2. Атом водорода

А. Гамильтониан водородоподобного атома

Коротко вспомним решение для простейшей системы, имеющей отношение к молекулам, — атома водорода и водородоподобных атомов. Гамильтониан данной системы, пренебрегая релятивистскими эффектами, имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N,$$

где

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

m_e — масса электрона, m_N — масса ядра, $(-e)$ — заряд электрона.

Используя теорему Кёнига, см. [1, р. 95], движение электрона и ядра описывают как движение центра масс и относительное движение:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\text{цм}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta,$$

где $m = m_e + m_N$ — масса центра масс, $1/\mu = 1/m_e + 1/m_N$ — приведённая масса.

Задача разбивается на движение центра масс как целого (трансляционное движение) и относительное движение, то есть

$$E_{\Sigma} = E_{\text{цм}} + E.$$

Движение атома как целого нас особо не интересует, поэтому итоговый гамильтониан:

$$H_{\text{НЛ}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}.$$

В курсе квантовой механики этот гамильтониан вам решили, см. также [1, р. 95]. Решение имеет вид:

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ n &= 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, \dots, n-1; \quad m = -l, -l+1, \dots, l; \\ R_{nl}(r) &= A_{nl} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \underbrace{P_l^{n-1}(Zr/a_0)}_{\text{полиномы Лагерра}} \exp(-Zr/na_0); \\ a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2},\end{aligned}$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальная часть, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники, a_0 — радиус Бора (для водорода 0,529 Å).

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2\hbar^2}{2a_0^2\mu} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots; \quad \text{Кратность вырождения} = n^2.$$

Вырождение по l в водородоподобном атоме не снимается, что является примером случайного совпадения энергий [1, р. 94].

Б. Атомные орбитали. Визуализация сферических гармоник

Одноэлектронные волновые функции в атоме называются атомными орбиталями. Для облегчения визуализации обычно вводится базис вещественных линейных комбинаций сферических гармоник, который будет соответствовать s -, p -, d -, f - и т.д. орбиталям. Одним из способов визуализации атомных орбиталей является построение контурной диаграммы. В них приводят поверхности одинаковой вероятности найти электрон в некоторой области пространства — обычно одну поверхность, соответствующую вероятности 90%. Знак волновой функции самой по себе обозначают цветом или знаками $+/ -$. На рисунке 1.2 приведён вид некоторых атомных орбиталей.

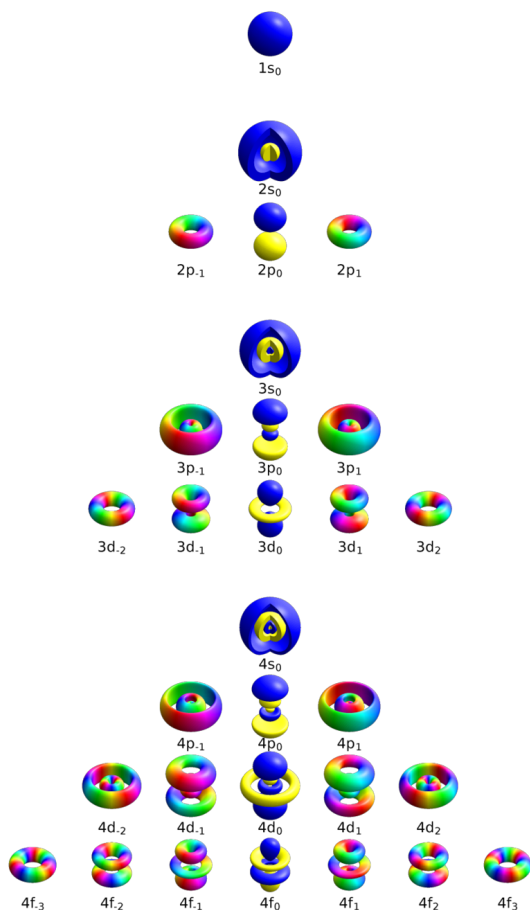


Рис. 1.2. Контурные диаграммы атомных орбиталей до $n = 3$. Сплошные поверхности отвечают порогу 90% вероятности обнаружить электрон внутри них; цветом показана комплексная фаза.

При обсуждении мы будем в основном использовать не полные атомные орбитали, а только вещественные комбинации угловых функций, то есть сферических гармоник. В них не учитывается радиальная часть волновой функции, в которой есть узел. Тем не менее зачастую вещественные комбинации сферических гармоник используются для обсуждения грубых закономерностей распределения электронной плотности. Контурные диаграммы — поверхности постоянного значения, измеряемого расстоянием от начала координат, — вещественных комбинаций сферических гармоник приведены на рисунке 1.3. Ниже также приведены вещественные комбинации сферических гармоник до $l = 2$.

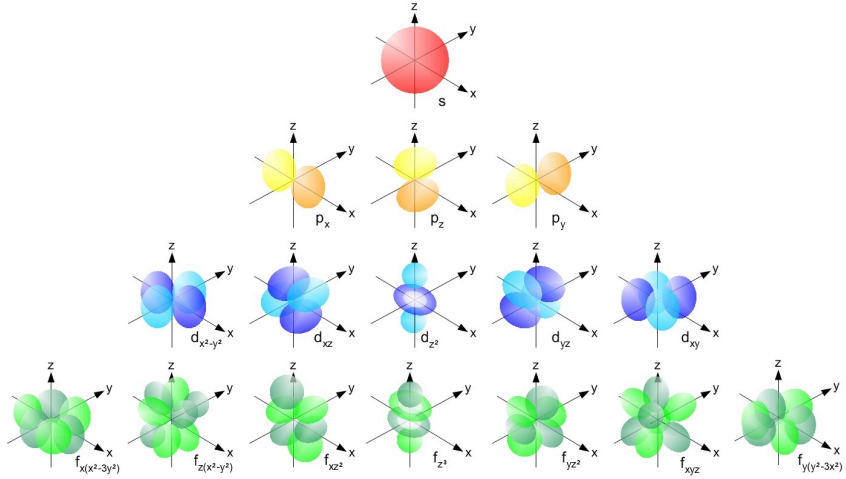


Рис. 1.3. Контурные диаграммы вещественных комбинаций сферических гармоник до $l = 2$, изображённые как поверхности постоянного значения; цветом показаны знаки функций.

$$s = Y_{00}$$

$$p_y = i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,-1} + Y_{1,1}); \quad p_x = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,-1} - Y_{1,1}); \quad p_z = Y_{1,0}$$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-2} + Y_{2,2}); \quad d_{xy} = i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-2} - Y_{2,2}); \quad d_{z^2} = Y_{2,0};$$

$$d_{yz} = i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-1} + Y_{2,1}); \quad d_{xz} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-1} - Y_{2,1})$$

3. Сложение моментов

Часто мы будем рассматривать системы, в которых больше, чем один момент импульса. Например, $\vec{l}$ и $\vec{s}$ в атоме водорода или любом другом атоме. Подробно процедуру сложения моментов вы рассматривали в курсе квантовой механики. Есть два возможных базиса для описания таких систем: (1) мультипликативный базис и (2) базис полного момента. Оба базиса описывают одну и ту же систему. В зависимости от ситуации удобно пользоваться то одним, то другим.

Мультипликативный (перемножение):

$$|s_1 m_{s_1}\rangle |s_2 m_{s_2}\rangle \rightarrow |m_{s_1} m_{s_2}\rangle.$$

Базис полного момента:

$$|11\rangle \quad |10\rangle \quad |1,-1\rangle \quad |00\rangle.$$

$$|SM_S; S_1 S_2\rangle \rightarrow |SM_S\rangle,$$

где S — полный спин, $S = S_1 \oplus S_2$.

Переход из базиса в базис осуществляется по известной вам процедуре (рис. 1.4). Например,

$$S_1 = S_2 = \frac{1}{2}; \quad S = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = 1, 0.$$

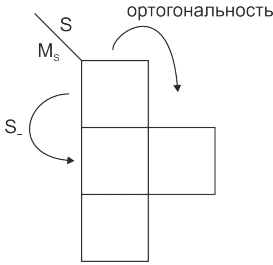


Рис. 1.4. Построение базиса полного момента: оператор S_- понижает проекцию M_S внутри триплета, а синглет $|00\rangle$ находится из условия ортогональности.

Проекция M_S пробегает значения от суммы до разности через 1:

$$|11\rangle = \alpha\alpha;$$

$$|10\rangle = S_-|11\rangle = (S_{1-} + S_{2-})|\alpha\alpha\rangle = (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2};$$

$$|1, -1\rangle = \beta\beta.$$

Последнее состояние получается изменением знаков всех проекций.

Суммарное количество состояний в разных базисах одинаковое (мультипликативный; полного момента):

$$\underbrace{2 \times 2}_{\text{перемножаются}} = 4 = \underbrace{3 + 1}_{\text{складываются}}$$

Далее, используя равенство проекции на выделенную ось в обоих базисах:

$$|00\rangle = a|\alpha\beta\rangle + b|\beta\alpha\rangle \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2}.$$

Чтобы найти a и b , используем ортогональность и нормировку:

$$\begin{cases} \langle 00 | 00 \rangle = 1 \\ \langle 00 | 10 \rangle = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} a^2 + b^2 = 1 \\ a/\sqrt{2} + b/\sqrt{2} = 0 \end{cases} \Rightarrow a = -b = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Итого:

$$|00\rangle = (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2}.$$

Обычно вместо решения системы уравнений расчёт по ортогональности проводят в уме.

Используя процедуру сложения моментов, можно получить связь операторов в двух базисах.

А. Два момента

$$S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2(\vec{S}_1, \vec{S}_2).$$

Скалярное произведение обычно переписывают с использованием операторов повышения/понижения:

$$(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \underbrace{S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}}_{\text{по определению}} = \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z}.$$

Аналогично можно записать и другие операторы:

$$S_+ = S_{1+} + S_{2+}; \quad S_z = S_{1z} + S_{2z}, \quad \text{и т.д.}$$

Б. N моментов

Аналогично предыдущему пункту:

$$\begin{aligned} S^2 &= \left[\sum_i \vec{S}_i \right]^2 = \sum_i S_i^2 + \underbrace{\sum_i \sum_{j \neq i} (\vec{S}_i, \vec{S}_j)}_{\text{без 2, т.к. повторы при } j > i} = \\ &= \sum_i S_i^2 + \sum_i \sum_j S_{iz}S_{jz} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (S_{i+}S_{j-} + S_{i-}S_{j+}); \\ S_z &= \sum_i S_{zi}, \quad \text{и т.д.} \end{aligned}$$

Эти равенства не являются матричными. Матрицы в базисе полного момента будут строиться более хитрым способом с использованием тензорного произведения матриц.

Если в системе больше, чем 2 момента, то их необходимо складывать последовательно, начиная с любых двух и далее добавля остальные:

$$\begin{aligned} S_1 = S_2 = S_3 &= \frac{1}{2}; \\ S' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 &= \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = 1, 0; \\ S = \vec{1} + \vec{S}_3; \quad \vec{0} + \vec{S}_3; \quad S &= \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

4. Спин

Спин — это собственный угловой момент элементарных частиц. Впервые его обнаружили Штерн и Герлах в экспериментах с пучками атомов. Предположение о наличии собственного момента импульса у электрона выдвинули чуть ранее Уленбек и Гаудсмит. Периодические граничные условия к спину неприменимы, поэтому он может принимать полуцелые значения. У спина нет «классического» координатного представления, он не имеет классического аналога и в квантовой механике задаётся коммутационными соотношениями.

У электрона спин равен $s = \frac{1}{2}$ в единицах $\hbar$. Типичный базис:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Набор операторов аналогичен моменту импульса:

а) Оператор S^2 :

$$S^2|sm_s\rangle = s(s+1)|sm_s\rangle \quad s = \frac{1}{2} : S^2 = \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}; \quad s : S^2 = s(s+1)\hat{E}.$$

б) Оператор S_z :

$$S_z|sm_s\rangle = m_s|sm_s\rangle \quad s = \frac{1}{2} : S_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad s : S_z = \begin{pmatrix} s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s-1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s \end{pmatrix}.$$

в) Лестничные операторы:

$$S_+|sm_s\rangle = \sqrt{(s-m_s)(s+m_s+1)}|s, m_s+1\rangle$$

$$S_-|sm_s\rangle = \sqrt{(s+m_s)(s-m_s+1)}|s, m_s-1\rangle.$$

$$s = \frac{1}{2} : S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Последние две матрицы следуют из определения S_x и S_y через лестничные операторы. Для произвольного s матрицы операторов можно получить, расставляя матричные элементы в виде корней над (S_+) или под (S_-) диагональю.

5. Теория возмущений

Для описания многоэлектронных атомов и молекул часто используют различные способы поиска приближённых решений. Одним из вариантов является теория возмущений. Приведём основные формулы, которые вы изучили в курсе квантовой механики.

а) Невырожденная теория возмущений.

Первый порядок:

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle,$$

при этом волновая функция ψ_n не меняется. Второй порядок:

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \psi_i | V | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_i}; \quad \psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_i | V | \psi_n \rangle}{E_n - E_i} \psi_i^{(0)}.$$

Очень часто будет сразу известен матричный элемент возмущения вместо самого оператора возмущения. Например:

$$\langle \psi_i | V | \psi_n \rangle = \xi \beta.$$

б) Вырожденная теория возмущений.

Строится матрица возмущения. Её собственные числа — это поправки к энергии, а собственные вектора — правильные волновые функции. Математически это записывают так:

$$|V_{ij} - E\delta_{ij}| = 0,$$

где E — искомые поправки к энергии, $V_{ij} = \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle$. Для каждой найденной поправки E_i можно найти собственный вектор:

$$(V_{ij} - E\delta_{ij})(C_{ij}) = 0,$$

что даёт

$$\psi'_i = \sum_j C_{ij} \psi_j.$$

Лекция 2. Атом гелия. Принцип Паули.

Спин-орбитальное взаимодействие

1. Атом гелия

Рассмотрение многоэлектронных атомов начинаем с атома гелия, который является простейшей системой, состоящей из трёх тел, а именно 2 электронов и 1 ядра (рис. 2.1). Электронный гамильтониан при условии, что $M_N \gg m_e$, имеет вид ($Z = 2$):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}.$$

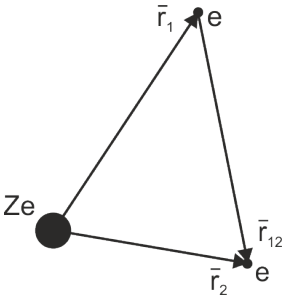


Рис. 2.1. Координаты в атоме гелия: ядро с зарядом Ze и два электрона в точках $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$; $\vec{r}_{12}$ — расстояние между электронами.

Обозначим $j_0 = e^2/4\pi\epsilon_0$ — постоянную, возникающую везде при обсуждении атомной и молекулярной структуры. Тогда гамильтониан записывается как:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{j_0}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{j_0}{r_2} + \frac{j_0}{r_{12}}.$$

Кроме того, очень часто используют так называемые атомные единицы, выражая энергию в единицах Хартри, а расстояние в единицах a_0 :

$$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{j_0}{a_0}; \quad r' = r/a_0; \quad \epsilon = E/E_h; \quad 1 \text{ Ha} = 27,2 \text{ эВ}; \quad 1 \text{ эВ} = 96,4 \text{ кДж/моль}$$

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_{1'}}_{\sim \text{водород}} - \underbrace{\frac{2}{r_{1'}} - \frac{1}{2}\Delta_{2'} - \frac{2}{r_{2'}}}_{\sim \text{водород}} + \frac{1}{r_{(12)'}} = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{(12)'}}$$

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Аналитического решения для наборов собственных чисел и собственных функций для такого гамильтониана не существует. Необходимо использовать приближения.

А. Теория возмущений

Простейший вариант — считать межэлектронное отталкивание за возмущение. Проблема в том, что оно сравнимо по величине с другими слагаемыми гамильтониана, поэтому решение не будет очень точным.

В этом случае гамильтониан в отсутствие возмущения является суммой двух независимых слагаемых. Тогда его энергии являются суммой энергий атомов водорода, а волновые функции являются произведением функций атомов водорода:

$$H^{(0)} = H_1 + H_2, \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{j_0}{r_i}$$

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = -\frac{2j_0}{a_0} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{или} \quad -\frac{Z^2}{2} \frac{j_0}{a_0} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Второе выражение записано для произвольного Z .

Представление волновых функций в виде произведения одноэлектронных волновых функций называется орбитальным приближением. Оно описывает картину атома, в котором каждый электрон занимает определённую орбиталь.

Считаем поправку от межэлектронного отталкивания j_0/r_{12} . В первом порядке теории возмущений, если рассматриваемый уровень невырожден:

$$E^{(1)} = \left\langle n_1 l_1 m_1; n_2 l_2 m_2 \mid \frac{j_0}{r_{12}} \mid n_1 l_1 m_1; n_2 l_2 m_2 \right\rangle = J.$$

Такой интеграл называется кулоновским:

$$J = j_0 \int \int |\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) |\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Множитель $|\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)|^2 d\tau_1$ описывает вероятность найти электрон в элементе объёма $d\tau_1$. Если его умножить на $(-e)$, то получится заряд этого объёма. Аналогично для $-e|\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2$. Таким образом, подынтегральное выражение является кулоновским взаимодействием двух этих зарядов.

Посчитаем поправку к основному состоянию:

$$E^{(1)} = \left\langle 100; 100 \mid \frac{j_0}{r_{12}} \mid 100; 100 \right\rangle \quad (1)$$

Раскрываем оператор возмущения по теореме косинусов, а затем применяем разложение Лапласа:

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \frac{j_0}{r_{12}} = \frac{j_0}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma}} = \\ &= j_0 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \underbrace{\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}}_{> \sqrt{<}_{из} r_1, r_2} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \end{aligned}$$

см. также addition theorem of spherical harmonics.

Интегрируем (1):

1) В угловой части из суммы выживает только одно слагаемое, отличное от нуля лишь при $l = m = 0$, т.к. набор сферических гармоник ортогонален и нормирован, т.е.

$$\begin{aligned} & \sum_l \sum_m \langle Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) | Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) | Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) \rangle \langle Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) | Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) | Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) \rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{4\pi}. \end{aligned}$$

2) Радиальная часть сложнее. Нас ждёт следующий интеграл:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty R_{10}^2(r_1) R_{10}^2(r_2) V(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \\ & R_{10}(r_i) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr_i/a_0). \end{aligned}$$

Разделим переменные. Пусть во внешнем интеграле везде будет r_1 (рис. 2.2), тогда

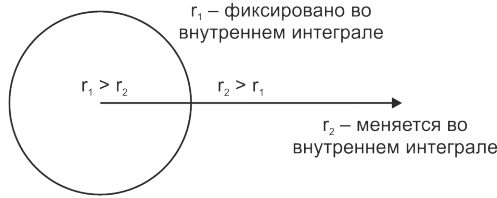


Рис. 2.2. Разбиение внутреннего интеграла по r_2 при фиксированном r_1 : область $r_2 < r_1$ (внутри сферы радиуса r_1) и область $r_2 > r_1$ (снаружи).

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{4\pi}{4\pi} 16 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 j_0 \times \\ & \times \left[\int_0^\infty \exp\left(\frac{-2Zr_1}{a_0}\right) r_1^2 dr_1 \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \exp\left(\frac{-2Zr_2}{a_0}\right) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \exp\left(\frac{-2Zr_2}{a_0}\right) r_2 dr_2 \right\} \right] = \\ &= \frac{5}{8} Z \frac{j_0}{a_0}. \end{aligned}$$

Более подробно см. [1, p. 223]. Для гелия $Z = 2$, тогда энергия основного состояния:

$$E_0 = -4 \frac{j_0}{a_0} + \frac{5}{4} \frac{j_0}{a_0} = -\frac{11}{4} \frac{j_0}{a_0} = -2,75 j_0/a_0.$$

Эта величина равна $-2,75$ На, в то время как экспериментальное значение, равное сумме первого и второго потенциала ионизации, равно $-2,90$ На. Совпадение не очень хорошее. Причина уже обсуждалась — возмущение сравнимо с другими слагаемыми в гамильтониане.

Б. Вариационный метод

Вариационный метод является другим популярным методом приближённого поиска энергий и волновых функций. Он основан на вариационном принципе, который гласит, что любая пробная (неточная) волновая функция может быть представлена в виде линейной комбинации истинных (но неизвестных) собственных функций гамильтониана, и такая функция всегда имеет энергию больше или равную энергии основного состояния, см. [1, p. 187]:

$$\psi_{\text{trial}}, \quad E \geq E_0.$$

Идея состоит в том, чтобы взять некую пробную волновую функцию, которая будет содержать параметр для оптимизации. Далее необходимо посчитать энергию системы как функцию этого параметра и оптимизировать функционал:

$$\psi(u), \quad E(u) = \frac{\langle \psi_{\text{tr}} | H | \psi_{\text{tr}} \rangle}{\langle \psi_{\text{tr}} | \psi_{\text{tr}} \rangle},$$

$$\frac{\partial E(u)}{\partial u} = 0.$$

Здесь $E(u)$ — отношение Рэлея, а последнее условие даёт оптимальное значение параметра u . Для атома гелия идеальная пробная функция учитывает влияние второго электрона. Можно представить, что второе электронное облако немного экранирует ядро, поэтому первый электрон «чувствует» заряд Z' , а не Z , где Z' — некий эффективный заряд ядра, который является варьируемым параметром. Тогда для основного состояния:

$$\psi_{\text{tr}}(r_1, r_2) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) = 4 \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^3 \exp \left(-\frac{Z'(r_1 + r_2)}{a_0} \right) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2).$$

Перепишем гамильтониан, чтобы удобно было считать энергию:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_{1'} - \frac{Z'}{r_{1'}}}_{H_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\Delta_{2'} - \frac{Z'}{r_{2'}}}_{H_2} + \frac{1}{r_{(12)'}} - \frac{Z - Z'}{r_{1'}} - \frac{Z - Z'}{r_{2'}}.$$

водороды с зарядом Z'

Нормировка в пробной волновой функции не изменилась, поэтому знаменатель в отношении Рэлея равен 1, получаем:

$$E(Z') = \underbrace{-2\frac{(Z')^2 j_0}{2a_0}}_{\text{водороды}} + \underbrace{\frac{5}{8} \frac{Z' j_0}{a_0}}_{\text{см. пункт А}} - \underbrace{2\frac{Z'(Z - Z') j_0}{a_0}}_{\text{последние два слагаемых в H}}$$

Варьируем Z' :

$$\frac{dE(Z')}{dZ'} = -\frac{j_0}{2a_0} \left(4Z' - \frac{5}{4} + 4Z - 8Z' \right) = 0;$$

$$-4Z' + 4Z = \frac{5}{4}; \quad Z' = Z - \frac{5}{16},$$

где $5/16$ — «константа экранирования», тогда энергия основного состояния равна:

$$E_{0, \text{He}} = -\frac{j_0}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\frac{j_0}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{j_0}{a_0} = -2,85 \frac{j_0}{a_0}.$$

Получается ближе к эксперименту: $-2,90 j_0/a_0$.

Таким образом, даже для задачи с двумя электронами с водородоподобными функциями далеко продвинуться не удалось. Основная проблема заключается во влиянии второго электрона на радиальное распределение первого $R_{10}(r_1)$. Для лучшего согла-

сия с экспериментом нужны численные или аппроксимирующие аналитические методы.

2. Принцип Паули. Тожественность частиц

В отличие от классической механики, где возможно проследить за каждым телом в отдельности, элементарные частицы, например электроны, в квантовой механике неразличимы (тождественны). Некорректно говорить «первый электрон», «второй электрон», а только «один электрон», «другой электрон».

Тожественность частиц накладывает существенные ограничения на поведение полной волновой функции относительно перестановки таких частиц. Рассмотрим для простоты две частицы и введём оператор перестановки $\hat{P}$, который меняет их местами:

$$\hat{P}\psi(r_1, r_2) = \lambda\psi(r_1, r_2)$$

или

$$\hat{P}\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) = \lambda\varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2).$$

Оператор $\hat{P}$ коммутирует с $\hat{H}$, т.к. перестановка частиц не меняет систему. Таким образом, у этих операторов должен быть одинаковый набор собственных функций. Собственные числа пока нам неизвестны.

Вторая перестановка возвращает всё в начальное положение:

$$\hat{P}\hat{P}\psi(r_1, r_2) = \lambda^2\psi(r_1, r_2) = \psi(r_1, r_2),$$

т.е. $\lambda^2 = 1$, $\lambda = \pm 1$, итого:

$$\hat{P}\psi(r_1, r_2) = \pm\psi(r_1, r_2).$$

Получилось, что относительно перестановки двух частиц можно выделить два типа частиц «+» и «-» с разным поведением волновой функции относительно перестановки:

«+» («s») — симметричная ВФ: бозоны, частицы с целым спином;

«-» («a») — антисимметричная ВФ: фермионы, частицы с полуцелым спином.

Ограничение на поведение полной волновой функции является фундаментальным законом природы и постулируется в виде принципа Паули: фермионы, в том числе электрон, обладают антисимметричной многоэлектронной волновой функцией относительно перестановки любой пары частиц. Для бозонов многоэлектронная волновая функция должна быть симметричной.

Прямым следствием принципа Паули является принцип запрета Паули — никакие два электрона не могут занимать одно и то же состояние.

Пусть есть два электрона в одинаковом состоянии, например $\alpha_1\alpha_2$. Данная волновая функция является симметричной относительно перестановки. Согласно принципу Паули её нужно антисимметризовать, т.е. переписать в виде $a(1)b(2) - b(1)a(2)$. Поскольку a и b одинаковые волновые функции по нашему условию, то такая комбинация равна 0 для всех положений двух электронов. Получается, что такого

состояния не существует и два электрона не могут иметь одинаковую проекцию спина на одинаковой орбитали.

Регулярную процедуру антисимметризации волновой функции относительно перестановок даёт построение так называемого детерминанта Слейтера:

$$\begin{aligned}\psi_F(r_1, r_2, \dots, r_n) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} (-1)^P \hat{P} \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \dots & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix},\end{aligned}$$

где $\hat{P}$ — оператор перестановки, $(-1)^P$ — чётность перестановки, где P — число перестановок, чтобы вернуть всё в исходное состояние.

Антисимметричность волновой функции обеспечивается антисимметричностью определителя относительно перестановки столбцов. Нормировка $1/\sqrt{N!}$ возникает, т.к. при раскрытии определителя будет ровно $N!$ слагаемых.

Пример:

$$\psi(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1) \alpha_1 \varphi_2(r_2) \alpha_2.$$

Строим детерминант Слейтера:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) \alpha_1 & \varphi_1(r_2) \alpha_2 \\ \varphi_2(r_1) \alpha_1 & \varphi_2(r_2) \alpha_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \alpha_1 \alpha_2 - \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \alpha_1 \alpha_2).$$

3. Спин-орбитальное взаимодействие

Электрон является заряженной частицей, поэтому он обладает магнитным моментом, связанным с его моментом импульса. У него есть два типа момента: (1) орбитальный $\vec{L}$, (2) собственный $\vec{S}$, которые могут взаимодействовать между собой и изменять энергию состояний в атоме. Выражения для магнитных моментов вам известны из курса физики:

$$\vec{\mu}_L = -\gamma_e \vec{L},$$

где $\gamma_e = e/(2m_e)$ — гиромагнитное отношение электрона. Очень часто используют другую константу — магнетон Бора:

$$\mu_B = \gamma_e \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

Аналогичное выражение справедливо и для спина, но поскольку спин является чисто квантовым свойством, коэффициент пропорциональности будет другой:

$$\vec{\mu}_S = -g_e \gamma_e \vec{S},$$

где $g_e = 2,0023$ — g -фактор свободного электрона. Значение g -фактора может быть рассчитано из релятивистского уравнения Дирака.

Рассчитаем энергию взаимодействия между двумя этими магнитными моментами. Будем использовать классическую аналогию, которая даёт немного неверный коэффициент, но верно предсказывает функциональную зависимость. Электрон массы m_e и зарядом $-e$,двигающийся со скоростью $\vec{v}$ в электрическом поле $\vec{E}$, которое создаёт ядро, помещённое в начало системы координат. В системе координат электрона вокруг него будет крутиться ядро, течёт ток и тем самым создаётся магнитное поле [2, стр. 59]:

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2},$$

где c — скорость света. Внутреннее магнитное поле, действующее на электрон в атоме водорода при движении в сферически симметричном поле ядра, по порядку величины равно 1–10 Тл [3, стр. 194]. Электрическое поле перепишем через потенциал. Кроме того, считаем, что потенциал сферически симметричен, т.е. зависит только от r (приближение центрального поля):

$$\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d\varphi}{dr},$$

тогда

$$\vec{B} = -\frac{1}{rc^2} \frac{d\varphi}{dr} \vec{r} \times \vec{v} = / \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \vec{r} \times \vec{v} / = -\frac{1}{m_e rc^2} \frac{d\varphi}{dr} \vec{L}.$$

Энергия взаимодействия между магнитным моментом и магнитным полем равна:

$$H_{\text{SO}} = -(\vec{\mu}, \vec{B}),$$

тогда, подставляя спиновый магнитный момент вместо $\vec{\mu}$, получаем:

$$H_{\text{SO}} = -\frac{g_e e}{2m_e^2 rc^2} \frac{d\varphi}{dr} (\vec{S}, \vec{L}) = / g_e \approx 2 / = -\frac{e}{m_e^2 rc^2} \frac{d\varphi}{dr} (\vec{S}, \vec{L}) = -\frac{e}{m_e^2 rc^2} \frac{d\varphi}{dr} (\vec{L}, \vec{S}).$$

Этот результат ровно в два раза больше, чем результат, полученный из уравнения Дирака. Фактор 1/2 даёт так называемая прецессия Томаса, связанная с тем, что электрон движется по своей орбите со скоростью, близкой к скорости света. Итого:

$$H_{\text{SO}} = \xi(r) (\vec{L}, \vec{S}),$$

где

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m_e^2 rc^2} \frac{d\varphi}{dr}.$$

Для водородоподобных атомов потенциал определяется как:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \text{тогда} \\ \xi(r) &= -\frac{e}{2m_e^2 rc^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 r^3 c^2} \end{aligned} \quad (2)$$

Эффект спин-орбитального взаимодействия на состояние $|nlm_l m_s\rangle$ определяется матричным элементом:

$$\langle nlm_l m_s | H_{\text{SO}} | nlm_l m_s \rangle.$$

Если $l = 0$, то такой матричный элемент равен 0, т.к. орбитальный магнитный момент равен 0. Для $l \geq 1$ радиальная часть этого матричного элемента определяет константу спин-орбитального взаимодействия:

$$\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{hc} \langle nlm_l m_s | \xi(r) | nlm_l m_s \rangle,$$

где $\xi(r)$ берётся по уравнению (2). Множитель hc в знаменателе константы спин-орбитального взаимодействия появляется, чтобы получить размерность энергии вместо волнового числа. От m_l величина константы не зависит, т.к. потенциал радиальный. Среднее значение $\langle 1/r^3 \rangle$ можно посчитать в общем виде для произвольных n, l :

$$\left\langle nlm_l m_s \left| \frac{1}{r^3} \right| nlm_l m_s \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 l(l+1)(l+1/2)}.$$

Тогда итоговое выражение имеет вид:

$$\zeta_{nl} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 / hc}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 n^3 a_0^3 l(l+1/2)(l+1)} \sim Z^4,$$

т.е. эффект доминирует для тяжёлых атомов, например $C = 28 \text{ см}^{-1}$; $\text{Br} = 2460 \text{ см}^{-1}$.

Для многоэлектронного атома:

$$H_{\text{SO}} = \sum_i \xi_{i(r_i)} (\vec{l}_i, \vec{s}_i) \rightarrow \lambda (\vec{L}, \vec{S}),$$

где λ — некая эффективная константа спин-орбитального взаимодействия, относящаяся к определённом терму. Для нахождения энергии обычно используют свойства скалярного произведения:

$$(\vec{L}, \vec{S}) = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2) \xrightarrow{\text{кв. механика}} E_{\text{SO}} = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)].$$

Лекция 3. Термы атомов. LS-связь. Правила Гунда

1. Термы атомов

Во многоэлектронном атоме одна электронная конфигурация даёт целый набор волновых функций, соответствующих разной энергии. Это эквивалентно тому, что электроны в рамках одной конфигурации могут иметь разные m_l и m_s .

Терм атома — это конкретная конфигурация электронной подсистемы, определяющая энергетический уровень. Обычно терм задаётся в виде аббревиатуры, которая показывает необходимые квантовые числа электрона (L, S, J, j) для удобства использования в спектроскопии. Чтобы понять типы классификации термов, нужно прежде всего рассмотреть иерархию взаимодействий во многоэлектронном атоме. Могут быть следующие типы взаимодействий:

- | | |
|---|----------|
| 1) кулоновское взаимодействие электрона с ядром | U_{en} |
| 2) электростатическое взаимодействие электронов между собой | U_{ee} |
| 3) спин-орбитальное взаимодействие | U_{LS} |
| 4) взаимодействие со внешним полем | U_H |

Последний тип взаимодействий пока рассматривать не будем. Есть два основных варианта иерархии взаимодействий.

А. LS-связь, или случай Рассел—Саундерса

$$\underbrace{U_{en}}_{\text{задаёт электронную конфигурацию}} \gg \underbrace{U_{ee} \gg U_{LS}}_{\text{задаёт тип классификации}}$$

Если спин-орбитальное взаимодействие мало, то орбитальный и спиновый момент независимо складываются в полные моменты:

$$L = \sum_i \vec{l}_i; \quad S = \sum_i \vec{s}_i.$$

Спин электрона косвенно влияет на L через принцип Паули. Спин-орбитальное взаимодействие даёт мультиплеты, расщеплённые по J .

Б. jj-связь

$$\underbrace{U_{en}}_{\text{задаёт электронную конфигурацию}} \gg \underbrace{U_{LS} \gg U_{ee}}_{\text{задаёт тип классификации}}$$

Для каждого электрона в атоме сначала учитывается спин-орбитальное взаимодействие, что даёт набор j_i :

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i.$$

Далее учитывается межэлектронное взаимодействие, что даёт полный момент J :

$$J = \sum_i \vec{j}_i.$$

Обозначение термов / мультиплетов

А. $^{2S+1}L_J$ — $(2S+1)$ и J — числа; $(2S+1)$ называется спиновой мультиплетностью или просто мультиплетностью; L — буква, как в электронных конфигурациях, но заглавная:

L	0	1	2	3	...
обозначение	S	P	D	F	...

Б. $(j_1 \ j_2 \ \dots \ j_n)_J$ — в данном случае все элементы обозначения — числа.

2. Классификация термов в пределе Рассел—Саундерса (атомы до Fe)

А. Атом водорода в основном состоянии, конфигурация $1s^1$

$$1e : l_1 = 0; s_1 = \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} \underbrace{L = 0; S = \frac{1}{2}}_{J=L \oplus S = \frac{1}{2}} \Rightarrow \underbrace{{}^2S}_{2S_{1/2} \text{ мультиплет}} \text{ терм}$$

Б. Атом водорода в первом возбуждённом состоянии, конфигурация $2p^1$

$$1e : l_1 = 1; s_1 = \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} \underbrace{L = 1; S = \frac{1}{2}}_{J=L \oplus S = \frac{3}{2}; \frac{1}{2}} \Rightarrow \underbrace{{}^2P}_{2P_{3/2}; 2P_{1/2} \text{ мультиплеты}} \text{ терм}$$

В. Атом гелия в основном состоянии, конфигурация $1s^2$

Эта конфигурация относится к сложным случаям с точки зрения поиска термов, но у неё простой ответ, который легко запомнить, что связано с тем, что электронная оболочка полностью заполнена. При учёте принципа Паули у нас есть всего одна возможность «рассадить» электроны: $\boxed{\uparrow\downarrow}$ (на орбитали $m_l = 0$; $\uparrow: m_s = +1/2$, $\downarrow: m_s = -1/2$). Отсюда

$$M_S = 0; \ M_L = 0 \Rightarrow \underbrace{S = L = 0}_{J=0} \Rightarrow {}^1S \text{ терм; } {}^1S_0 \text{ мультиплет.}$$

Запомним как общее правило: любая полностью заполненная электронная оболочка даёт 1S терм и 1S_0 мультиплет с нулевыми значениями L и S .

Г. Возбуждённое состояние атома гелия, конфигурация $1s^1 2p^1$

Электроны имеют разные квантовые числа n и l , поэтому принцип Паули соблюден. В этом случае говорят, что электроны «неэквивалентные». Для такого случая l_i и s_i просто складываются по стандартным правилам сложения моментов:

$$1e : l_1 = 0; s_1 = \frac{1}{2}; \quad 2e : l_2 = 1; s_2 = \frac{1}{2};$$

$$L = 1, \quad S = 1, 0 \rightarrow \begin{cases} S = 1 : & J = L \oplus S = 1 \oplus 1 = 2, 1, 0 \\ S = 0 : & J = L \oplus S = 1 \oplus 0 = 1 \end{cases}$$

Итого термы: ${}^3P; {}^1P$. Мультиплеты: ${}^3P_{2,1,0}; {}^1P_1$.

Д. Кратность вырождения и чётность терма

Кратность вырождения (КВ) электронной конфигурации, терма или мультиплета — это число различных волновых функций, которые соответствуют рассматриваемой конфигурации, терму или мультиплету.

1) Кратность вырождения конфигурации. Внутри одинакового l (s -, p -, d -электроны и т.д.) определяется числом сочетаний без повторений; между различными l числа сочетаний перемножаются:

$$1s^1 : \text{КВ} = C_2^1 = 2, \quad \text{т.е.} \quad \boxed{\uparrow} \text{ или } \boxed{\downarrow} \quad (m_l = 0);$$

$$1s^2 : \text{КВ} = C_2^2 = 1; \quad 2p^1 : \text{КВ} = C_6^1 = 6; \quad 1s^1 2p^1 : \text{КВ} = C_2^1 C_6^1 = 12.$$

2) Кратность вырождения терма в пределе LS-связи определяется как $(2L + 1)(2S + 1)$.

3) Кратность вырождения мультиплета равна $(2J + 1)$.

Выполняется очевидное свойство:

$$\sum_{\text{термы}} \text{КВ}_{\text{терм}} = \sum_{\text{мул-ты}} \text{КВ}_{\text{мул-т}} = \text{КВ}_{\text{конф.}}$$

Например,

$$1s^1 2p^1 : 12 = 3({}^1P) + 9({}^3P) = 3({}^1P_1) + 5({}^3P_2) + 3({}^3P_1) + 1({}^3P_0).$$

4) Чётность электронной конфигурации, терма и мультиплета. Все термы и мультиплеты данной электронной конфигурации будут иметь такую же чётность, как сама конфигурация. Чётность конфигурации определяется l_i электронов и их количеством; описывает поведение угловой части волновых функций (сферических гармоник) относительно операции инверсии:

l	0	1	2	3	...
	s	p	d	f	...
чётность	g	u	g	u	...

где g — чётный, u — нечётный. Существуют три логичных правила для случая, когда электронов больше, чем 1:

$$u \times u = g; \quad g \times u = u \times g = u; \quad g \times g = g.$$

Например, $1s^1 : g$; $1s^1 2p^1 : g \times u = u \Rightarrow$ термы 3P и 1P нечётные.

Е. «Эквивалентные» электроны. Таблица Рассел—Саундерса

Рассмотрим электронную конфигурацию p^2 : $\text{КВ} = C_6^2 = 15$. Далее выписываем s_i и l_i для каждого электрона:

$$\begin{cases} s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \\ l_1 = l_2 = 1 \end{cases}$$

Электроны имеют одинаковые l и s , т.е. необходимо учесть принцип Паули. Регулярный способ учесть принцип Паули — построить таблицу Рассел—Саундерса. Правила составления таблицы:

1) В клетках пишут конкретные микросостояния каждого электрона в виде $m_{l_1} m_{s_1} m_{l_2} m_{s_2} \dots$. Например, 1^+0^- : один электрон $m_l = 1, m_s = 1/2 (+)$; другой электрон $m_l = 0, m_s = -1/2 (-)$.

2) Электроны неразличимы/тождественны, т.е. $1^+0^- \equiv 0^-1^+$.

3) Электроны должны иметь разные квантовые числа m_{l_i}, m_{s_i} согласно принципу Паули: 1^+1^+ запрещено, 1^+1^- разрешено.

Руководствуясь этими правилами, для рассматриваемой конфигурации можно составить таблицу Рассел—Саундерса (здесь $M_L = \sum_i m_{l_i}, M_S = \sum_i m_{s_i}$):

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	1^+1^-	—
1	1^+0^+	1^+0^- 1^-0^+	1^-0^-
0	$1^+ - 1^+$	$1^+ - 1^-$ $1^- - 1^+$ 0^+0^-	$1^- - 1^-$
-1	-1^+0^+	-1^+0^- -1^-0^+	-1^-0^-
-2	—	$-1^+ - 1^-$	—

Обратите внимание, что таблица симметрична относительно смены знака проекций m_{l_i}, m_{s_i} ниже и правее нулевых M_L, M_S , поэтому обычно строят только левый верхний угол таблицы. Всего в ней 15 микросостояний, что соответствует кратности вырождения конфигурации. Кроме того, конфигурация p^4 эквивалентна p^2 и имеет такие же термы. Для произвольной заполненной менее чем наполовину конфигурации l^n эквивалентная ей конфигурация определяется как $l^{n_{\max}-n}$, где $n_{\max}$ соответствует максимальному числу электронов для данного l , т.е. $n_{\max} = 2(2l + 1)$.

Ищем термы по таблице. Двигаемся сверху вниз и слева направо.

1) $M_L = 2; M_S = 0$, т.е. $L = 2; S = 0 \rightarrow J = 2$. У $L = 2$ есть 5 проекций $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$, поэтому вычёркиваем 5 состояний в соответствующем столбце таблицы (отмечено фигурными скобками):

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$\{1^+1^-\}$	—
1	1^+0^+	$\{1^+0^-\}$ 1^-0^+	1^-0^-
0	$1^+ - 1^+$	$\{1^+ - 1^-\}$ $1^- - 1^+$ 0^+0^-	$1^- - 1^-$
-1	-1^+0^+	$\{-1^+0^-\}$ -1^-0^+	-1^-0^-
-2	—	$\{-1^+ - 1^-\}$	—

Итого: 1D терм (5 состояний); 1D_2 мультиплет.

2) Теперь микросостояние 1^+0^+ самое «старшее»:

$M_L = 1; M_S = 1$, т.е. $L = 1; S = 1 \rightarrow J = 2, 1, 0$; 3P терм (9 состояний); $^3P_{2,1,0}$ мультиплеты.

Вычёркиваем соответствующие состояния из таблицы (отмечено квадратными скобками):

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$\{1^+1^-\}$	—
1	$[1^+0^+]$	$\{1^+0^-\}$ $[1^-0^+]$	$[1^-0^-]$
0	$[1^+ - 1^+]$	$\{1^+ - 1^-\}$ $[1^- - 1^+]$ 0^+0^-	$[1^- - 1^-]$
-1	$[-1^+0^+]$	$\{-1^+0^-\}$ $[-1^-0^+]$	$[-1^-0^-]$
-2	—	$\{-1^+ - 1^-\}$	—

3) Осталось микросостояние 0^+0^- :

$M_L = 0; M_S = 0$, т.е. $L = 0; S = 0 \rightarrow J = 0$; 1S терм (1 состояние); 1S_0 мультиплет.

Вычёркиваем последнее состояние (отмечено круглыми скобками):

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$\{1^+1^-\}$	—
1	$[1^+0^+]$	$\{1^+0^-\}$ $[1^-0^+]$	$[1^-0^-]$
0	$[1^+ - 1^+]$	$\{1^+ - 1^-\}$ $[1^- - 1^+]$ (0^+0^-)	$[1^- - 1^-]$
-1	$[-1^+0^+]$	$\{-1^+0^-\}$ $[-1^-0^+]$	$[-1^-0^-]$
-2	—	$\{-1^+ - 1^-\}$	—

Всего 15 микросостояний, которые соответствуют следующим термам и мультиплетам:

$${}^1D(5); {}^3P(9); {}^1S(1);$$

$${}^1D_2(5); {}^3P_2(5); {}^3P_1(3); {}^3P_0(1); {}^1S_0(1).$$

Ё. Несколько групп «эквивалентных» электронов, конфигурация $n_1p^2n_2p^2$

В данном случае термы находят в два этапа. Сначала независимо рассматривают группы «эквивалентных» электронов и находят для них возможные термы, учитывая принцип Паули. Далее получившиеся спиновые и орбитальные моменты складывают без всяких ограничений по стандартным правилам сложения моментов. Дополнительных ограничений не возникает, поскольку в разных «эквивалентных» группах электроны имеют разные квантовые числа n , поэтому принцип Паули соблюден.

Термы групп эквивалентных электронов $n_i p^2$ были найдены ранее в пункте Е: ${}^1D(L=2; S=0); {}^3P(L=1; S=1); {}^1S(L=0; S=0)$. Складываем термы каждый с каждым путём сложения их спиновых и орбитальных моментов: $\{{}^1D; {}^3P; {}^1S\} \oplus \{{}^1D; {}^3P; {}^1S\}$:

- 1) ${}^1D \oplus {}^1D = /S : \bar{0} + \bar{0} = 0; L : \bar{2} + \bar{2} = 4, 3, 2, 1, 0/ = {}^1G; {}^1F; {}^1D; {}^1P; {}^1S$
- 2) ${}^1D \oplus {}^3P = {}^3F; {}^3D; {}^3P$
- 3) ${}^1D \oplus {}^1S = {}^1D$
- 4) ${}^3P \oplus {}^1D = {}^3F; {}^3D; {}^3P$
- 5) ${}^3P \oplus {}^3P = {}^5D; {}^5P; {}^5S; {}^3D; {}^3P; {}^3S; {}^1D; {}^1P; {}^1S$, или коротко ${}^{(5,3,1)}D; {}^{(5,3,1)}P; {}^{(5,3,1)}S$
- 6) ${}^3P \oplus {}^1S = {}^3P$
- 7) ${}^1S \oplus \{{}^1D; {}^3P; {}^1S\} = {}^1D; {}^3P; {}^1S$

Можно заметить, что при таком сложении термов формально одинаковые термы встречаются несколько раз. Такая ситуация нередко встречается в задачах о нахождении термов; причина в нехватке квантовых чисел, выносимых в обозначение терма, для его однозначной идентификации. При этом всем таким «повторным» термам соответствуют разные энергии и волновые функции.

Далее для всех получившихся термов можно сложить соответствующие моменты L и S , получив наборы мультиплетов. Например, для терма 3F :

$${}^3F \rightarrow /S = 1; L = 3; \bar{3} + \bar{1} = 4, 3, 2/ = {}^3F_{4,3,2}.$$

3. Правила Гунда

Качественно расставить термы по энергии позволяют правила Гунда. Они являются эмпирическими и хорошо выполняются для не слишком возбуждённых атомов.

1) Минимальной энергией обладает терм с максимальным спином $S_{\max}$. Максимальный спин соответствует симметричной волновой функции в спиновой части, поэтому орбитальная часть антисимметрична, что соответствует максимальному удалению электронов друг от друга.

2) При равных S ниже терм с максимальным L . $L_{\max}$ соответствует согласованному (в одну сторону) движению электронов, т.е. они реже встречаются в динамике.

3) При равных S и L ниже по энергии будет мультиплет:

— с минимальным J , если электронная оболочка заполнена менее чем наполовину ($\lambda > 0$) — «нормальный мультиплет»;

— с максимальным J , если электронная оболочка заполнена более чем наполовину ($\lambda < 0$) — «обращённый мультиплет».

Порядок применения правил: сначала максимизируем S , затем L , затем определяем J (т.е. $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$). Основной терм правила Гунда всегда предсказывают корректно. Например, для конфигурации p^2 — это, соответственно, 3P терм и 3P_0 мультиплет.

4. Немного о волновых функциях термов в пределе LS-связи

Возьмём возбуждённое состояние атома гелия $1s^1 2s^1$, кратность вырождения 4. Термы ${}^3S, {}^1S$. Попробуем найти их волновые функции. Для случая LS-связи функции термов легко строить, используя таблицу Рассел—Саундерса, даже для «неэквивалентных» электронов. Обратите внимание, что здесь электроны имеют разные квантовые числа n , которые не указывают в таблице. Это приводит к появлению дополнительных микросостояний, которые ранее были запрещены принципом Паули (ср. конфигурацию p^2):

M_L/M_S	1	0	-1
0	0^+0^+	0^+0^- 0^-0^+	0^-0^-

(Электроны имеют разное n , поэтому микросостояния 0^+0^+ , 0^-0^- разрешены принципом Паули; при построении детерминанта Слейтера на состояниях 0^+0^- , 0^-0^+ спиновая и орбитальная части не разделяются.)

Волновые функции термов легко строить, если в клетке таблицы ровно одно микросостояние. В этом случае функции определяются детерминантами Слейтера,

т.к. полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки тождественных частиц. Берём микросостояние 0^+0^+ в базисе $|LM_L; SM_S\rangle$:

$$\begin{aligned}\psi_1(^3S) &= |00; 11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_0^1 \alpha & \varphi_0^1 \alpha \\ \varphi_0^2 \alpha & \varphi_0^2 \alpha \end{vmatrix} = / \varphi_0^1 = R_{10} Y_{00}; \varphi_0^2 = R_{20} Y_{00} / = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^1 \varphi_0^2 - \varphi_0^2 \varphi_0^1) \alpha \alpha.\end{aligned}$$

Далее используем оператор понижения $S_- = S_{1-} + S_{2-}$:

$$\psi_2(^3S) = |00; 10\rangle = S_- \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^1 \varphi_0^2 - \varphi_0^2 \varphi_0^1) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta + \beta \alpha).$$

Следующую функцию получаем заменой знаков проекций в спиновой части функции ψ_1 :

$$\psi_3(^3S) = |00; 1-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^1 \varphi_0^2 - \varphi_0^2 \varphi_0^1) \beta \beta.$$

Функция синглетного терма находится по ортогональности к $\psi_2(^3S)$:

$$\psi_4(^1S) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^1 \varphi_0^2 + \varphi_0^2 \varphi_0^1) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta - \beta \alpha)}_{\text{синглет по спину}}.$$

При этом мы должны сохранить её антисимметричность, поэтому ортогональность получилась «двойная» — по спиновой и орбитальной части.

Теперь посчитаем энергии этих термов. Гамильтониан атома гелия мы записывали ранее:

$$H = H_1 + H_2 + \frac{j_0}{r_{12}}.$$

В гамильтониане нет операторов спина, поэтому триплетный терм 3S трёхкратно вырожден по спину. Считаем энергию по определению:

$$\begin{aligned}E(^3S) &= \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi_0^1 \varphi_0^2 - \varphi_0^2 \varphi_0^1 | H | \varphi_0^1 \varphi_0^2 - \varphi_0^2 \varphi_0^1 \rangle = /12 \text{ слагаемых} / = \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_0^1 \varphi_0^2 | H_1 + H_2 + \frac{j_0}{r_{12}} | \varphi_0^1 \varphi_0^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \varphi_0^2 \varphi_0^1 | H_1 + H_2 + \frac{j_0}{r_{12}} | \varphi_0^1 \varphi_0^2 \right\rangle - \\ &- \frac{1}{2} \left\langle \varphi_0^1 \varphi_0^2 | H_1 + H_2 + \frac{j_0}{r_{12}} | \varphi_0^2 \varphi_0^1 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \varphi_0^2 \varphi_0^1 | H_1 + H_2 + \frac{j_0}{r_{12}} | \varphi_0^2 \varphi_0^1 \right\rangle.\end{aligned}$$

Получившиеся интегралы обозначают следующим образом, используя в качестве радиальной части функции водородоподобного атома:

$$\langle \varphi_0^i | H_i | \varphi_0^j \rangle = \begin{cases} E_0^i, i = j & \text{— энергия } i\text{-го состояния в водородоподобном атоме} \\ 0, i \neq j & \text{— согласно ортогональности волновых функций} \end{cases}$$

$$\left\langle \varphi_0^i \varphi_0^j \left| \frac{j_0}{r_{ij}} \right| \varphi_0^i \varphi_0^j \right\rangle = J_{ij}; \quad J_{ij} = J_{ji}; \quad i \neq j;$$

$$\left\langle \varphi_0^i \varphi_0^j \left| \frac{j_0}{r_{ij}} \right| \varphi_0^j \varphi_0^i \right\rangle = K_{ij}; \quad K_{ij} = K_{ji}; \quad i \neq j,$$

где J_{ij} — кулоновский интеграл, K_{ij} — обменный интеграл. У обменного интеграла нет классического аналога, это квантовомеханическая поправка к J_{ij} .

Тогда, возвращаясь к искомой энергии и обозначая $J_{12} = J_{21} = J$, $K_{12} = K_{21} = K$:

$$E(^3S) = E_0^1 + E_0^2 + J - K.$$

Аналогично для синглетного терма 1S :

$$E(^1S) = \text{аналогично} = E_0^1 + E_0^2 + J + K.$$

Численный расчёт интегралов показывает, что

$$K > 0, \quad \text{т.е.} \quad \Delta E(^3S/^1S) = 2K \approx 0,8 \text{ эВ} (0,029 \text{ Ha}).$$

Триплетный терм лежит ниже по энергии в соответствии с правилами Гунда.

Лекция 4. jj -связь. Метод Хартри—Фока. Приближённые орбитали

1. Классификация термов в пределе jj -связи (атомы после $\sim \text{Fe}$)

Иерархия взаимодействий в этом случае:

$$\underbrace{U_{en}}_{\text{задаёт электронную конфигурацию}} \gg \underbrace{U_{LS} \gg U_{ee}}_{\text{задаёт тип классификации}}$$

Для каждого электрона в атоме сначала учитывается спин-орбитальное взаимодействие, что даёт набор j_i :

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i.$$

Далее учитывается межэлектронное взаимодействие, что даёт полный момент J :

$$J = \sum_i \vec{j}_i.$$

Обозначение термов:

$$(j_1 \ j_2 \ \dots \ j_n)_J \quad \text{— все элементы обозначения числа.}$$

А. Электронная конфигурация s^1

$$l_1 = 0; s_1 = \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} j_1 = \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} J = \frac{1}{2} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)_{1/2} \text{ терм}$$

Б. Электронная конфигурация p^1

Электрон один, поэтому складывать нечего:

$$l_1 = 1; s_1 = \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} j_1 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \xrightarrow{\text{сложение моментов}} J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

$\left(\frac{3}{2}\right)_{3/2}$ — 4 состояния; $\left(\frac{1}{2}\right)_{1/2}$ — 2 состояния; Итого: 6 состояний = $KV_{\text{конф-ции}}$

Термы с минимальными j_i должны иметь меньшую энергию для менее чем наполовину заполненных электронных конфигураций, что следует из выражения для энергии спин-орбитального взаимодействия.

В. Электронная конфигурация $s^1 p^1$

Принцип Паули выполняется автоматически, т.к. электроны имеют разные l .

$$\begin{cases} l_1 = 0; s_1 = \frac{1}{2} \rightarrow j_1 = \frac{1}{2} \\ l_2 = 1; s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow j_2 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{cases} \begin{cases} J = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = 1, 0 \\ J = \frac{3}{2} \oplus \frac{1}{2} = 2, 1 \end{cases}$$

Получаем термы:

$$\begin{array}{ccc} \left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_2 & \left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_1 & \xrightarrow{\text{сокращённо}} \left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_{2,1} \\ \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)_1 & \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)_0 & \xrightarrow{\text{сокращённо}} \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)_{1,0} \end{array}$$

Термы второй строки лежат ниже по энергии.

Г. Электронная конфигурация p^2

Два «эквивалентных» электрона, нужно будет учитывать принцип Паули. $KV = 15$.

$$\begin{cases} l_1 = 1; s_1 = \frac{1}{2} \rightarrow j_1 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ l_2 = 1; s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow j_2 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{cases}$$

Могут быть следующие варианты:

$$\left(\frac{3}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0} \quad 16 \text{ состояний;}$$

$$\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)_{1,0} \quad 4 \text{ состояния;}$$

$$\underbrace{\left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_{2,1}}_{\text{переставлять не нужно, т.к. электроны тождественны}} \quad 8 \text{ состояний.}$$

переставлять не нужно, т.к. электроны тождественны

Получилось 28 состояний, а не 15, т.е. некоторые из них запрещены принципом Паули. В LS-связи были квантовые числа m_l/m_s , которыми мы различали электроны. В *jj*-связи стало j/m_j , т.е. внутри одинаковых j электроны должны иметь различные m_j . Строим аналог таблицы Рассел—Саундерса.

1) $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)$ Оба электрона имеют одинаковый j , т.е. они должны иметь различные m_j согласно принципу Паули. В верхней строке — доступные проекции по j ; рассаживаем электроны так, чтобы были разные m_j :

M_J/m_j	1/2	-1/2
	×	×

Суммируем m_j в M_J :

M_J/m_j	1/2	-1/2
0	×	×

Итого остался терм $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)_0$ — 1 состояние.

2) $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)$ Электроны имеют разные j , поэтому нет ограничений по m_j . Итого термы: $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_1; \left(\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\right)_2$ — 8 состояний.

3) $\left(\frac{3}{2} \quad \frac{3}{2}\right)$ Снова одинаковые j , строим таблицу. Всего доступно 4 проекции и 2 электрона, т.е. возможны 6 вариантов «рассадить» электроны по разным m_j . Число вариантов определяется числом сочетаний без повторения:

	M_J/m_j	3/2	1/2	-1/2	-3/2
×	2	×	×		
×	1	×		×	
×	0	×			×
○	0		×	×	
×	-1		×		×
×	-2			×	×

У $J = 2$ — 5 проекций (×); у $J = 0$ — 1 проекция (○). Итого 6 вариантов разрешены по принципу Паули, что даёт термы $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_2$; $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_0$. Окончательно для электронной конфигурации p^2 получилось:

$$\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_{2,0} \quad \left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_{2,1} \quad \underbrace{\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0}_{\text{минимальная } E, \text{ т.к. минимальные } j_i}$$

Для того чтобы расположить найденные термы по энергии, следует провести корреляцию с соответствующими термами в пределе LS-связи, для которых справедливы правила Гунда. Для *jj*-связи таких правил не существует. Корреляцию проводят по квантовому числу J , которое является «хорошим» квантовым числом как для LS-, так и для *jj*-связи. Единственное ограничение — состояния с одинаковой симметрией (в данном случае с одинаковым J) не должны пересекаться в присутствии возмущения. Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации p^2 приведена на рис. 4.1.

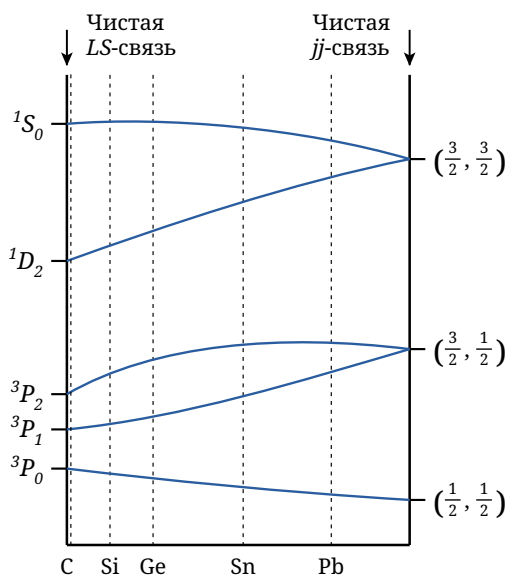


Рис. 4.1. Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации p^2 .

Также стоит отметить, что в пределе j-j-связи значение символа мультиплета в виде $^{2S+1}L_J$ теряется, т.к. значения L и S не определены. Тем не менее из-за наличия корреляции они всё ещё могут использоваться в качестве исключительно обозначения.

Д. Электронная конфигурация p^6

Данная электронная конфигурация полностью заполнена, поэтому для неё должен быть простой ответ, что следует из аналогии с пределом LS-связи. Складываем спиновый и орбитальный момент каждого электрона: $j_i = 3/2, 1/2$. Учёт принципа Паули разрешает только один вариант по квантовым числам j/m_j , что соответствует терму

$$\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{3}{2} \right)_0.$$

2. Метод Хартри—Фока

Волновые функции многоэлектронного атома аналитически получить невозможно из-за наличия в гамильтониане слагаемых, характеризующих межэлектронное отталкивание:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Zj_0}{r_i} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{j_0}{r_{ij}} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta'_i - \sum_i \frac{Z}{r'_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r'_{ij}} \quad (1)$$

Одним из наиболее эффективных методов решения этой задачи является метод самосогласованного поля, предложенный Хартри. Идея метода заключается в замене взаимодействия каждого электрона в атоме со всеми остальными на взаимодействие с усреднённым полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Это позволяет в уравнении (1) заменить потенциал вида $1/r'_{ij}$, зависящий от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона. Полная волновая функция записывается в виде

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n),$$

т.е. предполагается независимость движения каждого электрона в атоме от других. Используем эту функцию в вариационном методе. Суммы $\sum_i$ выносим за интеграл; первые два слагаемых H зависят только от r_i , а третье — от r_i и r_j ; функции ψ_i ортонормированы:

$$\begin{aligned}
 E &= \left\langle \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \left| -\frac{1}{2} \sum_i \Delta'_i - \sum_i \frac{Z}{r'_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \right\rangle = \\
 &= \sum_i \left\langle \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \left| -\frac{1}{2} \Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \right\rangle = \\
 &= \sum_i \left\{ \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} \right| \psi_i \right\rangle \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \dots \langle \psi_n | \psi_n \rangle + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \dots \langle \psi_n | \psi_n \rangle \right\} = \\
 &= \sum_i \left\{ \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Это выражение можно переписать более компактно:

$$E = \sum_i \left\{ H_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} J_{ij} \right\},$$

где

$$H_i = \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} \right| \psi_i \right\rangle \quad J_{ij} = \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle.$$

Здесь H_i — остовный интеграл, равный сумме кинетической энергии электрона на орбитали ψ_i и потенциальной энергии его притяжения к ядру; J_{ij} — кулоновский интеграл.

Неизвестные ψ_i находят из минимума полной энергии при дополнительном условии ортонормированности функций: $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

Строим функционал по методу множителей Лагранжа, ε_{ij} — множители Лагранжа. Варьируемая величина представляется в виде разности рассматриваемой функции и произведений каждого ограничительного условия на неопределённый (постоянный) множитель. Волновые функции можно сконструировать так, что из слагаемых в двойной сумме останутся только те, в которых $i = j$. Это объясняется тем, что матрица коэффициентов ε_{ij} эрмитова, поскольку функционал Φ действителен, и её можно привести к диагональному виду с помощью ортогонального преобразования. Остальные элементы итоговых уравнений Хартри к таким преобразованиям инвариантны. Итого:

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = E - \sum_i \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle.$$

Ищем минимум функционала при варьировании функций ψ_i :

$$\delta \Phi = \delta E - \delta \left(\sum_i \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \right) = 0.$$

Используя уравнение (2) и считая все функции ψ_i действительными, получаем:

$$\sum_i \left\langle \delta\psi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} + \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_j \right\rangle - \varepsilon_i \right| \psi_i \right\rangle = 0$$

(1/2 перед второй суммой пропала из-за вариации по ψ_i — всего 4 варианта). Это выражение равно нулю для любых вариаций $\delta\psi_i$ только если равны нулю одновременно коэффициенты при всех $\delta\psi_i$, т.е.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta'_i - \frac{Z}{r'_i} + \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_j \right\rangle \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Получились так называемые одноэлектронные уравнения Хартри. Видно, что ε_i описывает энергию электрона на i -й орбитали атома с гамильтонианом Хартри, который стоит в фигурных скобках. Отличие этого гамильтониана от стартового гамильтониана (1) — в замене межэлектронного отталкивания эффективным потенциалом:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_j \right\rangle.$$

Обычно данный потенциал считается сферически симметричным, что сохраняет сферические гармоники в виде решения угловой части. Этот потенциал показывает усреднённое электростатическое взаимодействие i -го электрона со всеми остальными.

Умножим каждое из уравнений (3) слева на ψ_i и проинтегрируем, получим:

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j \neq i} J_{ij},$$

тогда полная энергия

$$E = \sum_i \left\{ H_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} J_{ij} \right\} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij}.$$

Каждое из уравнений Хартри содержит координаты только для одного электрона, но чтобы составить эти уравнения, нужно знать потенциал $V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$, который зависит от всех ψ_j . Проблему решают методом последовательных приближений (самосоглазованного поля). В этом методе берётся некая пробная волновая функция и решаются уравнения Хартри (3) для каждого i . Получают новую волновую функцию, и процедура повторяется, пока не будет соблюдаться критерий сходимости (волновая функция перестаёт значительно меняться).

Во время развития подхода Хартри к решению многочастичной задачи принцип Паули в виде требования антисимметричности полной волновой функции известен не был. Поэтому немного позже советский физик Фок усовершенствовал метод, добавив в него представление волновой функции в виде слейтеровского определителя, что приводит к появлению обменного интеграла в выражениях для полной энергии:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_i \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij});$$

$$K_{ij} = \left\langle \psi_i(r_i) \psi_j(r_j) \left| \frac{1}{r'_{ij}} \right| \psi_j(r_i) \psi_i(r_j) \right\rangle \quad \text{— обменный интеграл.}$$

Достаточно строгий вывод уравнений Хартри—Фока приведён в [1, р. 268].

3. Приближённые аналитические функции атомных орбиталей

Атомные орбитали Хартри—Фока вычислены для большинства атомов. Работать с ними не очень удобно, т.к. они численные. В этой связи есть множество аналитических аппроксимаций атомных орбиталей, являющихся приближениями к функциям Хартри—Фока.

А. Слейтер—Зеннер

$$\psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi); \quad \xi = \frac{Z - S_{\text{экp}}}{n^*},$$

где n^* , $S_{\text{экp}}$ — эффективные параметры, определяемые по специальным правилам [1, р. 248], [4, стр. 68].

Б. Гауссовы функции

Интегралы с экспонентами считать тяжело, поэтому очень популярны гауссовы функции. Одна слейтеровская атомная орбиталь обычно аппроксимируется несколькими гауссовыми функциями:

$$G_{nlm} = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где α — параметр.

В. Дубль-зета функции

Лучше аппроксимируют орбитали Хартри—Фока на небольших расстояниях от ядра:

$$\psi_{nlm} = N(r^{n^*-1} \exp(-\xi_1 r) + r^{n^*-1} \exp(-\xi_2 r)) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где ξ_1 , ξ_2 , n^* — параметры.

Лекция 5. Правила отбора. Полный магнитный момент. Эффект Зеемана

1. Правила отбора для водородоподобного атома

Поглощение и испускание света атомами составляет основу атомной спектроскопии. Эти процессы возможны не между любыми энергетическими уровнями, а только при соблюдении некоторых условий:

- 1) энергетического резонанса: $h\nu = E_k - E_i$;
- 2) правил отбора, которые определяют условия на неравенство нулю матричных элементов вида $\langle \psi_k | V | \psi_i \rangle$ между двумя состояниями ψ_k и ψ_i под действием возмущения V .

Рассмотрим правила отбора для электрических дипольных переходов, которые вызваны взаимодействием атома с электрической компонентой электромагнитной волны, т.е.:

$$V \sim (\vec{d}, \vec{E}),$$

где $\vec{d} = -e\vec{r}$ — оператор электрического диполя, $\vec{r}$ — радиус-вектор электрона в атоме.

На характерном размере атома ($\sim 1 \text{ \AA}$) $\vec{E} \approx \text{const}$, т.к. типичные расстояния между энергетическими уровнями в атомах составляют порядка сотен нанометров. Тогда:

$$\langle \psi_k | V | \psi_i \rangle \sim \langle \psi_k | \vec{d}, \vec{E} | \psi_i \rangle = \vec{E} \langle \psi_k | \vec{d} | \psi_i \rangle.$$

Величина $\langle \psi_k | \vec{d} | \psi_i \rangle = \vec{d}_{ki}$ называется дипольный момент перехода и именно она определяет правила отбора. Если $\vec{d}_{ki} = 0$, то переход запрещён, если $\vec{d}_{ki} \neq 0$, то переход разрешён.

Дипольный момент перехода можно трактовать как меру «электромагнитного толчка», который электрон даёт электромагнитному полю при переходе из одного состояния в другое. Большие смещения заряда на большие расстояния могут давать большой импульс, если они имеют дипольный характер, и такие переходы приводят к появлению интенсивных линий. Например, как при переходе между s - и p -орбиталями, но не между s - и s -орбиталями, где смещение заряда сферически симметрично, поэтому $2s^1$ состояние в атоме водорода оказывается метастабильным, т.е. обладает значительным временем жизни.

А. Правило отбора Лапорта

Прежде всего проанализируем интеграл $\langle \psi_k | \vec{d} | \psi_i \rangle$, который берётся по симметричным пределам, на предмет того, при каких условиях подынтегральное выражение является чётной функцией. Иначе $\vec{d}_{ki} = 0$. Чётность ψ_k и ψ_i определяется поведением сферических гармоник относительно операции инверсии. Кроме того, очевидно, что $\vec{d}$ — нечётная функция. Итого должно выполняться:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} g \\ u \end{pmatrix}}_{\text{зависит от } l} \times u \times \underbrace{\begin{pmatrix} g \\ u \end{pmatrix}}_{\text{зависит от } l} = g.$$

Подходят только два варианта: $g \times u \times u$ или $u \times u \times g$, т.е. электрический дипольный переход разрешён только между состояниями с различной чётностью.

Б. Остальные правила отбора

Вектор $\vec{d}$ имеет три компоненты: (e_x , e_y , e_z), поэтому остальные правила отбора можно получить, анализируя интегралы:

$$\left. \begin{aligned} \langle nlm | x | n'l'm' \rangle &= d_{x,ki} \\ \langle nlm | y | n'l'm' \rangle &= d_{y,ki} \\ \langle nlm | z | n'l'm' \rangle &= d_{z,ki} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{определяют вероятность} \\ &\text{поглощения / испускания} \\ &\text{ЭМ волны, поляризованной} \\ &\text{по осям } x, y, z \end{aligned}$$

1) $\Delta m_l = \pm 1$

Используем коммутаторы: $[L_z, x] = i\hbar y$; $[L_z, y] = -i\hbar x$:

$$\begin{aligned} \langle nlm | [L_z, x] | n'l'm' \rangle &= \langle nlm | L_z x - x L_z | n'l'm' \rangle = (m - m')\hbar \langle nlm | x | n'l'm' \rangle \\ \langle nlm | [L_z, x] | n'l'm' \rangle &= [L_z, x] = i\hbar y = i\hbar \langle nlm | y | n'l'm' \rangle. \end{aligned}$$

Приравниваем два варианта расчёта:

$$(m - m')\langle nlm | x | n'l'm' \rangle = i\langle nlm | y | n'l'm' \rangle \quad (1)$$

Аналогично через второй коммутатор $[L_z, y] = -i\hbar x$:

$$(m - m')\langle nlm | y | n'l'm' \rangle = -i\langle nlm | x | n'l'm' \rangle \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) получаем, что

$$(m - m')^2 = 1 \quad \text{или} \quad \left\langle nlm \left| \frac{x}{y} \right| n'l'm' \right\rangle = 0,$$

тогда для $d_{x,ki} \neq 0$, $d_{y,ki} \neq 0$ необходимо, чтобы

$$m = m' \pm 1.$$

Эти правила отбора соответствуют поляризации электромагнитной волны в плоскости xy (σ -поляризация), т.к. были проанализированы интегралы компонент d_x и d_y .

2) $\Delta m_l = 0$

Используем коммутатор $[L_z, z] = 0$:

$$\begin{aligned} \langle nlm | [L_z, z] | n'l'm' \rangle &= \langle nlm | L_z z - z L_z | n'l'm' \rangle = (m - m')\langle nlm | z | n'l'm' \rangle \\ \langle nlm | [L_z, z] | n'l'm' \rangle &= [L_z, z] = 0 = 0 \end{aligned}$$

Таким образом, чтобы $d_{z,ki} \neq 0$, необходимо, чтобы $m = m'$. Это соответствует поляризации электромагнитной волны параллельно оси z (π -поляризация).

3) $\Delta l = \pm 1$

Рассмотрим коммутатор $[L^2, [L^2, \vec{r}]] = 2\hbar^2(\vec{r}L^2 + L^2\vec{r})$.

Считаем матричный элемент двумя способами:

1) Используя правую часть:

$$\begin{aligned} \langle nlm | [L^2, [L^2, \vec{r}]] | n'l'm' \rangle &= 2\hbar^2 \langle nlm | \vec{r}L^2 + L^2\vec{r} | n'l'm' \rangle = \\ &= 2\hbar^4(l'(l'+1) + l(l+1)) \langle nlm | \vec{r} | n'l'm' \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

2) Раскрывая коммутатор по определению:

$$\begin{aligned} \langle nlm | [L^2, [L^2, \vec{r}]] | n'l'm' \rangle &= \langle nlm | L^2[L^2, \vec{r}] - [L^2, \vec{r}]L^2 | n'l'm' \rangle = \\ &= \hbar^2(l(l+1) - l'(l'+1)) \langle nlm | L^2\vec{r} - \vec{r}L^2 | n'l'm' \rangle = \\ &= \hbar^4(l(l+1) - l'(l'+1))^2 \langle nlm | \vec{r} | n'l'm' \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Приравнявая уравнения (3) и (4), получаем:

$$2(l'(l'+1) + l(l+1)) = (l(l+1) - l'(l'+1))^2,$$

иначе дипольный момент перехода равен 0: $\langle nlm | \vec{r} | n'l'm' \rangle = 0$.

Преобразуем левую и правую части этого равенства:

$$(l(l+1) - l'(l'+1)) = (l+l'+1)(l-l')$$

$$2(l'(l'+1) + l(l+1)) = (l+l'+1)^2 + (l-l')^2 - 1$$

Тогда получаем итоговое выражение, которое определяет правила отбора:

$$\underbrace{((l+l'+1)^2 - 1)}_{\text{всегда } \neq 0, \text{ кроме } l=l'=0, \text{ но такой переход запрещён по чётности}} \underbrace{((l-l')^2 - 1)}_{l=l' \pm 1} = 0$$

Стоит ещё раз обратить внимание, что переход $\Delta l = 0$ в водородоподобном атоме запрещён, поскольку квантовое число l в таком атоме определяет чётность волновой функции, а согласно правилу отбора Лапорта при электрическом дипольном переходе чётность должна измениться.

Помимо электрических дипольных переходов в некоторых системах могут наблюдаться квадрупольные электрические переходы, в которых электрическое поле взаимодействует с квадрупольным моментом. Обычно они существенно слабее в интенсивности (в $\sim 10^8$ и более раз). Правила отбора по l у них также отличаются: $\Delta l = 0, \pm 2$.

2. Правила отбора для многоэлектронного атома

Аналогичные правила существуют и для многоэлектронного атома. Для их получения необходимо проанализировать матричные элементы вида:

$$\vec{d}_{ki} = \left\langle \psi_k | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | \psi_i \right\rangle.$$

Точные вычисления показывают, что переходы между термами многоэлектронного атома разрешены при условиях:

- 1) $\Delta S = 0$, в $\vec{d}$ нет спиновых операторов.
- 2) $\Delta L = 0, \pm 1$, переход $L = 0 \rightarrow L = 0$ запрещён.

Чётность терма многоэлектронного атома определяется не l , а чётностью электронной конфигурации атома, поэтому переход $\Delta L = 0$ становится разрешён.

- 3) $\Delta J = 0, \pm 1$, переход $J = 0 \rightarrow J = 0$ запрещён.

4) При воздействии на систему внешнего поля также должно выполняться следующее правило: $\Delta M_J = 0, \pm 1$, поскольку энергия будет зависеть от M_J . Сохранение проекции J ($\Delta M_J = 0$) соответствует π -поляризации электромагнитной волны. Изменение проекции на ± 1 ($\Delta M_J = \pm 1$) соответствует σ -поляризации.

5) $\Delta l = \pm 1$, сохраняется требование на изменение момента того электрона, который возбуждается. К нему «добавляется» орбитальный момент фотона.

6) Переход возможен только с изменением чётности термина: чётный терм (g) $\leftrightarrow$ нечётный терм (u).

3. Полный магнитный момент атома

Полный магнитный момент атома $\vec{\mu}_J$ складывается из спинowego $\vec{\mu}_S$ и орбитального $\vec{\mu}_L$ магнитных моментов:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L,$$

где $\vec{\mu}_L = -\gamma_e \vec{L}$, $\vec{\mu}_S = -g_e \gamma_e \vec{S}$, $g_e \approx 2$. Пусть вектор $\vec{k}$ задаёт направление полного момента $\vec{J}$:

$$\vec{k} = \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|},$$

используем выражение для проекции вектора $\vec{a}$ на $\vec{b}$:

$$\text{pr}_{\vec{b}} \vec{a} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{b}|},$$

тогда получаем:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_J &= -(\text{pr}_{\vec{J}} \vec{L} + 2\text{pr}_{\vec{J}} \vec{S}) \vec{k} \gamma_e = -\gamma_e \left(\frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} + 2 \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} \right) \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \\ &= \gamma_e (\vec{S} \cdot \vec{J}) \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \frac{1}{2} (J^2 + S^2 - L^2); \quad (\vec{L} \cdot \vec{J}) = \frac{1}{2} (J^2 + L^2 - S^2); \quad |\vec{J}|^2 = J^2 = \\ &= -\gamma_e \frac{1}{2} \left[\frac{2J^2 + 2S^2 - 2L^2 + J^2 + L^2 - S^2}{J^2} \right] \vec{J} = -\gamma_e \left[1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right] \vec{J} \\ &\xrightarrow{\text{переход к квантовой механике, замена } J^2 \rightarrow \hbar^2 J(J+1) \text{ и т.д.}} -\gamma_e g_J \vec{J} \end{aligned}$$

Коэффициент пропорциональности между $\vec{\mu}_J$ и $\vec{J}$ обозначается g_J и носит название g -фактора Ланде:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

где g_J — фактор Ланде.

4. Многоэлектронный атом в магнитном поле

Термы атома $^{2S+1}L_J$ в отсутствии магнитного поля вырождены по квантовому числу M_J . В магнитном поле вырождение снимается и энергия начинает зависеть от M_J . Возможны два частных случая, в зависимости от величины магнитного поля: слабое поле $U_{LS} \gg U_H$ — эффект Зеемана, сильное поле $U_H \gg U_{LS}$ — эффект Пашена—Бака.

А. Эффект Зеемана

Энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем равна $-(\vec{\mu}, \vec{B})$, тогда гамильтониан:

$$H = \gamma_e g_J (\vec{J}, \vec{B}) = / \text{ в некоторой системе координат } \vec{B} = (0, 0, B) / = \gamma_e g_J J_z B.$$

Тогда дополнительная энергия мультиплета $^{2S+1}L_J$ в магнитном поле для состояния с произвольным M_J равна:

$$E = \gamma_e \hbar g_J B M_J = \mu_B g_J B M_J = / \mu_B = \beta / = g_J \beta B M_J.$$

Видно, что магнитное поле снимает вырождение по M_J , что приводит к расщеплению спектральных линий атома в магнитном поле — эффекту Зеемана. Расщепление на три линии называется нормальным эффектом Зеемана. Нормальный эффект Зеемана наблюдается при переходе между двумя мультиплетами с $S = 0$. Для мультиплета с нулевым спином $J = L$, поэтому $g_J = 1$, что приводит к одинаковому (с точки зрения расстояния между уровнями, $\beta B M_J$) расщеплению уровней обоих мультиплетов. Остальные ситуации, приводящие к более сложной картине расщепления, носят название аномального эффекта Зеемана.

В качестве примеров давайте разберём расщепление в слабом магнитном поле спектральной линии, соответствующей переходам:

- 1) $^1P \rightarrow ^1S$ — нормальный эффект Зеемана;
- 2) $^2D_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ — аномальный эффект Зеемана.

Обе эти ситуации показаны на рис. 5.1.

Поскольку согласно правилам отбора $\Delta S = 0$, то правило отбора, определяющее разрешённые переходы для эффекта Зеемана $\Delta M_J = 0, \pm 1$, фактически, эквивалентно $\Delta M_L = 0, \pm 1$. Линии, соответствующие переходам $\Delta M_L = 0$, имеют линейную поляризацию, параллельную приложенному магнитному полю, и носят название π -линий. Линии, соответствующие переходам $\Delta M_L = \pm 1$, имеют циркулярную поляризацию и называются σ -линии. Переходы с энергетического уровня, обладающего меньшей энергией, соответствуют поглощению электромагнитного излучения. Обратные переходы с вышележащего энергетического уровня соответствуют эмиссии.

Типичная величина расстояния между уровнями и, как следствие, расстояния между спектральными линиями в случае нормального эффекта Зеемана достаточно мала и составляет около $0,5 \text{ см}^{-1}$ в магнитном поле 1 Тл. В случае аномального эффекта Зеемана для точного определения расстояния между энергетическими уровнями

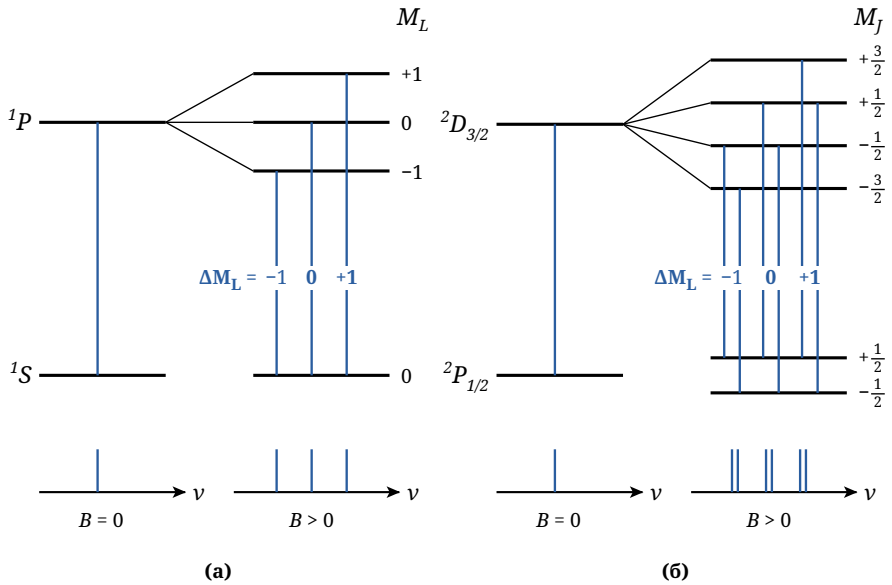


Рис. 5.1. Расщепление энергетических уровней атома в слабом внешнем магнитном поле: (а) нормальный эффект Зеемана, приводящий к расщеплению спектральной линии на три; (б) аномальный эффект Зеемана, приводящий к более сложному расщеплению.

необходимо учитывать также разную величину g_J для рассматриваемых мультиплетов. Например, для перехода ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$:

$$g_J({}^2D_{3/2}) = \frac{4}{5}; \quad g_J({}^2P_{1/2}) = \frac{2}{3},$$

что следует из определения g_J при подстановке соответствующих J, L, S :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Лекция 6. Эффект Пашена—Бака. Эффект Штарка.

Правила Вигнера—Витмера

1. Многоэлектронный атом в магнитном поле

Термы атома $^{2S+1}L_J$ в отсутствии магнитного поля вырождены по квантовому числу M_J . В магнитном поле вырождение снимается и энергия начинает зависеть от M_J . Возможны два частных случая, в зависимости от величины магнитного поля: слабое поле $U_{LS} \gg U_H$ — эффект Зеемана, сильное поле $U_H \gg U_{LS}$ — эффект Пашена—Бака.

Б. Эффект Пашена—Бака

Если энергия взаимодействия магнитных моментов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ с магнитным полем больше, чем энергия их взаимодействия между собой, то прежде чем учитывать спин-орбитальное взаимодействие, необходимо рассмотреть взаимодействие $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ с внешним полем $\vec{B}$. Гамильтониан без учёта спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$H = \gamma_e (\vec{L}, \vec{B}) + \gamma_e g_e (\vec{S}, \vec{B}) = /g_e \approx 2; \quad \vec{B} = (0, 0, B) / = \gamma_e B L_z + 2\gamma_e B S_z,$$

тогда энергии для произвольного состояния терма $|LM_L; SM_S\rangle$:

$$E = \gamma_e \hbar B M_L + 2\gamma_e \hbar B M_S = \beta B M_L + 2\beta B M_S = \beta B (M_L + 2M_S).$$

Рассмотрим в качестве примера расщепление линии, соответствующей переходу $^2S \rightarrow ^2P$, в сильном магнитном поле. Итоговый результат приведён на рис. 6.1.

Поскольку согласно правилам отбора $\Delta M_S = 0$, то изменение энергии в результате перехода определяется правилом отбора по M_L : $\Delta E = \beta B \Delta M_L = 0; \pm \beta B$, т.е. спектраль-

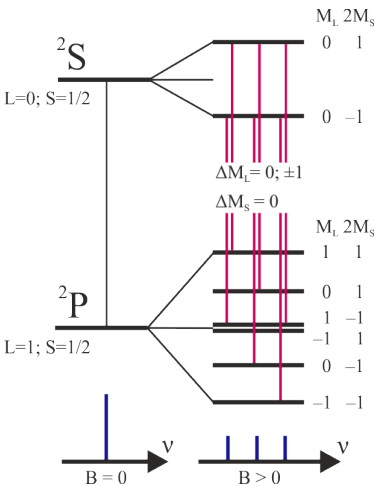


Рис. 6.1. Расщепление энергетических уровней атома в сильном магнитном поле. Эффект Пашена—Бака, приводящий к расщеплению спектральной линии на три.

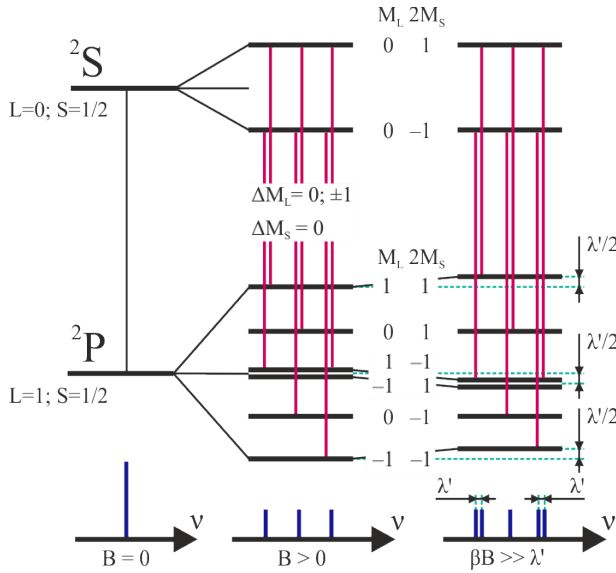


Рис. 6.2. Расщепление энергетических уровней атома в сильном магнитном поле с учётом слабого спин-орбитального взаимодействия.

ная линия в отсутствие спин-орбитального взаимодействия всегда расщепляется на три компоненты аналогично нормальному эффекту Зеемана.

В. Эффект Пашена—Бака. Учёт спин-орбитального взаимодействия

В данном случае гамильтониан будет иметь вид:

$$H = \gamma_e B L_z + 2\gamma_e B S_z + \lambda(\vec{L}, \vec{S}).$$

Слагаемое $\lambda(\vec{L}, \vec{S})$ удобно переписать, пользуясь свойством скалярного произведения, в виде:

$$\lambda(\vec{L}, \vec{S}) = \lambda\left(L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)\right) \quad (1)$$

Если рассматривать спин-орбитальное взаимодействие как возмущение, то первое слагаемое в уравнении (1) соответствует диагональным элементам матрицы возмущения, а второе слагаемое — недиагональным, т.е. оно смешивает различные волновые функции терма $|LM_L; SM_S\rangle$. Если спин-орбитальное взаимодействие существенно слабее взаимодействия с внешним магнитным полем $\beta B \gg \lambda \hbar^2$, то в первом порядке теории возмущений в гамильтониане можно оставить только диагональную часть. Таким образом энергии произвольного состояния $|LM_L; SM_S\rangle$ равны:

$$E = \beta B(M_L + 2M_S) + \lambda' M_L M_S,$$

где $\lambda' = \lambda \hbar^2$.

Учёт спин-орбитального взаимодействия для рассмотренного примера расщепления спектральной линии, соответствующей переходу $^2S \rightarrow ^2P$, в сильном магнитном поле приведён на рис. 6.2. Как видно из рисунка, спин-орбитальное взаимодействие привело к дополнительному расщеплению крайних линий в спектре на величину λ' .

2. Многоэлектронный атом в электрическом поле

А. Водородоподобный атом. Линейный эффект Штарка

Гамильтониан взаимодействия с электрическим полем имеет вид:

$$H = -(\vec{E}, \vec{d}) = / \vec{d} = -e\vec{r}; \quad e > 0; \quad \vec{E} = (0, 0, E) / = e z E,$$

где $\vec{r}$ — радиус-вектор электрона в атоме, E — напряжённость внешнего электрического поля.

Матричные элементы данного гамильтониана имеют общий вид:

$$\langle nlm | e z E | n'l'm' \rangle = e E \langle nlm | z | n'l'm' \rangle = e E d_{z,ki}.$$

Таким образом, они оказываются пропорциональны проекции на ось z дипольного момента перехода. Тогда для поиска ненулевых матричных элементов гамильтониана возможно использовать правила отбора для водородоподобного атома при π -поляризации:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_l = 0.$$

Электрические дипольные переходы между состояниями с квантовыми числами n_2 и n_1 , т.е. переходы $n_2 \rightarrow n_1$, в водородоподобном атоме имеют энергию:

$$h\nu = \frac{Z^2 j_0}{2 a_0} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Исторически переходы между разными n имеют именные названия, например:

$n_1 = 1; \quad n_2 = 2, 3, 4, \dots$	серия Лаймана, УФ диапазон
$n_1 = 2; \quad n_2 = 3, 4, \dots$	серия Бальмера, видимый диапазон
$n_1 = 3; \quad n_2 = 4, 5, \dots$	серия Пашена, ИК диапазон

В качестве примера рассмотрим расщепление первой линии Лаймана атома водорода, соответствующей переходу $n_1 = 1 \leftarrow n_2 = 2$, в электрическом поле.

Согласно озвученным выше правилам поиска ненулевых матричных элементов матрицы гамильтониана $\Delta l = \pm 1; \Delta m_l = 0$, единственным ненулевым элементом в базисе $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ является интеграл вида:

$$\langle 200 | H | 210 \rangle = \langle 2s | H | 2p_z \rangle = / \dots / = -3e E a_0,$$

тогда вся матрица имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -3e E a_0 & 0 & 0 \\ -3e E a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

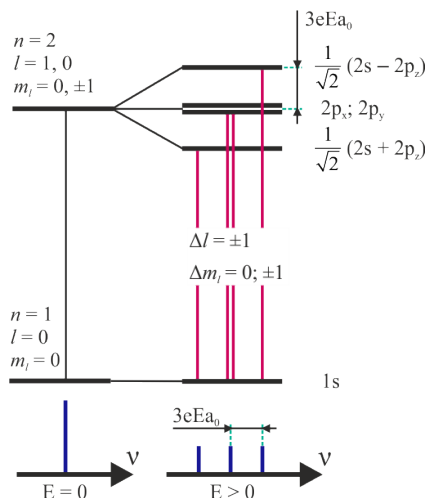


Рис. 6.3. Расщепление первой линии Лаймана атома водорода в электрическом поле.

Матрица является блочно-диагональной, что позволяет достаточно быстро определить её собственные числа и собственные вектора:

1) Два собственных числа равны 0. Им соответствуют собственные функции $2p_x, 2p_y$, т.е. эти уровни не изменяют энергию в электрическом поле.

2) Оставшиеся два собственных числа равны $\pm 3eEa_0$. Собственные функции:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z) \quad \text{для} \quad -3eEa_0; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z) \quad \text{для} \quad 3eEa_0.$$

Далее разрешённые переходы между получившимися энергетическими уровнями определяются по стандартным правилам отбора для водородоподобного атома $\Delta l = \pm 1; \Delta m_l = 0, \pm 1$. Не путать с правилами поиска ненулевых матричных элементов. Итоговый результат приведён на рис. 6.3.

Численное значение величины расщепления $6eEa_0$ между крайними линиями в спектре в электрическом поле напряжённостью 1 МВ/м достаточно мало и составляет $2,6 \text{ см}^{-1}$.

Б. Многоэлектронный атом. Квадратичный эффект Штарка

Линейный эффект Штарка наблюдается только в водородоподобных атомах в связи с вырождением энергетических уровней с одинаковым n . В многоэлектронных атомах это вырождение снимается и наблюдается только квадратичный эффект Штарка, соответствующий второму порядку невырожденной теории возмущений. Итоговые сдвиги энергетических уровней пропорциональны E^2 и оказываются ещё меньше по величине.

3. Термы двухатомной молекулы

При описании двухатомной молекулы прежде всего необходимо учесть, что задача перестаёт быть сферически симметричной, но при этом сохраняется аксиальная симметрия относительно оси молекулы z . Таким образом вместо квантового числа L термы двухатомных молекул классифицируются по квантовому числу M_L — проекции L на ось молекулы. Состояния с проекциями момента $\pm M_L$ оказываются вырожденными в отсутствие значительного спин-орбитального взаимодействия. Это можно объяснить следующим образом. При отражении молекулы относительно любой плоскости, в которой она лежит, проекция орбитального момента меняет знак, поскольку орбитальный момент является аксиальным вектором. Аксиальный вектор — это вектор, задаваемый векторным произведением двух векторов. Например, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Поведение вектора $\vec{L}$ относительно отражения в плоскости молекулы изображено на рис. 6.4. Таким образом, состояния $\pm M_L$ в двухатомной молекуле переходят друг в друга, поскольку при таком отражении энергия молекулы не меняется. Состояния $\pm M_L$ оказываются вырожденными.

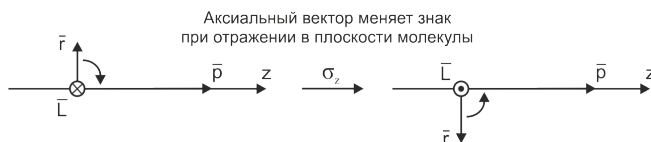


Рис. 6.4. Демонстрация изменения знака аксиального вектора при отражении в плоскости молекулы.

Термы двухатомных и линейных многоатомных молекул обозначаются в виде:

$$^{2S+1}\lambda_{g/u}^{+/-} \quad ^{2S+1}\lambda_{g/u}$$

где первое обозначение отвечает $\lambda = \Sigma$ ($M_L = 0$), второе — $\lambda = \Pi, \Delta, \dots$ ($M_L = \pm 1, \pm 2, \dots$). В обозначениях термов присутствуют дополнительные дескрипторы $+/-$ и g/u для Σ термов и g/u для остальных термов. Дескриптор g/u используется только при обозначении термов гомоядерных молекул и определяет поведение электронных волновых функций терма при инверсии молекулы относительно её центра. При таком преобразовании волновая функция или остаётся неизменной (g), или меняет знак (u). Для Σ термов также используют дополнительный дескриптор в виде символа $+/-$, который описывает поведение волновой функции терма относительно отражения в плоскости молекулы. При таком преобразовании волновая функция или остаётся неизменной ($+$), или меняет знак ($-$). Для всех остальных термов, кроме Σ , этот дескриптор не нужен, т.к. при отражении в плоскости молекулы состояние с проекцией орбитального момента $+M_L$ переходит в состояние $-M_L$. Итоговое обозначение термов двухатомных и линейных многоатомных молекул имеет вид:

А. Гетероядерные молекулы

$$^{2S+1}\lambda, \quad ^{2S+1}\Sigma^{+/-}$$

$$KB = 2(2S + 1); \quad KB = 2S + 1$$

где $\lambda = \Pi, \Delta, \dots$

Б. Гомоядерные молекулы

$$^{2S+1}\lambda_{g/u}, \quad ^{2S+1}\Sigma_{g/u}^{+/-}$$

$$KB = 2(2S + 1); \quad KB = 2S + 1$$

где $\lambda = \Pi, \Delta, \dots$

Учёт спин-орбитального взаимодействия при классификации термов двухатомных молекул приводит к расщеплению её термов по проекции полного момента на ось молекулы. В рамках курса строения вещества этот тип классификации молекулярных термов мы рассматривать не будем, ограничиваясь таким образом рассмотрением только молекул, образующихся из лёгких атомов.

4. Соответствие между термами атомов и термами образуемых ими молекул

А. Гетероядерные молекулы

Определим, в каких состояниях можно получить молекулу AB при свободном сближении двух разных атомов A и B в состояниях $^{2S_A+1}L_A$ и $^{2S_B+1}L_B$. В качестве альтернативной постановки задачи можно рассматривать диссоциацию молекулы AB в некотором состоянии $^{2S+1}\lambda$ на атомы A и B . Процедура определения возможных термов молекулы напоминает сложение моментов, только в данном случае складывается проекция орбитального момента на ось молекулы M_L , которая является хорошим квантовым числом.

Рассмотрим пример сведения атомов фтора и кислорода в основных состояниях (термы 2P и 3P , соответственно) с образованием молекулы OF :

$$F(^2P) \rightarrow OF \leftarrow O(^3P)$$

$$M_L = 1; 0; -1 \quad M_L = 1; 0; -1$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \quad S_2 = 1$$

а) Спины термов складываются без ограничений по правилам сложения моментов:

$$S = S_1 \oplus S_2 = \frac{1}{2} \oplus 1 = \frac{3}{2}; \frac{1}{2}$$

б) Проекция орбитальных моментов термов складываются в возможные значения проекции полного момента на ось молекулы $\lambda = M_{L_1} + M_{L_2}$. Отрицательные значения λ не рассматривают в силу симметрии относительно $\lambda = 0$.

$$\begin{aligned}\lambda = 2 &: (1; 1) & 1\Delta \text{ терм} \\ \lambda = 1 &: (1; 0), (0; 1) & 2\Pi \text{ терма} \\ \lambda = 0 &: (1; -1), (-1; 1), (0; 0) & 3\Sigma \text{ терма}\end{aligned}$$

в) Далее к каждому из получившихся молекулярных термов подписывается спин-овая мультиплетность:

$${}^4\Delta, {}^2\Delta \text{ или сокращённо } {}^{4,2}\Delta; \quad {}^{4,2}\Pi; {}^{4,2}\Pi \text{ или сокращённо } 2 \times {}^{4,2}\Pi; \quad 3 \times {}^{4,2}\Sigma$$

г) Сигма термы также необходимо классифицировать относительно поведения волновых функций при отражении в плоскости молекулы. Общее правило следующее (см. Ландау, Квантовая механика, §80). Половина из всех Σ термов всегда «+» термы, другая половина «-» термы. Дескриптор последнего определяется по формуле:

$$P = (-1)^{L_A + L_B} P_A P_B,$$

где P_i — чётность электронной конфигурации i -го атома, L_i — орбитальные моменты термов. Для рассматриваемого примера получаем: $P = (-1)^{1+1}(-1)^5(-1)^4 = -1$, т.е. третий сигма терм имеет дескриптор «-». Итоговый набор термов, в которых может получиться молекула OF при сведении атомов фтора и кислорода в основных состояниях, имеет вид:

$${}^{4,2}\Delta; \quad 2 \times {}^{4,2}\Pi; \quad 2 \times {}^{4,2}\Sigma^-; \quad {}^{4,2}\Sigma^+$$

Б. Гомоядерные молекулы. Правила Вигнера—Витмера

Случай гомоядерных молекул оказывается существенно сложнее. Правила сложения орбитальных моментов и спинов остаются неизменными, но возникает необходимость классифицировать получившиеся термы по чётности их волновых функций. Различают два случая: 1) сведение одинаковых атомов в одинаковых состояниях; 2) сведение одинаковых атомов в разных состояниях, например, основное и первое возбуждённое состояния.

Случай 2 более простой. Для определения всех возможных термов молекулы необходимо удвоить количество термов по сравнению со случаем гетероядерной молекулы, т.к. при инверсии молекулы, составленной из одинаковых атомов в разных состояниях, будут получаться 2 различных состояния, которым будут соответствовать 2 волновые функции. Из этих 2 волновых функций всегда можно составить симметричную и антисимметричную относительно операции инверсии волновые функции с одинаковыми квантовыми числами λ и S . Таким образом, вместо каждого терма ${}^{2S+1}\lambda$ гетероядерной молекулы будет получаться пара термов ${}^{2S+1}\lambda_g$ и ${}^{2S+1}\lambda_u$ гомоядерной молекулы, полученной из атомов в разных состояниях. Рассмотрим пример сведения двух атомов азота в основном и возбуждённом состояниях (термы 4S и 2D , соответственно) с образованием молекулы N_2 :

$$N({}^2D) \rightarrow N_2 \leftarrow N({}^4S)$$

$$L_1 = 2; \quad S_1 = \frac{1}{2}; \quad L_2 = 0; \quad S_2 = \frac{3}{2}$$

а) Складываем спины:

$$S = S_1 \oplus S_2 = \frac{1}{2} \oplus \frac{3}{2} = 2; 1$$

б) Собираем все возможные проекции λ как в гетероядерных молекулах:

$$\lambda = 2 : (2; 0) \quad 1\Delta \text{ терм}$$

$$\lambda = 1 : (1; 0) \quad 1\Pi \text{ терм}$$

$$\lambda = 0 : (0; 0) \quad 1\Sigma \text{ терм}$$

Дескриптор сигма термина: $(-1)^{2+0}(-1)^3(-1)^3 = 1$. Итого: ${}^{5,3}\Delta; {}^{5,3}\Pi; {}^{5,3}\Sigma^+$.

в) Удваиваем найденные в предыдущем пункте термы. Половина из них будет «g» терминами, вторая половина «u» терминами:

$${}^{5,3}\Delta_g; {}^{5,3}\Pi_g; {}^{5,3}\Sigma_g^+; \quad {}^{5,3}\Delta_u; {}^{5,3}\Pi_u; {}^{5,3}\Sigma_u^+$$

В случае молекулы, получающейся из атомов, находящихся в одинаковых состояниях, полное число термов в сравнении с гетероядерной молекулой не меняется. Тем не менее, для каждого из них необходимо определить дескрипторы g/u и $+/-$. Число термов каждого типа ($N_g; N_u$, а также $N_g^+; N_g^-; N_u^+; N_u^-$) определяется так называемыми правилами Вигнера—Витмера (см. Ландау, Квантовая механика, §80):

1) если λ нечётно, то $N_g = N_u$;

2) если $\lambda > 0$ и чётно, а также S чётный, то чётных термов на 1 больше, чем нечётных, т.е. $N_g = N_u + 1$;

3) если $\lambda > 0$ и чётно, а также S нечётный, то нечётных термов на 1 больше, чем чётных, т.е. $N_u = N_g + 1$;

4) если $\lambda = 0$ и S чётный, то $N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1$. Это правило легко запомнить, используя: $(+)(g) = (-)(u) = 1$ (т.к. S чётный), и помня, что «+» термов всегда больше;

5) если $\lambda = 0$ и S нечётный, то $N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$. Это правило легко запомнить, используя: $(+)(u) = (-)(g) = -1$ (т.к. S нечётный), «+» термов всегда больше.

В качестве примера рассмотрим сведение двух атомов фтора в основных состояниях (терм 2P) с образованием молекулы F_2 :

$$F({}^2P) \rightarrow F_2 \leftarrow F({}^2P)$$

$$L_1 = L_2 = 1; \quad S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$$

а) Складываем спины:

$$S = S_1 \oplus S_2 = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = 1; 0$$

б) Собираем все возможные проекции λ аналогично случаю гетероядерных молекул:

$$\lambda = 2 : (1; 1) \quad 1\Delta \text{ терм}$$

$$\lambda = 1 : (1; 0), (0; 1) \quad 2\Pi \text{ термина}$$

$$\lambda = 0 : (1; -1), (-1; 1), (0; 0) \quad 3\Sigma \text{ термина}$$

в) Применяем правила Вигнера—Витмера, чтобы определить дескрипторы термов:

1) Нечётный λ : $\Pi_g; \Pi_u$, добавляем спиновую мультиплетность: ${}^{3,1}\Pi_g; {}^{3,1}\Pi_u$.

2) Чётный $\lambda > 0$: $^1\Delta_g$; $^3\Delta_u$.

3) $\lambda = 0$, «+» термов всегда больше: $^1\Sigma_g^+$; $^1\Sigma_g^+$; $^1\Sigma_u^-$; $^3\Sigma_u^+$; $^3\Sigma_u^+$; $^3\Sigma_g^-$.

Итоговый набор термов, в которых может получиться молекула F_2 при сведении двух атомов фтора в основных состояниях, имеет вид:

$$^1\Delta_g; \quad ^3\Delta_u; \quad ^{3,1}\Pi_g; \quad ^{3,1}\Pi_u; \quad 2 \times ^1\Sigma_g^+; \quad ^1\Sigma_u^-; \quad 2 \times ^3\Sigma_u^+; \quad ^3\Sigma_g^-$$

Лекция 7. Приближение Борна—Оппенгеймера. Метод МО ЛКАО. Методы Рэлея—Ритца и Хьюккеля

1. Приближение Борна—Оппенгеймера

Даже самая простая молекула H_2^+ состоит из трёх частиц, и её гамильтониан не имеет аналитического решения без использования дополнительных приближений, в частности из-за наличия в нём кинетической энергии движения ядер. Однако масса ядра значительно превышает массу электрона (как минимум в 1836 раза для ядра атома водорода), поэтому скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов. В результате ядра создают электростатическое поле, в котором быстро двигаются электроны, успевая подстроиться почти мгновенно к любому изменению координат ядер. Таким образом, ядра можно считать неподвижными и решать уравнение Шрёдингера для их фиксированного положения. Такое описание движения электронов и ядер в молекулах носит название приближение Борна—Оппенгеймера. В этом случае набор решений при разном положении ядер позволяет получить поверхность потенциальной энергии и определить равновесную конформацию молекулы, которая соответствует минимуму поверхности потенциальной энергии. Для возбуждённых состояний приближение Борна—Оппенгеймера может не выполняться.

Рассмотрим для простоты одномерный аналог молекулы H_2^+ , в котором все три частицы расположены на оси z , как изображено на рисунке 7.1.

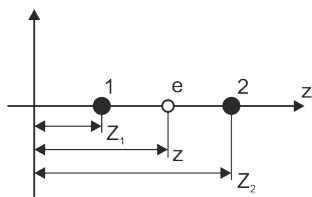


Рис. 7.1. Координаты, используемые при обсуждении приближения Борна—Оппенгеймера.

Гамильтониан такой молекулы имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \sum_{I=1}^2 \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial Z_I^2} + V(z, Z_1, Z_2) = T_e + T_N + V,$$

где оператор V описывает различные кулоновские взаимодействия ядер и электронов. Нас интересует решение стационарного уравнения Шрёдингера для такой системы:

$$H\psi(z, Z_1, Z_2) = E\psi(z, Z_1, Z_2).$$

Ищем решение в виде $\psi(z, Z_1, Z_2) = \xi_N(Z_1, Z_2)\varphi_e(z, Z_1, Z_2)$, т.е. в виде произведения ядерной и электронной волновой функции, причём φ_e параметрически зависит

от координат ядер Z_1, Z_2 , т.е. φ_e разная для разных положений ядер Z_1, Z_2 . Подставляем $\psi(z, Z_1, Z_2)$ в гамильтониан:

$$H\varphi_e\xi_N = \xi_N T_e \varphi_e + \varphi_e T_N \xi_N + V\varphi_e\xi_N + W = E\varphi_e\xi_N,$$

где

$$W = -\sum_{I=1}^2 \frac{\hbar^2}{2M_I} \left(2\frac{\partial\varphi_e}{\partial Z_I} \frac{\partial\xi_N}{\partial Z_I} + \frac{\partial^2\varphi_e}{\partial Z_I^2} \xi_N \right).$$

Слагаемое W описывает так называемые вибронные взаимодействия и возникает, поскольку φ_e зависит параметрически от Z_1, Z_2 . Если считать, что масса ядер M_I значительно превышает массу электронов, а также замечая, что M_I стоит в знаменателе W , то можно сказать, что $W \rightarrow 0$, и тогда получаем:

$$\begin{aligned} \xi_N T_e \varphi_e + \varphi_e T_N \xi_N + V\varphi_e\xi_N &= E\varphi_e\xi_N \\ \varphi_e T_N \xi_N + (T_e \varphi_e + V\varphi_e)\xi_N &= E\varphi_e\xi_N \end{aligned} \quad (1)$$

Причём для фиксированных положений ядер можно определить электронную энергию, параметрически зависящую от координат ядер Z_1, Z_2 :

$$(T_e \varphi_e + V\varphi_e) = E_e(Z_1, Z_2)\varphi_e \quad (2)$$

Фактически уравнение (2) представляет собой уравнение Шрёдингера для электрона в потенциале V , который зависит от фиксированного расположения ядер. Таким образом, $E_e(Z_1, Z_2)$ — это сумма электронного вклада в полную энергию молекулы и потенциальной энергии межъядерного отталкивания при фиксированных Z_1, Z_2 . Зависимость $E_e(Z_1, Z_2)$ от Z_1, Z_2 определяет поверхность потенциальной энергии. Подставим уравнение (2) в уравнение (1):

$$\varphi_e T_N \xi_N + E_e \varphi_e \xi_N = E \varphi_e \xi_N.$$

Сокращая φ_e , получаем:

$$T_N \xi_N + E_e \xi_N = E \xi_N \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой уравнение Шрёдингера на ξ_N , если ядерная потенциальная энергия системы имеет вид поверхности потенциальной энергии. Величина E — это полная энергия системы в приближении Борна—Оппенгеймера (см. также Минкин, стр. 98). При описании электронного строения молекул нас будет интересовать только электронное уравнение (2) для φ_e и $E_e(Z_1, Z_2)$. Для удобства будем записывать его далее без индекса e :

$$H\psi = E\psi,$$

где $H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V$, V — потенциальная энергия электрона в поле стационарных ядер и энергия взаимодействия ядер между собой, E — сумма электронной энергии и энергии межъядерного отталкивания при фиксированном положении ядер.

Критерий применимости приближения Борна—Оппенгеймера заключается в малости энергии частот колебаний молекулы по сравнению с разницей электронных энергий:

$$\frac{h\nu}{E_n^e - E_m^e} \ll 1,$$

где ν — наибольшая из частот малых колебаний ядер вблизи точки равновесия, E_n^e , E_m^e — энергии соседних электронных состояний.

Используя приближение Борна—Оппенгеймера и эллиптические координаты (μ, ν, φ) , изображённые на рисунке 7.2:

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}; \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R},$$

где φ — азимутальный угол вокруг «межъядерной» оси.

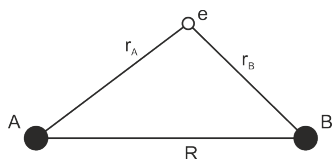


Рис. 7.2. Координаты, используемые для разделения переменных в гамильтониане молекулы H_2^+ .

В уравнении Шрёдингера для молекулы H_2^+ разделяются переменные, что позволяет решить его аналитически. Данная система напоминает атом водорода по «модельности» системы, но для случая описания молекул, а не многоэлектронных атомов.

Ещё одной модельной системой является задача Гайтлера—Лондона, которая описывает электронное строение молекулы H_2 (см. Минкин, стр. 100). Аналогичный подход к описанию более сложных молекул получил название метода валентных связей. В данном случае волновые функции молекулы строятся из комбинаций волновых функций атомов, образующих рассматриваемую молекулу.

2. Теория молекулярных орбиталей

Согласно предыдущему пункту даже для простейшей молекулярной системы H_2^+ оказывается достаточно тяжело решить уравнение Шрёдингера, несмотря на использование приближения Борна—Оппенгеймера. Для описания более сложных молекул нужно использовать дополнительные упрощения. Поскольку нам уже известно, как найти достаточно точные атомные орбитали, логичным шагом будет попытаться их использовать и представить молекулярные орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\psi = \sum_r C_r \chi_r.$$

Набор атомных орбиталей χ_r представляет собой базовый набор орбиталей для описания молекулярных орбиталей. Обычно он конечный, кроме того, все χ_r нормированы и действительны. Продемонстрировать логичность такого приближения

можно, проанализировав гамильтониан для H_2^+ . Используя обозначения с рисунка 7.2, гамильтониан имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{j_0}{r_A} - \frac{j_0}{r_B} + \frac{j_0}{R}.$$

Если электрон расположен близко к ядру A , то $r_A \ll r_B$, т.е.:

$$H \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{j_0}{r_A} + \frac{j_0}{R}.$$

За исключением последнего слагаемого (j_0/R), которое является константой в приближении Борна—Оппенгеймера, гамильтониан совпадает с гамильтонианом атома водорода, т.е. молекулярные орбитали в этой области пространства близки к орбиталам атома водорода. Аналогичные рассуждения верны и для области пространства $r_B \ll r_A$. Представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей учитывает оба этих факта.

3. Метод Рэлея—Ритца

Для нахождения энергий и коэффициентов C_i используют вариационный метод. Модификация вариационного метода, в которой пробная функция представляется в виде линейной комбинации некоторого базисного набора, носит название метода Рэлея—Ритца. Пробная волновая функция имеет вид:

$$\psi_{\text{tr}} = \sum_i C_i \varphi_i,$$

где коэффициенты C_i являются параметрами и варьируются. Тогда запишем отношение Рэлея для некоторого гамильтониана H :

$$E = \frac{\langle \psi_{\text{tr}} | H | \psi_{\text{tr}} \rangle}{\langle \psi_{\text{tr}} | \psi_{\text{tr}} \rangle} = \langle \psi_{\text{tr}} | H | \psi_{\text{tr}} \rangle / \langle \psi_{\text{tr}} | \psi_{\text{tr}} \rangle = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle}{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij}} \quad (4)$$

Физический смысл интегралов H_{ij} , S_{ij} будет обсуждаться далее. Для поиска минимума энергии варьируются коэффициенты C_i . Например, при варьировании произвольного C_i^* получаем:

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{\sum_{i,j} \delta C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij}} - \frac{\left(\sum_{i,j} \delta C_i^* C_j S_{ij} \right) \sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij}}{\left(\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij} \right)^2} = \text{уравнение (4)} / = \\ &= \frac{\sum_{i,j} \delta C_i^* C_j (H_{ij} - E S_{ij})}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij}} = 0, \quad \text{тогда} \quad \sum_{i,j} \delta C_i^* C_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, для произвольной вариации коэффициентов C_i^* необходимо, чтобы все коэффициенты перед δC_i^* были равны 0. Это даёт набор линейных уравнений (i штук) для поиска коэффициентов C_j разложения молекулярной орбитали по атомным:

$$\sum_j C_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

Такая система линейных уравнений имеет решение, если соответствующий ей определитель равен 0: $\det|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$. Это даёт набор энергий E , для каждой из которых можно найти собственный вектор, соответствующий набору коэффициентов C_i разложения искомой молекулярной орбитали по базису. В итоге с помощью такого подхода будет найдена волновая функция, соответствующая минимальной энергии. Обратите внимание, что для каких-то других свойств молекулы, например для дипольного момента, эта функция может быть иной, потому что в функционале вариационного метода нужно оптимизировать другую характеристику.

4. Молекула водорода. Метод Хюккеля

В молекуле водорода два электрона, поэтому в гамильтониане возникает слагаемое, которое описывает межэлектронное отталкивание. В многоэлектронном атоме для поиска волновых функций с учётом этого слагаемого использовался метод Хартри—Фока, который рассматривает движение каждого электрона в некотором эффективном потенциале, создаваемом ядрами и остальными электронами.

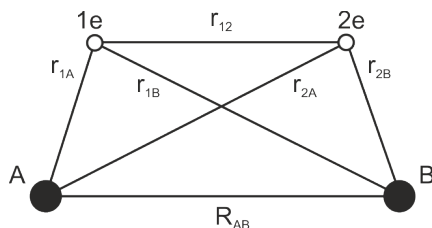


Рис. 7.3. Координаты, используемые для описания молекулы H₂.

Используя приведённые на рисунке 7.3 обозначения, гамильтониан молекулы водорода имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta'_1 - \frac{1}{2}\Delta'_2 - \frac{Z_A}{r'_{1A}} - \frac{Z_A}{r'_{2A}} - \frac{Z_B}{r'_{1B}} - \frac{Z_B}{r'_{2B}} + \frac{1}{r'_{12}} + \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}}.$$

В рамках метода Хартри—Фока используем вместо этого гамильтониана эффективный одноэлектронный гамильтониан:

$$H_{\text{eff}}(1) = -\frac{1}{2}\Delta'_1 - \frac{Z_A}{r'_{1A}} - \frac{Z_B}{r'_{1B}} + V_{\text{eff}}(1).$$

Далее используют вариационный метод Рэлея—Ритца, что приводит к уравнениям Рутаана (см. Минкин, стр. 111). В нашем случае использовать самосогласованность не представляется возможным в силу громоздкости вычислений, поэтому мы ограничиваемся простейшим качественным методом квантовой химии — методом Хюккеля. В нём основные интегралы не вычисляются точно, а рассматриваются как параметры. Итого для молекулы водорода пробная волновая функция в рамках метода молекулярных орбиталей имеет вид:

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2,$$

где φ_i — 1s атомная орбиталь i -го водорода. Используя метод Рэлея—Ритца для H_{eff} , получаем:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0,$$

где

$$H_{ii} = \langle \varphi_i | H_{\text{eff}} | \varphi_i \rangle = \alpha_i;$$

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H_{\text{eff}} | \varphi_j \rangle = \beta_{ij};$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

Здесь α_i — кулоновские интегралы, $\alpha_i < 0$, их оценкой служит потенциал ионизации; β_{ij} при $i \neq j$ — резонансные интегралы, $\beta_{ij} < 0$, оценка — αS_{ij} — интегралы перекрывания, $S_{ij} \sim 0,2$, отличные от нуля в той области, где φ_i и φ_j одновременно не равны нулю.

В методе Хюккеля обычно используют ещё два приближения на величину резонансных интегралов и интегралов перекрывания:

1) $S_{ij} = \delta_{ij}$; поскольку $S_{ij} \sim 0,2$, то это достаточно плохое приближение.

2) $\beta_{ij} = \begin{cases} \beta, & \text{если атомы } i \text{ и } j \text{ соединены ковалентной связью} \\ 0, & \text{в остальных случаях} \end{cases}$

Тогда для определителя, полученного с помощью метода Рэлея—Ритца, получим:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{\text{вводим безразмерную энергию, } x = (\alpha - E)/\beta} \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Полученный определитель называют определителем Хюккеля, откуда получаем, что $E_{1,2} = \alpha \pm \beta$, которым соответствуют одноэлектронные молекулярные орбитали:

$$\text{«+»} : \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2); \quad \text{«-»} : \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2).$$

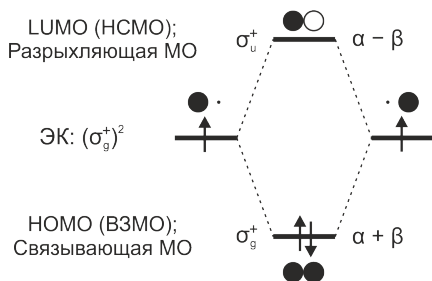


Рис. 7.4. Энергетические уровни и молекулярные орбитали молекулы H_2 .

Схема молекулярных орбиталей и их качественный вид приведены на рисунке 7.4. Посчитаем полную электронную энергию молекулы водорода:

$$E_{\text{полн}} = \sum_i n_i E_i,$$

где n_i — число электронов на молекулярной орбитали с энергией E_i . Таким образом, для молекулы водорода $E_{\text{полн}} = 2\alpha + 2\beta$. Принимая во внимание, что $\beta \sim S$, можно заключить, что именно интеграл перекрывания даёт выигрыш в энергии при образовании молекулы из атомов.

Если рассмотреть двухатомную гетероядерную молекулу, то кулоновские интегралы атомов, входящих в молекулу, будут различными. Например, если $\alpha_1 > \alpha_2$, что соответствует молекуле HF , тогда определитель Хюккеля имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0.$$

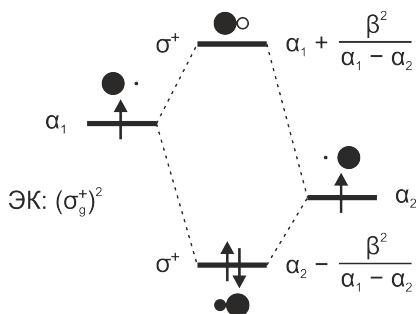


Рис. 7.5. Энергетические уровни и молекулярные орбитали гетероядерной двухатомной молекулы.

Его собственные числа и собственные вектора определяют молекулярные орбитали и энергетические уровни, которые изображены на рисунке 7.5. Как видно из рисунка, оба электрона попадают на связывающую молекулярную орбиталь, которая близка к атомной орбитали более электроотрицательного партнёра. В молекуле происходит значительный перенос заряда с образованием полярной связи.

Лекция 8. Молекулы водорода, кислорода и азота в теории МО ЛКАО

1. Описание двухатомных молекул на языке теории МО ЛКАО

При описании электронного строения двухатомных молекул мы в основном ограничимся качественным построением диаграммы молекулярных орбиталей. Для этого будем считать, что молекулярные орбитали образуются только из атомных орбиталей одинаковой симметрии, которые близки друг к другу по энергии. Только такие атомные орбитали имеют ненулевое перекрывание $S \neq 0$, что даёт выигрыш в энергии при образовании химической связи. Возможно образование молекулярных орбиталей следующего типа:

1) σ/σ^* молекулярные орбитали образуются из атомных орбиталей с $M_L = 0$. Например, из двух s , p_z или d_{z^2} атомных орбиталей, т.е. любых, имеющих нулевую проекцию орбитального момента. Различают два типа σ молекулярных орбиталей: σ_g^+ и σ_u^+ , которые отличаются поведением относительно операции инверсии (гомоядерные молекулы) и отражения в плоскости молекулы. Обозначают молекулярные орбитали двухатомных молекул аналогично их термам. Единственное отличие заключается в использовании маленькой буквы греческого алфавита для указания проекции орбитального момента на ось молекулы вместо заглавной.

2) π/π^* молекулярные орбитали образуются из атомных орбиталей с $M_L = \pm 1$. Например, из двух p_x , p_y , d_{xz} или d_{yz} атомных орбиталей, т.е. любых, имеющих проекцию орбитального момента равную ± 1 . Для простых двухатомных молекул π молекулярные орбитали всегда представляют собой пару вырожденных орбиталей. Относительно операции инверсии в гомоядерной двухатомной молекуле различают π_g и π_u орбитали.

3) δ/δ^* молекулярные орбитали образуются из атомных орбиталей с $M_L = \pm 2$. Например, из двух d_{xy} или $d_{x^2-y^2}$ атомных орбиталей, т.е. любых, имеющих проекцию орбитального момента равную ± 2 . Для простых двухатомных молекул также представляют собой пару вырожденных орбиталей. Относительно операции инверсии в гомоядерной двухатомной молекуле различают δ_g и δ_u орбитали.

Несколько примеров молекулярных орбиталей разного типа приведены на рисунке 8.1. Как видно из рисунка, интегралы перекрывания для σ , π , δ молекулярных орбиталей соотносятся между собой следующим образом: $S_\sigma > S_\pi > S_\delta$, тогда $|\beta_\sigma| > |\beta_\pi| > |\beta_\delta|$. Данное свойство будет использоваться для качественного определения относительной энергии молекулярных орбиталей различного типа в двухатомных молекулах. Обычно вид молекулярных орбиталей будет изображаться более схематично, как показано на рисунке 8.2.

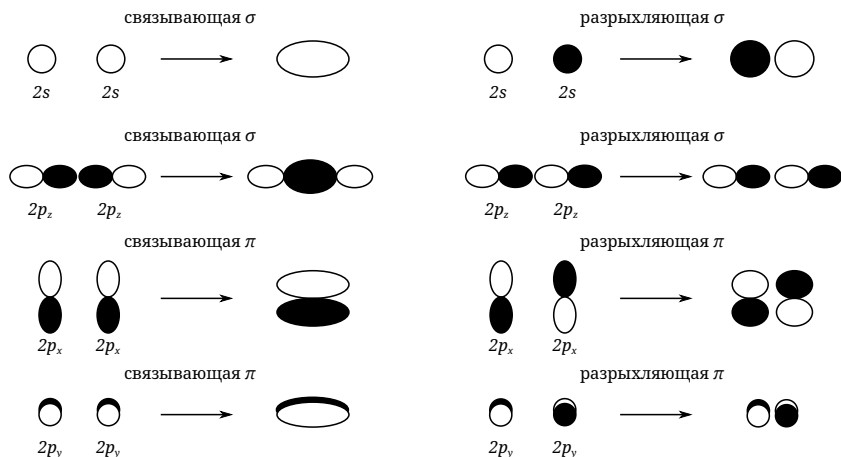


Рис. 8.1. Несколько примеров молекулярных орбиталей разного типа.

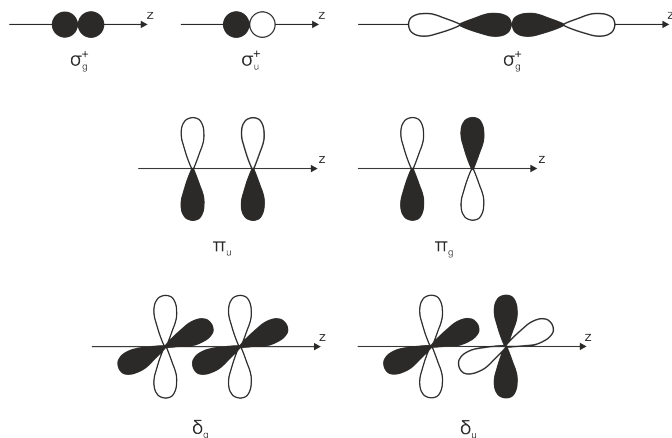


Рис. 8.2. Несколько примеров схематичного изображения молекулярных орбиталей разного типа.

2. Молекула водорода и её молекулярные термы

Полученная нами ранее структура энергетических уровней и молекулярных орбиталей молекулы водорода приведена на рисунке 8.3. Рассмотрим, как определить термы молекулы водорода и её производных исходя из молекулярной электронной конфигурации.

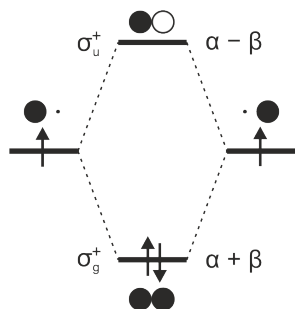


Рис. 8.3. Энергетические уровни и молекулярные орбитали молекулы H_2 .

1) Основное состояние молекулы водорода — электронная конфигурация $(\sigma_g^+)^2$. Конфигурация является полностью заполненной. По аналогии с термами атомов ей соответствует электронная конфигурация s^2 и единственный способ удовлетворить принципу Паули, что в данном случае означает рассадку электронов по молекулярным орбиталям. Таким образом, любая полностью заполненная электронная конфигурация двухатомной молекулы будет соответствовать $^1\Sigma_g^+$ терму.

2) Катион-радикал молекулы водорода H_2^+ — электронная конфигурация $(\sigma_g^+)^1$. Единственный электрон находится на σ_g^+ молекулярной орбитали с $M_L = 0$. Это эквивалентно электронной конфигурации s^1 для случая термов многоэлектронного атома. Таким образом, данной конфигурации соответствует дублетный сигма терм $^2\Sigma_g^+$.

3) Анион-радикал молекулы водорода H_2^- — электронная конфигурация $(\sigma_g^+)^2(\sigma_u^+)^1$. Два электрона полностью заполняют молекулярную орбиталь σ_g^+ , ещё один электрон расположен на молекулярной орбитали σ_u^+ . Это эквивалентно электронной конфигурации $1s^2 2s^1$ для случая термов многоэлектронного атома. Аналогично термам атомов, между группами «неэквивалентных» электронов термы ищутся независимо. Затем квантовые числа S и M_L получившихся термов складываются, дескрипторы перемножаются. В данном случае получится:

$$\underbrace{(\sigma_g^+)^2}_{^1\Sigma_g^+} \underbrace{(\sigma_u^+)^1}_{^2\Sigma_u^+} \Rightarrow \underbrace{^2\Sigma_u^+}_{(+)(+) = (+); (g)(u) = (u)} \text{ терм;}$$

$$\bar{0} \oplus \bar{1/2} = 1/2$$

4) Первое возбуждённое состояние молекулы водорода — электронная конфигурация $(\sigma_g^+)^1(\sigma_u^+)^1$. Аналогично предыдущему случаю термы для каждой группы ищутся независимо, затем их параметры складываются в итоговые термы:

$$\underbrace{(\sigma_g^+)^1}_{^2\Sigma_g^+} \underbrace{(\sigma_u^+)^1}_{^2\Sigma_u^+} \Rightarrow \underbrace{^3\Sigma_u^+ ; ^1\Sigma_u^+}_{(+)(+) = (+); (g)(u) = (u)} \text{ термы}$$

$$\bar{1/2} \oplus \bar{1/2} = 1, 0$$

Основным термом является терм с максимальным спином $^3\Sigma_u^+$, что аналогично правилам Гунда для многоэлектронного атома.

3. Молекула кислорода и её молекулярные термы

Интегралы перекрывания различных атомных орбиталей уменьшаются в порядке $S_\sigma > S_\pi > S_\delta$. Аналогичный порядок будет описывать изменение резонансных интегралов: $|\beta_\sigma| > |\beta_\pi| > |\beta_\delta|$. Кроме того, $2s$ орбитали атома кислорода полностью заполнены, поэтому не будут оказывать влияния на молекулярные термы. Последнее справедливо только в том случае, если между $2s$ и $2p$ атомными орбиталями большое расстояние по энергии, что выполняется во втором периоде для атомов неона, фтора и кислорода. Учитывая все указанные выше факторы, схема энергетических уровней и молекулярных орбиталей кислорода имеет вид, приведённый на рисунке 8.4.

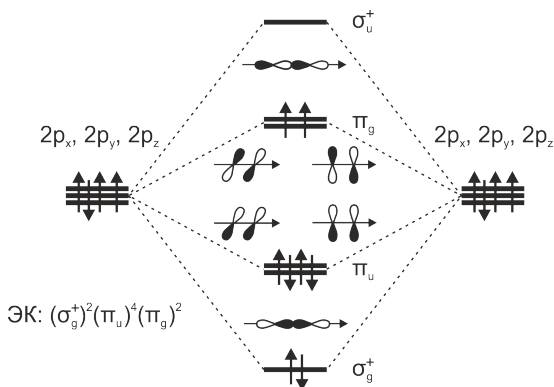


Рис. 8.4. Энергетические уровни и молекулярные орбитали молекулы O_2 .

Таким образом, основному состоянию молекулы кислорода соответствует электронная конфигурация $(\sigma_g^+)^2 (\pi_u)^4 (\pi_g)^2 \sim (\pi_g)^2$. Данная конфигурация напоминает электронную конфигурацию атома p^2 и содержит два «эквивалентных» электрона, расположенных на молекулярной орбитали π_g . Таким образом, нам необходимо учесть принцип Паули. В данном случае вместо молекулярных орбиталей π_x , π_y , образованных из двух атомных орбиталей p_x , p_y соответственно, используют базис их линейных комбинаций π_+ , π_- :

$$\pi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_x \pm i\pi_y)$$

Орбитали π_+ , π_- имеют определённую проекцию орбитального момента на ось молекулы $M_L = \pm 1$, что существенно облегчает описание поведения волновых функций термов относительно отражения в плоскости молекулы. Строим аналог таблицы Рассел—Саундерса, комбинируя в микросостояния доступные проекции двух «эквивалентных» электронов: по орбитальному моменту $M_L = +1, -1$ и по спиновому моменту $M_S = +1/2 (+), -1/2 (-)$:

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$\pi_+^+ \pi_+^-$	—
1	—	—	—
0	$\pi_+^+ \pi_-^+$	$\pi_+^+ \pi_-^-$ $\pi_+^- \pi_-^+$	$\pi_+^- \pi_-^-$
-1	—	—	—
-2	—	$\pi_-^+ \pi_-^-$	—

Ищем термы аналогично атомным термам. Выбираем по очереди состояния с максимальными M_L , M_S и строим для них соответствующие термы:

1) $M_S = 0$; $M_L = 2$. Терм $^1\Delta_g$. Дескриптор этого терма g , потому что в данной электронной конфигурации оба электрона располагаются на g молекулярной орбитали π_g . Всего в этом терме два состояния с проекцией орбитального момента $M_L = \pm 2$ и проекцией спина $M_S = 0$. Отмечаем их в таблице квадратными скобками:

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$[\pi_+^+ \pi_+^-]$	—
1	—	—	—
0	$\pi_+^+ \pi_-^+$	$\pi_+^+ \pi_-^-$ $\pi_+^- \pi_-^+$	$\pi_+^- \pi_-^-$
-1	—	—	—
-2	—	$[\pi_-^+ \pi_-^-]$	—

2) $M_S = 1$; $M_L = 0$. Терм $^3\Sigma_g^?$. Аналогично предыдущему случаю дескриптор этого терма относительно операции инверсии g . Дескриптор, описывающий поведение волновых функций данного терма относительно отражения в плоскости молекулы, будет определён далее. Всего в этом терме три состояния с проекцией спина $M_S = \pm 1, 0$ и проекцией орбитального момента $M_L = 0$. Отмечаем их в таблице фигурными скобками:

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$[\pi_+^+ \pi_+^-]$	—
1	—	—	—
0	$\{\pi_+^+ \pi_-^+\}$	$\{\pi_+^+ \pi_-^-$ $\pi_+^- \pi_-^+\}$	$\{\pi_+^- \pi_-^-$
-1	—	—	—
-2	—	$[\pi_-^+ \pi_-^-]$	—

3) Осталось последнее микросостояние $M_S = 0$; $M_L = 0$. Терм $^1\Sigma_g^?$. Волновая функция этого терма чётная относительно операции инверсии. Дескриптор, описывающий поведение волновой функции данного терма относительно отражения в плоскости

молекулы, будет определён далее. Всего в этом терме одно состояние с проекцией спина $M_S = 0$ и проекцией орбитального момента $M_L = 0$. Отмечаем его в таблице круглыми скобками, чтобы удостовериться, что нами были рассмотрены все возможные микросостояния данной системы:

M_L/M_S	1	0	-1
2	—	$[\pi_+^+ \pi_+^-]$	—
1	—	—	—
0	$\{\pi_+^+ \pi_-^+\}$	$\{\pi_+^+ \pi_-^-\}$ $(\pi_+^- \pi_-^+)$	$\{\pi_+^- \pi_-^-\}$
-1	—	—	—
-2	—	$[\pi_-^+ \pi_-^-]$	—

Чтобы определить дескрипторы сигма термов $+/-$, описывающие поведение волновых функций относительно отражения в плоскости молекулы, необходимо записать явный вид волновых функций. Процедура напоминает нахождение волновых функций термов атомов. Волновые функции термов легко строить, если в клетке таблицы Рассел—Саундерса ровно одно микросостояние. В этом случае функции определяются детерминантами Слейтера, т.к. полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки тождественных частиц. Берём микросостояние $\pi_+^+ \pi_-^+$ из терма ${}^3\Sigma_g^-$ в базисе $|M_L; M_S\rangle$ получаем:

$$\psi_1 = |01\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_+ \alpha & \pi_+ \alpha \\ \pi_- \alpha & \pi_- \alpha \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ \pi_- - \pi_- \pi_+) \alpha \alpha$$

Орбитальный момент $\vec{L}$ является аксиальным вектором, его направление при отражении в плоскости меняет знак, поэтому для базисных состояний с проекцией орбитального момента ± 1 , т.е. π_+ , π_- , справедливо следующее соотношение:

$$\sigma \pi_+ = \pi_-; \quad \sigma \pi_- = \pi_+,$$

где σ — операция отражения в плоскости молекулы, тогда в результате отражения в плоскости молекулы поведение волновой функции ψ_1 :

$$\sigma \psi_1 = \sigma \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ \pi_- - \pi_- \pi_+) \alpha \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_- \pi_+ - \pi_+ \pi_-) \alpha \alpha = -\psi_1.$$

Таким образом, это терм ${}^3\Sigma_g^-$. Остальные две функции этого терма с проекциями спина $M_S = 0, -1$ будут иметь точно такое же поведение при отражении в плоскости молекулы.

Волновая функция терма ${}^1\Sigma_g^+$ находится по ортогональности к функции терма ${}^3\Sigma_g^-$ $\psi_2 = |00\rangle$. Саму функцию ψ_2 можно найти, действуя оператором понижения S_- на ψ_1 :

$$\psi_2 = S_- \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_+ \pi_- - \pi_- \pi_+) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta + \beta \alpha),$$

тогда функция ψ_3 терма ${}^1\Sigma_g^+$ равна:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_+\pi_- + \pi_-\pi_+) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)}_{\text{синглет по спину}}.$$

Её поведение относительно отражения в плоскости молекулы можно рассмотреть аналогично ψ_1 , что даёт $\sigma\psi_3 = +\psi_3$, тогда это ${}^1\Sigma_g^+$ терм. Итого термы молекулы кислорода:

$${}^1\Delta_g; \quad {}^3\Sigma_g^-; \quad {}^1\Sigma_g^+$$

Основной терм — ${}^3\Sigma_g^-$.

Обратите внимание, что молекула кислорода в основном состоянии оказывается триплетной по спину, что достаточно нетипично для молекул. В свою очередь, так называемый «синглетный кислород» соответствует возбуждённому состоянию молекулы кислорода, поэтому оказывается высоко реакционноспособным.

4. Молекула азота и далее. Инверсия уровней

При движении к началу второго периода в атомах уменьшается расстояние в энергии между $2s$ и $2p$ орбиталями. В атоме азота оно становится таким маленьким, что приводит к перестройке схемы энергетических уровней молекулы N_2 , так называемой инверсии уровней. Это вызвано невозможностью пренебречь взаимодействием атомной орбитали $2s$ одного атома с орбиталями $2p_z$ другого. При этом обе эти орбитали имеют проекцию орбитального момента $M_L = 0$, т.е. они способны образовывать молекулярную орбиталь. Эксперимент показывает, что корректный порядок молекулярных орбиталей в молекуле азота и остальных двухатомных гомоядерных молекул второго периода (B_2 , C_2 , Be_2 , Li_2) отличается от молекул Ne_2 , O_2 , F_2 . Сравнение схем энергетических уровней всех двухатомных гомоядерных молекул второго периода приведено на рисунке 8.5. Молекуле азота в таком случае соответствует электронная конфигурация $(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(\pi_u)^4(2\sigma_g^+)^2$. Конфигурация полностью заполнена, поэтому основной терм будет ${}^1\Sigma_g^+$.

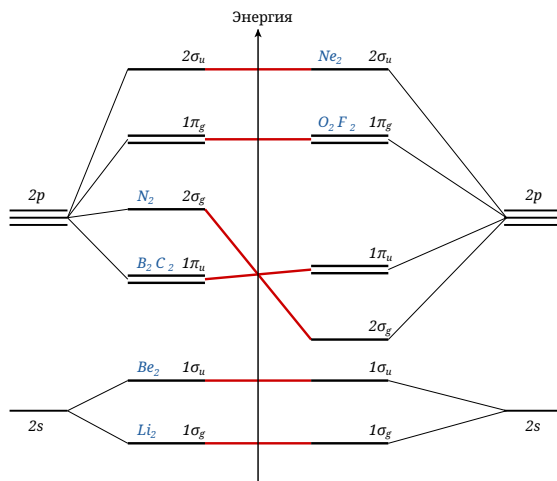


Рис. 8.5. Энергетические уровни и молекулярные орбитали двухатомных гомоядерных молекул второго периода. Название молекулы указано у наивысшего заполненного энергетического уровня данной молекулы. Обратите внимание на изменение в порядке следования молекулярных орбиталей между кислородом и азотом.

5. Правила отбора в двухатомных молекулах

Аналогично многоэлектронному атому при учёте классификации молекулярных термов линейных молекул по проекции орбитального момента на ось молекулы M_L можно получить следующие правила отбора [1, р. 386]:

1) $\Delta S = 0$, т.к. нет операторов спина в операторе взаимодействия молекулы с электромагнитной волной.

2) $\Delta M_L = 0$ (π -поляризация), ± 1 (σ -поляризация).

$$3) \begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix}$$

Данное правило отбора применимо только для Σ термов, что соответствует изменению проекции орбитального момента $\Delta M_L = 0$, т.е. π -поляризации. Таким образом, переходы вызывает только часть электромагнитной волны, поляризованная вдоль оси молекулы по оси z . Она не меняется при отражении в плоскости.

$$4) \begin{Bmatrix} g \\ u \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} u \\ g \end{Bmatrix}$$

Для гомоядерных молекул разрешены переходы только между состояниями с различной чётностью, поскольку $\vec{d}$ является нечётной функцией. Данное правило отбора аналогично правилу Лапорта для одноэлектронных атомов.

Лекция 9. Теория групп для химиков

1. Симметрия молекулярных систем. Операции симметрии

Понятие симметрии играет важную роль в определении электронного строения молекул. Симметрия волновой функции соответствует свойствам симметрии ядерных конфигураций молекул. Математической основой теории симметрии является теория групп, детальное рассмотрение которой выходит за рамки нашего курса. В основном мы будем использовать различные определения и возможности теории групп без детальных математических доказательств.

Молекулы могут обладать различными элементами симметрии, например, осями симметрии, плоскостями симметрии, центром инверсии и т.д. Операцией симметрии молекулы называют такое её движение относительно соответствующего элемента симметрии, которое приводит молекулу саму в себя. Различают следующие типы операций симметрии:

1) Поворот относительно оси симметрии на угол φ . Для обозначения операций и групп симметрии мы будем использовать символы Шёнфлиса. В данной нотации поворотная ось симметрии обозначается C_n , где $n = 2\pi/\varphi$ порядок оси.

2) Отражение в зеркальной плоскости σ . Существует три различных типа зеркальных плоскостей:

σ_h — если зеркальная плоскость перпендикулярна поворотной оси высшего порядка C_n ;

σ_v — если зеркальная плоскость проходит через ось высшего порядка C_n ;

σ_d — если зеркальная плоскость делит пополам угол между двумя осями C_2 , перпендикулярными главной оси высшего порядка C_n .

3) Инверсия относительно некоторой точки I .

4) Тожественное преобразование E , оставляющее положение молекулы неизменным.

5) Комбинация операций симметрии 1 и 2 — зеркально-поворотное преобразование S_n . В данном случае происходит поворот вокруг оси симметрии C_n с последующим отражением в плоскости симметрии σ_h : $S_n = \sigma_h C_n$. $S_1 \equiv \sigma_h$. Обратите внимание на порядок. Действие операций симметрии происходит справа налево аналогично операторам в квантовой механике. При этом операции симметрии необязательно коммутируют между собой, т.е. в общем случае их нельзя переставлять.

Несколько примеров различных операций симметрии приведены на рисунке 9.1.

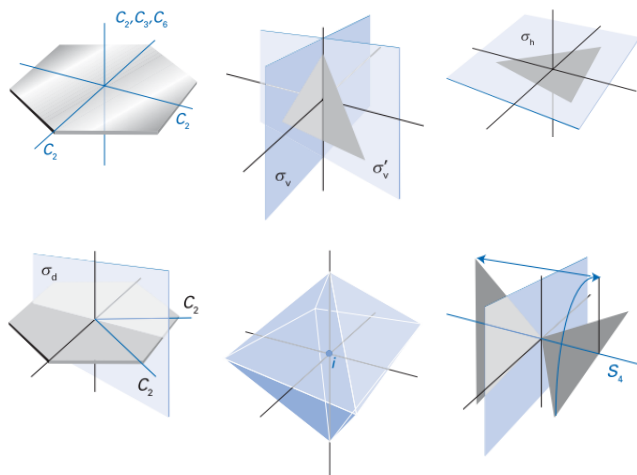


Рис. 9.1. Некоторые примеры операций симметрии вместе с их обозначением по Шёнфлису, показанные на примере различных геометрических фигур.

2. Точечные группы симметрии

Каждая молекула может быть охарактеризована присущими её структуре операциями симметрии. Полный набор этих операций, включая тождественное преобразование E , составляет группу симметрии. Например, для молекулы воды характерен набор операций симметрии E , C_2^z , σ_v^{xz} , σ_v^{yz} , который изображён на рисунке 9.2.

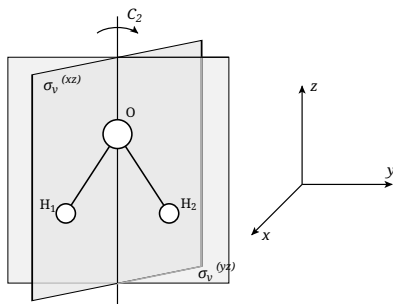


Рис. 9.2. Операции симметрии молекулы воды.

Одна точка в молекуле, а именно центр масс, не меняет своего положения при действии операций симметрии, поэтому такие группы называют точечными группами. Математическое множество объектов A , B , C , ... составляет точечную группу, если выполняются следующие условия:

- 1) замкнутость $A \cdot B = C$, где C также является элементом группы;

2) ассоциативность $ABC = A(BC) = (AB)C$;

3) существование единичного элемента $EA = AE = A$;

4) существование для любого элемента A обратного элемента $AA^{-1} = E$.

В нотации Шёнфлиса все точечные группы симметрии можно разделить на 5 основных типов:

1) циклические группы: C_{nv} , C_n , C_{nh} . В данных группах симметрии обязательно присутствует ровно одна ось симметрии порядка выше, чем первый. В группе C_n одна вертикальная полярная ось симметрии порядка n ; C_{nv} — одна вертикальная полярная ось порядка n и n плоскостей симметрии, расположенных вдоль неё; C_{nh} — одна ось порядка n (неполярная) и плоскость симметрии, перпендикулярная к ней. Если порядок оси равен 1, то реализуются частные случаи циклической группы симметрии: C_1 , C_s , C_i .

2) группы диэдра: D_n , D_{nh} , D_{nd} . Содержат ось симметрии n -ного порядка и n осей 2-го порядка, перпендикулярных главной оси. В группе D_n одна вертикальная ось симметрии порядка n и n перпендикулярных осей симметрии 2-го порядка; D_{nh} — одна вертикальная ось симметрии порядка n , n плоскостей вдоль неё и перпендикулярная ей плоскость симметрии; D_{nd} — одна вертикальная ось порядка n и n плоскостей вдоль неё.

3) группы перестановок: S_n . В данных группах содержится одна вертикальная зеркально-поворотная ось (зеркально-поворотное преобразование) порядка n .

4) группы высшей симметрии: T_d , T , T_h тетраэдрические; O_h , O октаэдрические; I_h , I икосаэдрические; $R(3)$, $R_h(3)$ сферические. Мы в основном будем использовать группы симметрии T_d и O_h . Группа T_d содержит оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости симметрии; группа O_h — сочетание осей симметрии октаэдра и координатных плоскостей симметрии.

5) «бесконечные» группы симметрии: $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$. К ним относятся линейные молекулы с аксиальной симметрией, что соответствует поворотной оси симметрии C_{∞} . Линейные молекулы с центром инверсии относятся к группе $D_{\infty h}$; без центра инверсии — к группе $C_{\infty v}$.

Соответствие обозначений групп симметрии символами Шёнфлиса и международной системы приведено в таблице 1. Схематичные примеры геометрических фигур, относящихся к разным группам симметрии, приведены на рисунке 9.3.

Таблица 1. Обозначение групп симметрии по Шёнфлису и его аналог в международной системе.

$C_i : \bar{1}$	$C_s : m$			
$C_1 : 1$	$C_2 : 2$	$C_3 : 3$	$C_4 : 4$	$C_6 : 6$
	$C_{2v} : 2mm$	$C_{3v} : 3m$	$C_{4v} : 4mm$	$C_{6v} : 6mm$
	$C_{2h} : 2/m$	$C_{3h} : \bar{6}$	$C_{4h} : 4/m$	$C_{6h} : 6/m$
	$D_2 : 222$	$D_3 : 32$	$D_4 : 422$	$D_6 : 622$
	$D_{2h} : mmm$	$D_{3h} : \bar{6}2m$	$D_{4h} : 4/mmm$	$D_{6h} : 6/mmm$
	$D_{2d} : \bar{4}2m$	$D_{3d} : \bar{3}m$	$S_4 : \bar{4}$	$S_6 : \bar{3}$
$T : 23$	$T_d : \bar{4}3m$	$T_h : m\bar{3}$	$O : 432$	$O_h : m\bar{3}m$

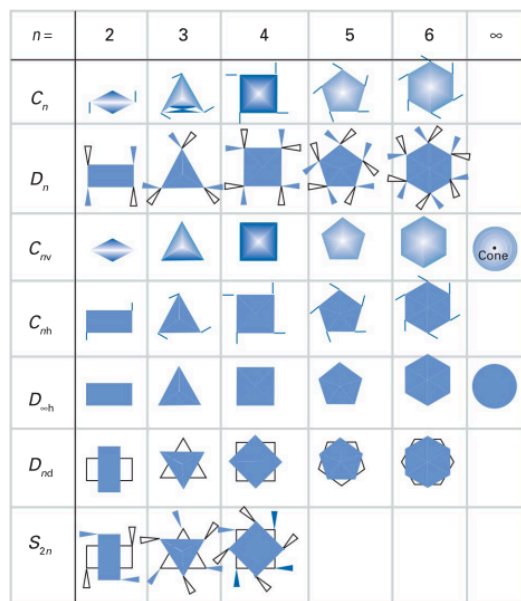


Рис. 9.3. Схематическое изображение геометрических фигур, относящихся к различным точечным группам симметрии.

3. Таблицы характеров точечных групп симметрии

Каждому элементу симметрии группы можно поставить в соответствие матрицу, выбранную таким образом, чтобы операции над отдельными матрицами удовлетворяли требованиям 1—4 предыдущего пункта. Набор матриц для всех операций симметрии группы образует представление группы Γ . Существует бесконечно большое число таких наборов, связанных между собой эквивалентными преобразованиями. Особое значение имеют так называемые неприводимые представления группы. Неприводимые представления — это представления, матрицы которых не приводятся эквивалентными преобразованиями к блочно-диагональному виду. Все сведения о группе симметрии содержатся в наборах матриц, соответствующих неприводимым

представлениям. Обычно эту информацию представляют в виде характера элемента группы. Характер $\chi(R)$ операции симметрии R равен следу (сумме диагональных элементов) матрицы, соответствующей R . Характеры, в отличие от самих матриц, не изменяются при смене системы координат, поэтому их удобно использовать в качестве представления группы симметрии. Полные наборы всех неприводимых представлений группы содержат так называемые таблицы характеров. Например, для группы симметрии C_{2v} таблица характеров имеет вид, приведённый в таблице 2.

Таблица 2. Таблица характеров группы симметрии C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Полное число операций симметрии в группе называется порядок группы и обозначается буквой h . В столбцах 2—5 таблицы 2 перечислены все операции симметрии данной группы, которые разбиты на так называемые классы эквивалентности. Если две произвольные операции симметрии z' и z принадлежат одному классу эквивалентности, то для них должно выполняться свойство: $z' = h^{-1} \cdot z \cdot h$, где h — это некоторый элемент симметрии данной группы. В первом столбце помимо названия группы симметрии приведены обозначения неприводимых представлений данной группы. Их названия зависят от значения характеров для разных операций симметрии см. [4, стр. 191]. Неприводимое представление, у которого все характеры равны 1, называется полносимметричным неприводимым представлением. Его точное обозначение зависит от группы симметрии, поэтому при необходимости мы будем обозначать его в общем виде как $\Gamma^{(0)}$. Вырожденные неприводимые представления, для которых размерность соответствующей матрицы равна 2, 3 и т.д., обозначают буквой E для случая двойного вырождения, буквой T для тройного вырождения и буквами A или B в случае однократно вырожденного неприводимого представления. Последний столбец таблицы 2 включает в себя примеры некоторых функций, которые преобразуются по соответствующим неприводимым представлениям, символы x, y, z соответствуют декартовым координатам некоторого полярного вектора, R_x, R_y, R_z соответствуют вращениям или координатам аксиального вектора.

4. Демонстрация матриц, соответствующих неприводимым представлениям

Рассмотрим гипотетическую молекулу, относящуюся к группе симметрии C_{3v} и состоящую из трёх атомов. Возьмём в качестве базиса атомные s -орбитали, обозначив их s_1, s_2, s_3 . Ближайшим примером является группа трёх атомов водорода в молекуле

аммиака, изображённая на рисунке 9.4. Атом азота мы не будем рассматривать, чтобы уменьшить размерность матриц.

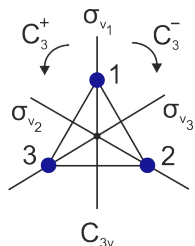


Рис. 9.4. Строение гипотетической молекулы, относящейся к группе симметрии C_{3v} , и её операции симметрии.

Все операции симметрии данной молекулы можно представить в виде матриц в базисе s_1, s_2, s_3 , которые соответствуют перестановке атомов в данной молекуле при действии рассматриваемой операции симметрии:

$$\sigma_{v_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{v_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{v_3} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$C_3^- = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad C_3^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

Получились приводимые представления данной группы симметрии, т.к. сменой базиса их можно привести к блочно-диагональному виду:

$$s'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + s_2 + s_3); \quad s'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1 - s_2 - s_3); \quad s'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3)$$

Запишем матрицы, соответствующие операциям симметрии R , в новом базисе. Для этого нужно составить матрицу перехода C , например, используя $\bar{S}'_i = \bar{S}_i \cdot C$, тогда

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Для операций симметрии $R' = C^{-1} \cdot R \cdot C$. Поиск матрицы, обратной к матрице C , осуществляется стандартным образом:

$$C^{-1} = \frac{1}{|C|} B^T$$

Здесь B — матрица алгебраических дополнений, определяемая из матрицы миноров M . В нашем случае:

$$M = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ -2 & -1 & -3 \\ 2 & 1 & -3 \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 2 & -1 & 3 \\ 2 & -1 & -3 \end{pmatrix}; \quad C^{-1} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 3 & -3 \end{pmatrix}$$

Тогда в новом базисе матрицы, соответствующие операциям симметрии, имеют вид:

$$\sigma'_{v_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma'_{v_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad \sigma'_{v_3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix};$$

$$C_3^{-'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad C_3^{+'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad E' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

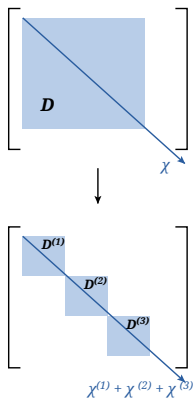


Рис. 9.5. Иллюстрация приведения некоторой матрицы к блочно-диагональному виду, что соответствует разложению приводимого представления группы симметрии на неприводимые представления.

Матрицы операций симметрии разбились на неприводимые представления, т.к. они стали блочно-диагональными в новом базисе. Иллюстрация приведена на рисунке 9.5. С точки зрения молекулы в базисе, соответствующем базису неприводимых представлений группы симметрии C_{3v} , матрица Хюккеля будет блочно-диагональной, что упрощает поиск энергий и молекулярных орбиталей. Из приведённых выше матриц можно определить характеры двух неприводимых представлений группы симметрии C_{3v} :

Двумерное представление E : $\chi_E(\sigma) = 0$; $\chi_E(C_3) = -1$; $\chi_E(E) = 2$.

Одномерное представление A_1 : $\chi_{A_1}(\sigma) = 1$; $\chi_{A_1}(C_3) = 1$; $\chi_{A_1}(E) = 1$.

Неприводимое представление A_1 называется неточным представлением, поскольку некоторые матрицы данного представления совпадают. У группы симметрии C_{3v} есть ещё одно неточное представление A_2 с характеристам: $\chi_{A_2}(\sigma) = -1$; $\chi_{A_2}(C_3) = 1$; $\chi_{A_2}(E) = 1$. Эти матрицы также воспроизводят таблицу умножения группы, приведённую в таблице 3. В таблице умножения указывают результат последовательного выполнения двух операций симметрии, указанных в строке и столбце соответственно. Любое представление группы должно воспроизводить таблицу умножения. Таблица характеров группы симметрии C_{3v} имеет вид, представленный в таблице 4.

Таблица 3. Таблица умножения группы симметрии C_{3v} . Операции зеркального отражения в плоскости переобозначены следующим образом: $\sigma_v = \sigma_{v_1}$; $\sigma'_v = \sigma_{v_2}$; $\sigma''_v = \sigma_{v_3}$.

Вторая / Первая	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v	E	C_3^-	C_3^+
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3^+	E	C_3^-
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Таблица 4. Таблица характеров группы симметрии C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$
A_1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

5. Симметризованные комбинации атомных орбиталей

Использование теории групп позволяет регулярным образом понижать размерность матрицы Хюккеля. Для этого вместо базиса атомных орбиталей необходимо использовать базис линейных комбинаций атомных орбиталей, которые соответствуют определённому неприводимому представлению $\Gamma^{(i)}$ данной группы симметрии.

Для некоторой симметризованной комбинации $\varphi(i)$ i -го неприводимого представления без учёта нормировки получим см. [1, р. 147]:

$$\varphi(i) = \sum_R \chi_i^{(R)} R \xi_j, \quad (1)$$

где ξ_j — одна из орбиталей исходного базиса.

Например, для молекулярной системы из трёх атомов, относящейся к группе симметрии C_{2v} и изображённой на рисунке 9.6, в базисе $2p$ орбиталей $\{\xi_j\}$, перпендикулярных плоскости рисунка, по выражению (1) получим:

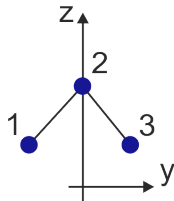


Рис. 9.6. Молекулярная система из трёх атомов, относящаяся к группе симметрии C_{2v} и используемая для демонстрации симметризованных комбинаций атомных орбиталей.

$$\begin{aligned}\varphi_1(a_1) &= \chi_{A_1}^{(E)} E \xi_1 + \chi_{A_1}^{(C_2)} C_2 \xi_1 + \chi_{A_1}^{(\sigma_v^{xz})} \sigma_v^{xz} \xi_1 + \chi_{A_1}^{(\sigma_v^{yz})} \sigma_v^{yz} \xi_1 = \\ &= 1 \cdot \xi_1 + 1 \cdot (-\xi_3) + 1 \cdot \xi_3 + 1 \cdot (-\xi_1) = 0\end{aligned}$$

Это означает, что симметризованной комбинации атомных орбиталей симметрии A_1 для данной молекулярной системы нет. Рассмотрим аналогично симметрию B_1 :

$$\begin{aligned}\varphi_2(b_1) &= \chi_{B_1}^{(E)} E \xi_1 + \chi_{B_1}^{(C_2)} C_2 \xi_1 + \chi_{B_1}^{(\sigma_v^{xz})} \sigma_v^{xz} \xi_1 + \chi_{B_1}^{(\sigma_v^{yz})} \sigma_v^{yz} \xi_1 = \\ &= 1 \cdot \xi_1 + (-1) \cdot (-\xi_3) + 1 \cdot \xi_3 + (-1) \cdot (-\xi_1) = 2\xi_1 + 2\xi_3 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 + \xi_3)\end{aligned}$$

Такая комбинация атомных $2p$ орбиталей преобразуется по B_1 неприводимому представлению, т.е. является симметризованной комбинацией.

В следующей лекции мы подробно рассмотрим более конкретный пример поиска симметризованного базиса и способ формализации вычислений.

6. Прямое произведение неприводимых представлений

Для многих задач теории строения молекул нужно знать свойства симметрии произведения двух функций f_A, f_B , причём свойства симметрии каждой из них в отдельности известны. На языке теории групп это означает, что нужно найти матричное представление Γ^D исходя из неприводимых представлений Γ^A, Γ^B , т.е. вычислить прямое произведение: $\Gamma^D = \Gamma^A \times \Gamma^B$.

Характер представления, являющегося прямым произведением двух представлений, для некоторой операции симметрии R равен произведению характеров исходных представлений:

$$\chi_D^{(R)} = \chi_A^{(R)} \cdot \chi_B^{(R)} \quad (2)$$

Например, определим симметрию произведения волновых функций группы C_{2v} , преобразующихся по A_1 и B_2 неприводимым представлениям. Данная процедура проиллюстрирована в таблице 5.

Таблица 5. Демонстрация процедуры поиска прямого произведения неприводимых представлений A_1 и B_2 группы симметрии C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
A_1	1	1	1	1	
B_2	1	-1	-1	1	
$[A_1 \times B_2]$	1	-1	-1	1	B_2 , т.е. $[A_1 \times B_2] = B_2$

Существует несколько важных для данного курса свойств прямого произведения:

1) Прямое произведение неприводимого представления самого на себя всегда содержит полносимметричное неприводимое представление: $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} = \Gamma^{(0)} + \dots$

2) Прямое произведение некоторого неприводимого представления $\Gamma^{(i)}$ на полносимметричное приводимое представление равно $\Gamma^{(i)}$: $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(0)} = \Gamma^{(i)}$.

3) Если в классе эквивалентности больше одной операции симметрии, то при умножении характеров согласно уравнению (2) определяется характер для всего класса эквивалентности, т.е.:

$$\chi_D^{(K\Xi)} = \chi_A^{(K\Xi)} \cdot \chi_B^{(K\Xi)}; \quad K\Xi \equiv c \Rightarrow \chi_D^{(c)} = \chi_A^{(c)} \cdot \chi_B^{(c)}$$

4) При прямом произведении двумерных и трёхмерных неприводимых представлений в результате всегда будет получаться приводимое представление. Чтобы разложить полученное приводимое представление, можно воспользоваться общим свойством характеров. Поскольку характер — это след матрицы, то к ним самим, а также к представлениям в целом применим закон сложения:

$$\Gamma^A = \Gamma^{A_1} + \Gamma^{A_2} + \Gamma^{A_3} + \dots + \Gamma^{A_k}$$

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma^{(i)}$$

Здесь a_i — коэффициент в разложении, причём сумма размерностей A_i равна размерности представления A .

Определим в качестве примера прямое произведение двумерного представления E группы симметрии C_{3v} самого на себя, т.е. $[E \times E]$. Процедура проиллюстрирована в таблице 6.

Таблица 6. Демонстрация процедуры поиска прямого произведения двумерного неприводимого представления E группы симметрии C_{3v} самого на себя.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
E	2	-1	0	
$[E \times E]$	4	1	0	$E + A_1 + A_2$
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	

Разложение приводимого представления по неприводимым представлениям можно осуществлять методом «пристального взглядывания», например, по анализу характера операции симметрии σ_v , т.к. для прямого произведения $[E \times E]$ он, согласно таблице 6, равен 0, а повторных неприводимых представлений в разложении прямого произведения обычно нет. Кроме этого, существует специальная формула:

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma^{(i)},$$

где коэффициенты определяются согласно следующему выражению:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \chi(R),$$

h — порядок группы. Аналогично для классов эквивалентности в целом:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi_i(c) \chi(c),$$

где $g(c)$ — количество операций в классе эквивалентности. Вывести данное выражение можно, используя малую теорему ортогональности теории групп см. [1, р. 142].

7. Правила отбора. Оценка интегралов по теории групп

Знание свойств симметрии прямых произведений очень полезно для качественного анализа интегралов вида:

$$M_{ij} = \int \varphi_i \hat{M} \varphi_j d\tau,$$

где $\hat{M}$ — квантово-механический оператор, φ_i, φ_j — волновые функции состояний i и j . Аналогично тому, что любой интеграл по симметричным пределам не равен нулю только если подынтегральная функция $f(x)$ является чётной:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \neq 0,$$

интеграл M_{ij} или любой подобный не равен 0 только если подынтегральному выражению соответствует полносимметричное неприводимое представление $\Gamma^{(0)}$ или, другими словами:

$$M_{ij} \neq 0, \quad \text{если} \quad \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(M)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(0)}.$$

Это эквивалентно следующему равенству:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(M)}.$$

Прямое произведение неприводимых представлений, по которым преобразуются функции φ_i, φ_j , должно содержать неприводимое представление, по которому в данной группе симметрии преобразуется оператор $\hat{M}$. Нам в основном будут нужны операторы $\hat{d}$, который определяет дипольный момент перехода, и оператор $\hat{H}$. Гамильтониан системы и его производные в любой группе симметрии относятся к полносимметричному неприводимому представлению $\Gamma^{(0)}$, т.к. все операции симметрии рассматриваемой группы переводят молекулу саму в себя, т.е. не меняют её свойства. Интеграл вида $\langle \varphi_i | \hat{d} | \varphi_j \rangle = \vec{d}_{ij}$ ранее мы называли дипольным моментом перехода, и он определял правила отбора электрических дипольных переходов. На языке теории групп правила отбора можно записать следующим образом:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(d)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(0)}.$$

Неприводимые представления $\Gamma^{(d)}$, по которым преобразуется оператор дипольного момента $\vec{d}$, совпадают с неприводимыми представлениями, по которым преобразуются декартовы координаты x, y, z , т.к. $\vec{d} = -e\vec{r} = -e(x, y, z)$. В свою очередь неприводимые представления декартовых координат обычно приводятся в таблицах характеров группы симметрии. Например, для группы C_{2v} согласно таблице 2:

$$\Gamma^{(d)} = \{A_1(z), B_1(x), B_2(y)\}.$$

Вторым очевидным правилом отбора является требование на сохранение спина $\Delta S = 0$ и его проекции $\Delta M_S = 0$.

8. Симметрическая и антисимметрическая часть прямого произведения

Прямое произведение предсказывает свойства симметрии произведения двух произвольных функций $f_A \cdot f_B$ исходя из свойств симметрии f_A и f_B в отдельности. В таблице 6 на примере прямого произведения $[E \times E]$ группы симметрии C_{3v} мы фактически проанализировали свойства симметрии произведения функций декартовых координат (x, y) самих на себя, поскольку данные координаты в этой группе симметрии преобразуются по E неприводимому представлению. С другой стороны, очевидно, что такое произведение соответствует следующим возможным комбинациям координат x и y : $\{x^2, yx, xy, y^2\}$. В нём содержатся две комбинации yx и xy , из которых можно сделать симметричную и антисимметричную комбинацию относительно перестановки. Эти комбинации имеют принципиальное значение с точки зрения перестановочной симметрии волновых функций, поэтому зачастую требуется отдельно определять симметрическую и антисимметрическую часть прямого произведения. Соответствующие характеры для операции симметрии R прямого произведения $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}$ определяются по выражениям см. [1, p. 154]:

$$\chi^+(R) = \frac{1}{2} [\chi^{(i)}(R)^2 + \chi^{(i)}(R^2)]; \quad \chi^-(R) = \frac{1}{2} [\chi^{(i)}(R)^2 - \chi^{(i)}(R^2)],$$

где $\chi^{(i)}(R)$ — характер операции симметрии R в неприводимом представлении $\Gamma^{(i)}$; $\chi^{(i)}(R^2)$ — характер операции симметрии R , выполненной два раза подряд, т.е. $R \cdot R$ в неприводимом представлении $\Gamma^{(i)}$; $\chi^+(R)$ — симметрическая часть прямого произведения; $\chi^-(R)$ — антисимметрическая часть прямого произведения.

В качестве примера определим симметрическую и антисимметрическую часть прямого произведения $[E \times E]$ в группе симметрии C_{3v} . Данная процедура проиллюстрирована в таблице 7 с учётом того, что $C_3 \cdot C_3 = C_3$; $\sigma_v \cdot \sigma_v = E$; $E \cdot E = E$.

Таблица 7. Демонстрация процедуры поиска симметрической и антисимметрической части прямого произведения $[E \times E]$ в группе симметрии C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
E	2	-1	0	
$[E \times E]$	4	1	0	$E + A_1 + A_2$
$[E \times E]_+$	3	0	1	$E + A_1$
$[E \times E]_-$	1	1	-1	A_2

Итого получается, что $[E \times E] = A_1 + [A_2] + E$, где $[A_2]$ в правой части выражения является обозначением антисимметрической части прямого произведения.

Лекция 10. Описание π -сопряжённых систем методом Хюккеля. Молекула воды в теории групп

1. Описание π -сопряжённых систем с помощью метода Хюккеля

Наиболее широкое применение метод Хюккеля получил для описания строения π -сопряжённых молекул. В данном случае орбитали с локальной σ и π симметрией могут быть рассмотрены отдельно. Термин локальная симметрия употребляется в контексте симметрии относительно индивидуального фрагмента молекулы А–В. Точность такого приближения может быть оценена с помощью величины константы сверхтонкого взаимодействия с α -протонами в органических радикалах, которая соответствует 5% спиновой плотности. Причины отдельного рассмотрения σ и π орбиталей включают:

а) разные неприводимые представления, т.к. π -система обычно перпендикулярна плоскости молекулы, в которой сосредоточены σ связи.

б) достаточно большая разница в энергии между соответствующими атомными орбиталями (см. молекулярные орбитали кислорода и азота).

Кроме того, при рассмотрении π -сопряжённых молекул базис атомных орбиталей обычно ограничивается только $1s$ атомными орбиталями для π -систем гипотетических молекул H_n или $2p_z$ орбиталями для обычных π -сопряжённых систем. Считается, что каждый центр предоставляет в общую π -систему по одному электрону. Для описания и сравнения различных молекул полезно ввести некоторые характеристики, которые могут быть рассчитаны из молекулярных орбиталей.

а) Электронная плотность или π -заряд q_i на i -ом центре π -системы. Для удобства также вводят парциальный заряд на i -ом центре в k -ой молекулярной орбитали, q_i^k . В частности, если k -ая орбиталь имеет вид:

$$\psi_k = \sum_i C_i^k \varphi_i,$$

то парциальный заряд равен $q_i^k = |C_i^k|^2$. Полный заряд на центре складывается из парциальных:

$$q_i = \sum_k n_k q_i^k,$$

где n_k — количество электронов на k -ой молекулярной орбитали.

б) Спиновая плотность ρ_i на i -ом центре π -системы:

$$\rho_i = \sum_{n_k=1} |C_i^k|^2,$$

где сумма берётся по всем однократно занятым молекулярным орбиталям (орбиталям неспаренного электрона).

в) Порядок π -связи между центрами i и j , b_{ij} , а также парциальный порядок связи в k -ой молекулярной орбитали, b_{ij}^k :

$$b_{ij}^k = C_i^k C_j^k; \quad b_{ij} = \sum_k n_k b_{ij}^k$$

г) заряд атома (не путать с π -зарядом) $Q_i = \eta_i - q_i$, где η_i — число электронов, вносимых в π -систему.

д) полная электронная энергия:

$$E_{\text{полн}} = \sum_k n_k E_k,$$

где E_k — электронная энергия k -ой молекулярной орбитали.

2. Простейшие примеры на языке метода Хюккеля

а) Этилен $CH_2 = CH_2$ или хюккелевская система вида: 

В данном случае определитель Хюккеля имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

где $x = (\alpha - E)/\beta$. Определитель получен в рамках стандартных ограничений на величины обменного и резонансного интегралов между центрами i и j , используемыми в методе Хюккеля:

$$S_{ij} = \delta_{ij}; \quad \alpha_i = \alpha; \quad \beta_{ij} = \begin{cases} \beta, & \text{если } i \text{ и } j \text{ связаны ковалентной связью} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$$

Таким образом, $x = \pm 1$, соответствующие молекулярные орбитали имеют вид:

$$\bar{C}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2); \quad \bar{C}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

где φ_i — $2p_z$ атомные орбитали. Итоговая схема энергетических уровней имеет вид, изображённый на рисунке 10.1. Используя молекулярные орбитали можно рассчитать различные характеристики, приведённые в пункте 1.

$$\pi\text{-заряд: } q_1 = q_2 = 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$\text{порядок связи: } b_{12} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

$$\text{заряд: } Q_1 = Q_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\text{полная электронная энергия: } E_{\text{полн}} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

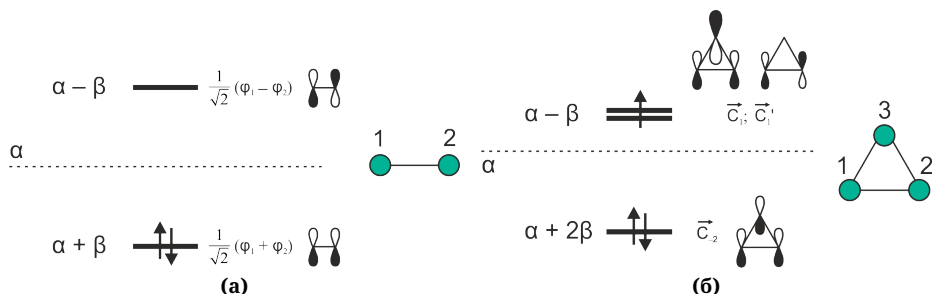


Рис. 10.1. Схемы энергетических уровней простейших хюккелевских систем: (а) этилен; (б) циклопропенильный радикал.

б) Циклопропенильный радикал, хюккелевская система вида:



Определитель Хюккеля имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^3 - 3x + 2 = 0; \quad x = -2; 1; 1$$

Соответствующие молекулярные орбитали имеют вид:

$$\bar{C}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2); \quad \bar{C}'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2);$$

$$\bar{C}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

Используя приведённые молекулярные орбитали для данного радикала можно рассчитать спиновую плотность на различных центрах в π -системе:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \frac{1}{3}; \quad \rho_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{2}; \quad \rho_3 = \frac{4}{6} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot 0$$

При наличии в системе не полностью заполненных групп вырожденных молекулярных орбиталей для расчёта характеристик q_i , b_{ij} , ρ_i необходимо «усреднить» рассчитанные величины для каждой орбитали вырожденной группы, как это было сделано при расчёте спиновой плотности в циклопропенильном радикале.

в) Циклопропенильный радикал, теория групп:



Регулярный способ понижения размерности матрицы Хюккеля, т.е. её приведения к блочно-диагональному виду, заключается в использовании теории групп. Рассмотрим

рим алгоритм поиска энергетических уровней и соответствующих им молекулярных орбиталей по теории групп.

1) Определение группы симметрии и базиса

Считаем, что циклопропенильный радикал имеет строение правильного треугольника, тогда он относится к группе симметрии D_{3h} . В качестве базиса будем использовать $2p_z$ атомные орбитали углерода. В рассматриваемой π -системе всего три атома углерода, т.е. базис: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$.

2) Поиск симметризованных комбинаций атомных орбиталей

Для поиска симметризованных комбинаций атомных орбиталей строим таблицу, в которой рассматриваем эффект действия каждой операции симметрии данной группы на каждую базисную атомную орбиталь. При этом начальный базис лучше всего разбить на группы, внутри которых базисные функции переходят в результате действия операций симметрии только сами в себя. Некий аналог классов эквивалентности. В дальнейшем это упростит разложение строчки характеров, соответствующей преобразованию базисных функций, по неприводимым представлениям. Иллюстрация описанных действий приведена в таблице 1. Итоговая строчка характеров $\Gamma(3\varphi)$ определяется как количество атомных орбиталей, которые в результате действия операции симметрии перешли сами в себя с сохранением фазы (характер +1) или с инверсией фазы (характер -1).

Таблица 1. Иллюстрация процедуры поиска симметризованных комбинаций атомных орбиталей. Во 2—4 строках таблицы числами 1, 2, 3 обозначены, соответственно, атомные орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$.

D_{3h}	E	$2C_3^z$	$3C_2'$	σ_h^{xy}	$2S_3$	$3\sigma_v$	
φ_1	1	2 3	-1 -3 -2	-1	-2 -3	1 3 2	
φ_2	2	3 1	-3 -2 -1	-2	-3 -1	3 2 1	
φ_3	3	1 2	-2 -1 -3	-3	-1 -2	2 1 3	
$\Gamma(3\varphi)$	3	0	-1	-3	0	1	$E'' + A_2''$

Итоговая строчка характеров должна быть разложена по неприводимым представлениям данной группы симметрии, что соответствует симметриям комбинаций атомных орбиталей. В данном случае получилось E'' и A_2'' . Если базис атомных орбиталей был предварительно разбит на группы, внутри которых базисные функции переходят в результате действия операций симметрии только сами в себя, то в таком разложении не может быть повторных неприводимых представлений, что существенно упрощает процедуру разложения.

Далее чтобы получить симметризованные комбинации атомных орбиталей, соответствующие E'' и A_2'' неприводимым представлениям нужно:

а) взять вторую, третью или четвёртую строку таблицы 1, например, описывающую поведение атомной орбитали φ_1 (вторая строка), и умножить её поэлементно на строку характеров тех неприводимых представлений, которые есть в $\Gamma(3\varphi)$. Для двумерного или трёхмерного неприводимого представления нужно брать, соответ-

ственно две или три строки из таблицы, аналогичной таблице 1. В данном случае будем использовать вторую и третью строки таблицы 1.

б) записать результат в виде комбинаций атомных орбиталей с множителями из **а)**. Например, для рассматриваемого примера, второй строки таблицы 1 и неприводимого представления A_2'' :

$$\begin{aligned} \xi_1 = & 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot \varphi_2 + 1 \cdot \varphi_3 - 1 \cdot (-\varphi_1) - 1 \cdot (-\varphi_3) - 1 \cdot (-\varphi_2) - 1 \cdot (-\varphi_1) - \\ & - 1 \cdot (-\varphi_2) - 1 \cdot (-\varphi_3) + 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot \varphi_3 + 1 \cdot \varphi_2 = 4\varphi_1 + 4\varphi_2 + 4\varphi_3 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \end{aligned}$$

в) разделить на порядок группы/нормировать получившуюся комбинацию

Применяя описанную процедуру получим следующие симметризованные комбинации атомных орбиталей:

$$\begin{aligned} A_2'' : \quad \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3); \\ E'' : \quad \xi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3); \quad \xi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_3) \end{aligned}$$

Обратите внимание, что двумерному неприводимому представлению E'' соответствуют две комбинации. Кроме того, они получились не ортогональными друг к другу. Их необходимо ортогонализировать по процедуре Грамма-Шмидта или изначально составить комбинации атомных орбиталей таким образом, чтобы удовлетворить требованиям взаимной ортогональности и свойствам симметрии неприводимого представления E'' . В данном случае такими свойствами обладает следующая комбинация:

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3); \quad \xi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3)$$

Обычно её находят без процедуры ортогонализации Грамма-Шмидта. Используют одну из комбинаций, найденную по стандартной процедуре. Вторую же пишут по ортогональности с дополнительным требованием равновероятности найти каждую из трёх атомных орбиталей в итоговой комбинации симметризованных орбиталей. Последнее условие, фактически, является требованием химической эквивалентности центров рассматриваемой молекулы, которые соответствуют одному неприводимому представлению.

3) Построение блоков матрицы Хюккеля

Симметризованный базис приводит матрицу Хюккеля к блочно-диагональному виду, что схематично изображено на рисунке 10.2.

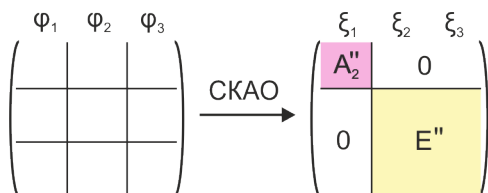


Рис. 10.2. Изменения матрицы Хюккеля при переходе к базису симметризованных комбинаций атомных орбиталей (СКАО).

Блоки матрицы Хюккеля можно найти с помощью расчёта интегралов вида $\langle \xi_i | H_{\text{eff}} | \xi_j \rangle$, где ξ_i, ξ_j — симметризованные комбинации атомных орбиталей, H_{eff} — эффективный гамильтониан рассматриваемой молекулярной системы с учётом приближений метода молекулярных орбиталей (см. лекцию 7). Например, для A_2'' неприводимого представления получим:

$$\begin{aligned} \langle \xi_1 | H_{\text{eff}} | \xi_1 \rangle &= \frac{1}{3} \langle \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 | H_{\text{eff}} | \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \overbrace{\langle \varphi_i | H_{\text{eff}} | \varphi_i \rangle}^{\alpha} + \\ &+ \frac{1}{3} \left\{ \underbrace{2 \langle \varphi_1 | H_{\text{eff}} | \varphi_2 \rangle}_{2\beta} + \underbrace{2 \langle \varphi_1 | H_{\text{eff}} | \varphi_3 \rangle}_{2\beta} + \underbrace{2 \langle \varphi_2 | H_{\text{eff}} | \varphi_3 \rangle}_{2\beta} \right\} = \alpha + 2\beta \rightarrow x + 2 \end{aligned}$$

Тогда блок матрицы Хюккеля для симметризованной комбинации, соответствующей симметрии A_2'' имеет вид:

$$|x + 2| = 0$$

Аналогично для E'' неприводимого представления:

$$\begin{vmatrix} \overbrace{x-1}^{\xi_2} & \overbrace{0}^{\xi_3} \\ 0 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow[\text{рассмотреть матрицу } 1 \times 1]{\text{для одного двумерного НР достаточно}} \quad |x-1| = 0$$

Обратите внимание, что если для рассматриваемой молекулярной системы есть только одна комбинация, соответствующая двумерному или трёхмерному неприводимому представлению, то достаточно построить блок матрицы Хюккеля размером 1×1 . При этом можно использовать любую из найденных симметризованных комбинаций данной симметрии. Найденный энергетический уровень будет, соответственно, двукратно или трёхкратно вырожден.

Если же в рассматриваемой молекулярной системе есть пара или более вырожденных двухмерных или трёхмерных неприводимых представлений, то рекомендуется строить полноценный блок матрицы Хюккеля. Например, для двух двухмерных представлений размерность блока матрицы Хюккеля должна быть 4×4 . Тем не менее все энергетические уровни, соответствующие двухмерным и трёхмерным неприводимым представлениям окажутся, соответственно, двукратно и трёхкратно вырожденными.

4) Расчёт энергетических уровней и молекулярных орбиталей

$$A_2'' : |x + 2| = 0; \quad x = -2; \quad E = \alpha + 2\beta; \quad \psi_1 = \xi_1$$

$$E'' : |x - 1| = 0; \quad x = 1; \quad E = \alpha - \beta; \quad \psi_2 = \xi_2; \quad \psi_3 = \xi_3$$

Уровень, отвечающий представлению E'' , двукратно вырожден. Итоговая схема энергетических уровней приведена на рисунке 10.3.

5) Нахождение термов различных электронных конфигураций

На примере циклопропенильного радикала рассмотрим процедуру нахождения термов нелинейных молекул. В этом случае в качестве обозначения термов используют символ $^{2S+1}\Gamma$, где Γ обозначение неприводимого представления, процедура поиска

которого будет описана далее. Согласно рисунку 10.3, электронная конфигурация основного состояния циклопропенильного радикала $(a_2'')^2(e'')^1$. Обратите внимание, что при обозначении симметрии молекулярных орбиталей используют строчные символы, соответствующие неприводимым представлениям, а не прописные. Кроме того, любой полностью заполненной электронной конфигурации некоторой молекулы всегда соответствует терм ${}^1\Gamma^{(0)}$, где $\Gamma^{(0)}$ — обозначение полносимметричного неприводимого представления в данной группе симметрии, например, 1A_1 .

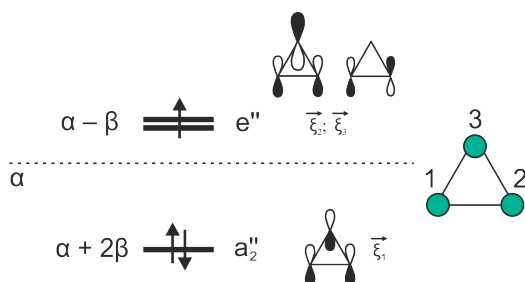


Рис. 10.3. Схема энергетических уровней и молекулярных орбиталей π -системы циклопропенильного радикала.

ЭК: $(a_2'')^2(e'')^1$

Процедура поиска термов многоатомной нелинейной молекулы напоминает нахождение термов многоэлектронных атомов. Так в рассматриваемом примере электронной конфигурации $(a_2'')^2(e'')^1$ есть две группы «неэквивалентных» электронов, расположенных, соответственно, на молекулярных орбиталях с симметрией a_2'' и e'' . Полностью заполненная часть $(a_2'')^2$ не влияет на термы, поэтому всё определяется электронной конфигурацией $(e'')^1$. Для оставшегося одного электрона принцип Паули учитывать не требуется. Складываем спин без ограничений, симметрия молекулярной орбитали становится обозначением терма:

$$s_1 = \frac{1}{2} \rightarrow S = \frac{1}{2}; \quad e'' \rightarrow E''$$

Таким образом, электронной конфигурации $(a_2'')^2(e'')^1$ соответствует терм ${}^2E''$.

Теперь найдём терм аниона данного радикала с электронной конфигурацией $(a_2'')^2(e'')^2$. Она эквивалентна конфигурации $(e'')^2$, в которой два электрона расположены на дважды вырожденной молекулярной орбитали, что подразумевает необходимость учёта принципа Паули. В теории групп для этого есть формальный подход, основанный на требовании антисимметризации полной электронной волновой функции относительно перестановки электронов: $\psi_{\text{полн}} = \xi_{\text{орб}} \cdot \varphi_{\text{спин}}$. Со спиновой частью всё стандартно, волновая функция максимального полного момента всегда симметрична, для следующего полного спинового момента антисимметрична и т.д.:

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = \frac{1}{s}; \quad \frac{0}{a}$$

Таким образом, полному спину $S = 1$ должна соответствовать антисимметричная $\xi_{\text{орб}}$, определяемая антисимметрической частью прямого произведения $[E'' \times E'']_-$, т.к. $\xi_{\text{орб}} = \xi_1(e'') \cdot \xi_2(e'')$. Полному спину $S = 0$ по аналогии должна соответствовать симметрическая часть прямого произведения $[E'' \times E'']_+$. Процедура поиска прямого произведения описана в лекции 9 и проиллюстрирована в таблице 2.

Таблица 2. Демонстрация процедуры поиска симметрической и антисимметрической части прямого произведения $[E'' \times E'']$ в группе симметрии D_{3h} .

D_{3h}	E	$2C_3^z$	$3C_2'$	σ_h^{xy}	$2S_3$	$3\sigma_v$	
E''	2	−1	0	2	−1	0	
$[E'' \times E'']$	4	1	0	4	1	0	$A'_1 + A'_2 + E'$
$[E'' \times E'']_+$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 + E'$
$[E'' \times E'']_-$	1	1	−1	1	1	−1	A'_2

Таким образом, термы электронной конфигурации $(a_2'')^2(e'')^2: {}^3A_2' {}^1A_1' {}^1E'$. Основным термом является терм с максимальным спином: ${}^3A_2'$.

Наконец, рассмотрим гипотетическую электронную конфигурацию $(a_2'')^1(e'')^1$, соответствующую возбуждённому состоянию катиона циклопропенильного радикала. В данном случае термы конфигураций $(a_2'')^1$ и $(e'')^1$ ищутся независимо: $(a_2'')^1 \rightarrow {}^2A_2''$; $(e'')^1 \rightarrow {}^2E''$. Далее спиновые моменты складываются без ограничений, а символ/символы терма Γ определяются по правилам прямого произведения. В данном случае:

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 1, 0; \quad [A_2'' \times E''] = E'$$

Итоговые термы электронной конфигурации $(a_2'')^1(e'')^1: {}^3E' {}^1E'$.

6) Электрические дипольные переходы между термами

Электрические дипольные переходы между различными термами молекулы определяются правилами отбора, которые рассматривались в лекции 9:

$$\Gamma^{(0)} = \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(d)} \times \Gamma^{(j)}; \quad \Delta S = 0, \quad \Delta M_S = 0$$

где $\Gamma^{(i)}$, $\Gamma^{(j)}$ соответствуют симметрии волновых функций термов, между которыми происходит электрический дипольный переход, а в группе D_{3h} $\Gamma^{(d)} = \{E'; A_2''\}$.

Рассмотрим конкретный пример для циклопропенильного радикала, соответствующий переходу в первое возбуждённое состояние: $(a_2'')^2(e'')^1 \rightarrow (a_2'')^1(e'')^2$. Ищем термы обеих электронных конфигураций, используя правила, описанные в предыдущем пункте:

$$\underbrace{(a_2'')^2(e'')^1}_{{}^2E''} \rightarrow \underbrace{(a_2'')^1}_{{}^2A_2''} \underbrace{(e'')^2}_{{}^3A_2'; {}^1E'; {}^1A_1'}; \quad {}^2E'' \rightarrow \{ {}^4A_1''; {}^2A_1''; {}^2A_2''; {}^2E'' \}$$

$$\underbrace{{}^4A_1''; {}^2A_1''; {}^2A_2''; {}^2E''}_{{}^4A_1''; {}^2A_2''; {}^2E''}$$

Один из возможных переходов ${}^2E'' \rightarrow {}^4A_1''$ запрещён по спину. Остальные электронные переходы ${}^2E'' \rightarrow \{ {}^2A_1''; {}^2A_2''; {}^2E'' \}$ по спину разрешены, поэтому для них анализируем $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(d)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(0)}$ или $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(d)}$:

- 1) ${}^2E'' \rightarrow {}^2A_1'$, т.е. $[E'' \times A_1'] = E'$ есть в $\Gamma^{(d)}$ — разрешён
- 2) ${}^2E'' \rightarrow {}^2A_2'$, т.е. $[E'' \times A_2'] = E'$ есть в $\Gamma^{(d)}$ — разрешён
- 3) ${}^2E'' \rightarrow {}^2E''$, т.е. $[E'' \times E''] = A_1' + [A_2'] + E'$ есть в $\Gamma^{(d)}$ — разрешён

Таким образом, можно сделать вывод, что электрический дипольный переход между конфигурациями $(a_2'')^2(e'')^1 \rightarrow (a_2'')^1(e'')^2$ разрешён между термами ${}^2E''$ и ${}^2A_1' {}^2A_2' {}^2E''$.

Часто вместо анализа всех термов электронных конфигураций анализируют только симметрию молекулярных орбиталей, между которыми происходит переход. Это является корректным для больших молекул и отдельных хромофорных групп в этих молекулах. В качестве примера рассмотрим тот же электронный переход $(a_2'')^2(e'')^1 \rightarrow (a_2'')^1(e'')^2$ в π -системе циклопропенильного радикала, который изображён на рисунке 10.4.

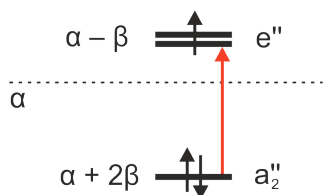


Рис. 10.4. Рассматриваемый электронный переход в π -системе циклопропенильного радикала.

Анализируем только симметрию молекулярных орбиталей, между которыми происходит переход:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(d)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(0)} \quad \text{или} \quad \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(d)}$$

$$A_2'' \times E'' = E'; \quad \Gamma^{(d)} = \{E'; A_2''\}$$

Таким образом, рассматриваемый электрический дипольный переход разрешён.

3. Описание электронного строения молекулы воды на языке теории групп

Теория групп может быть использована не только для описания π -систем органических молекул. С её помощью возможно качественно определить энергетические уровни и вид молекулярных орбиталей для любых систем. В качестве примера рассмотрим молекулу воды. Молекула H_2O относится к группе симметрии C_{2v} . В качестве базиса будем использовать $1s$ орбитали двух атомов водорода: $1s_1, 1s_2$, а также $2s_o, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ атомные орбитали кислорода. Данный набор атомных орбиталей имеет близкую энергетику и симметрию, что приводит к возможности образования из него молекулярных орбиталей. Оси используемой системы координат изображены на рисунке 10.5.

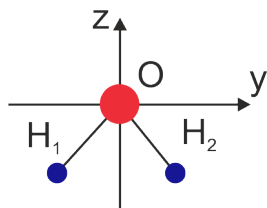


Рис. 10.5. Система координат, используемая для описания электронного строения молекулы воды.

Ищем симметрию атомных орбиталей кислорода, расположенного в начале координат, а также симметризованные комбинации атомных орбиталей водорода по стандартным правилам, описанным в предыдущем пункте. Процедура приведена в таблице 3.

Таблица 3. Процедура определения симметрии атомных орбиталей кислорода $2s_o$, $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$ и поиска симметризованных комбинаций атомных орбиталей водорода в молекуле воды в группе симметрии C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
$2s_o$	1	1	1	1	A_1
$2p_z$	1	1	1	1	A_1
$2p_x$	1	-1	1	-1	B_1
$2p_y$	1	-1	-1	1	B_2
$1s_1$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_2$	$1s_1$	
$1s_2$	$1s_2$	$1s_1$	$1s_1$	$1s_2$	
$\Gamma(2H)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$

Далее для построения качественной картины энергетических уровней используем тот факт, что между собой могут эффективно взаимодействовать только атомные орбитали, имеющие одинаковую симметрию. Только в таком случае интеграл перекрывания будет отличным от нуля. В данном случае:

$$A_1 : \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 + 1s_2); \quad 2s_o; \quad 2p_z; \quad B_2 : \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 - 1s_2); \quad 2p_y; \quad B_1 : 2p_x$$

Качественная схема энергетических уровней молекулы воды изображена на рисунке 10.6. Расстановка молекулярных орбиталей по энергии является качественной, поскольку точные величины кулоновских α_i и резонансных β_i интегралов обычно неизвестны.

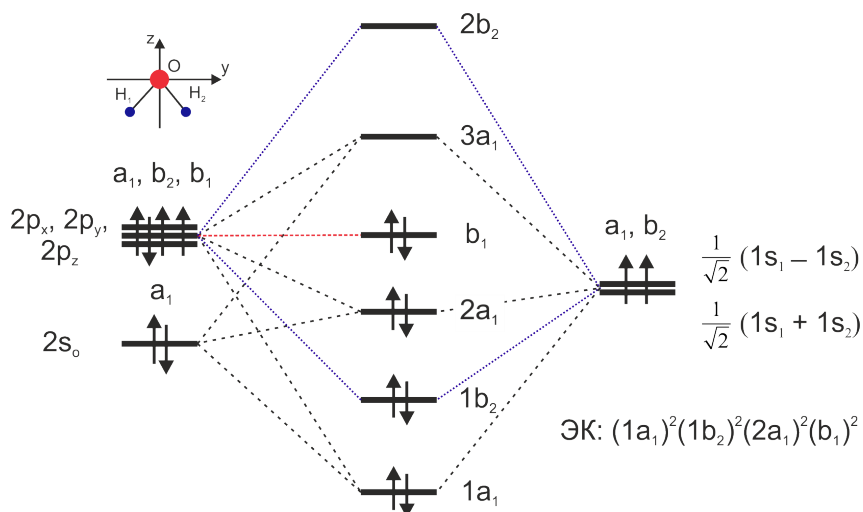


Рис. 10.6. Схема энергетических уровней молекулы воды.

Как следует из рисунка 10.6, электронная конфигурация, соответствующая основному состоянию молекулы воды: $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(b_1)^2$. Она полностью заполнена, поэтому основной терм 1A_1 .

Лекция 11. Альтернантные системы. Аллильный радикал

1. Специальные хюккелевские системы.

Альтернантные системы

Для некоторых π -систем специального вида определитель Хюккеля имеет частичное или полное общее решение, которое можно найти без использования теории групп. В качестве первой подобной молекулы рассмотрим π -систему бензильного радикала. Используемая нумерация центров данного радикала приведена в левой части рисунка 11.1.

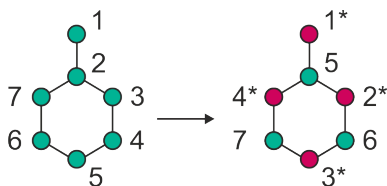


Рис. 11.1. Нумерация центров π -системы бензильного радикала.

Запишем определитель Хюккеля по стандартной процедуре.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Разобьём все центры на два класса: $\{1, 3, 5, 7\}$, $\{2, 4, 6\}$ и перенумеруем базисные функции согласно следующему правилу:

Меченые: $\varphi_{1*} = \varphi_1$; $\varphi_{2*} = \varphi_3$; $\varphi_{3*} = \varphi_5$; $\varphi_{4*} = \varphi_7$;

Немеченые: $\varphi_{5'} = \varphi_2$; $\varphi_{6'} = \varphi_4$; $\varphi_{7'} = \varphi_6$

Опуская символ «штрих» в обозначении немеченых центров, определитель Хюккеля в новом базисе имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & x & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \left(\begin{array}{c|c} x\hat{e}^* & \hat{B} \\ \hline \hat{B}^T & x\hat{e} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \overline{C}^* \\ \hline \overline{C} \end{array} \right) = 0 \quad (1)$$

В новом базисе определитель имеет блочную структуру, которую можно компактно переписать в виде матричной системы уравнений, приведённой в выражении (1). В данном случае $\hat{\varepsilon}^*$ и $\hat{\varepsilon}$ — единичные матрицы размерами, определяемыми числом меченых и немеченых центров в рассматриваемой π -системе, соответственно. $\hat{B}$ и $\hat{B}^T$ — прямоугольные матрицы, содержащие информацию о связанности центров. Вектор $\bar{C}$ также разбит на две части, соответствующие коэффициентам при меченых $\bar{C}^*$ и немеченых центрах $\bar{C}$, соответственно. Хюккелевские системы, которые допускают такую разметку центров называются альтернантными системами. Признаками альтернантной системы является отсутствие в структуре нечётных циклов, при этом меченых центров всегда должно быть больше или равно количеству немеченых центров. Если в альтернантной системе нечётное количество центров, то такая система называется нечётной альтернантной системой и она является радикалом.

Альтернантные системы обладают рядом полезных общих свойств. Рассмотрим некоторые из них:

1) Теорема парности

Перепишем систему (1) в виде матричных уравнений:

$$\begin{cases} x\bar{C}^* + B\bar{C} = 0 \\ B^T\bar{C}^* + x\bar{C} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Пусть некоторая тройка $\{x, \bar{C}^*, \bar{C}\}$ является решением системы (2). Умножим первое уравнение на -1 и перепишем систему:

$$\begin{cases} (-x)\bar{C}^* + B(-\bar{C}) = 0 \\ B^T\bar{C}^* + (-x)(-\bar{C}) = 0 \end{cases}$$

После такого тождественного преобразования видно, что тройка $\{-x, \bar{C}^*, -\bar{C}\}$ также является решением системы (2). Таким образом, уровни энергии альтернантных систем всегда расположены симметричными относительно нулевого уровня парами, определяемыми безразмерной энергии $\pm x$. Соответствующие молекулярные орбитали отличаются лишь заменой знаков у одного из наборов коэффициентов $\bar{C}$ и $\bar{C}^*$. Из-за произвольного выбора фазы волновой функции какие именно наборы коэффициентов $\bar{C}$ или $\bar{C}^*$ меняют знак не является принципиальным. Поскольку количество электронов в π -системе в рамках метода Хюккеля определяется количеством центров, то все связывающие молекулярные орбитали будут ($x < 0$) заполнены, а все разрыхляющие орбитали останутся ($x > 0$) свободными. Неспаренный электрон будет находиться на уровне $x = 0$. Кроме того, если разница количества меченых и немеченых центров $N^* - N$ будет равна 1, 2, 3, ..., то уровень $x = 0$ будет как минимум одно-, двух- или трёхкратно вырожден и на нём будет как минимум 1, 2 или 3 электрона соответственно.

Более формально это свойство можно сформулировать следующим образом. Число несвязывающих ($x = 0$) молекулярных орбиталей Z не меньше $N - 2T$, где N — число атомов углерода в альтернантной системе, T — максимальное число двойных связей

в какой-либо резонансной структуре данной π -системы. Таким образом, $Z \geq N - 2T$. Точное число несвязывающих орбиталей определить нельзя, можно только провести оценку снизу. Величина Z влияет на спин основного термина S :

$$S = \frac{|n_A - n_{A^*}|}{2},$$

где n_A, n_{A^*} — количество меченых и немеченых центров, соответственно.

2) π -заряд q_i

По определению π -заряд на i -ом центре:

$$q_i = \sum_k n_k |C_i^k|^2,$$

где n_k — количество электронов на k -ой молекулярной орбитали. Очевидно, что для всех связывающих орбиталей $n_k = 2$, для всех разрыхляющих орбиталей $n_k = 0$ и для всех несвязывающих орбиталей $n_k = 1$. Согласно теореме парности (см. пункт 1) для парных молекулярных орбиталей с безразмерными энергиями $\pm x$ выполняется следующее свойство на коэффициенты:

$$|C_i^{+x}(+x)|^2 = |C_i^{-x}(-x)|^2,$$

тогда для расчёта π -заряда заберём по одному электрону с каждой связывающей орбитали и перенесём его на соответствующую парную разрыхляющую орбиталь. В результате такой трансформации π -заряд не изменится, поскольку он определяется квадратами коэффициентов разложения молекулярной орбитали по атомным. Описанная трансформация схематично изображена на рисунке 11.2.

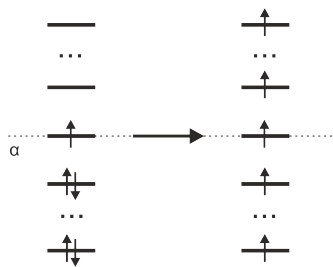


Рис. 11.2. Иллюстрация «переноса» электронов, используемого для расчёта π -заряда в альтернантной системе.

Переход от базиса атомных орбиталей к базису молекулярных орбиталей является ортогональным преобразованием, матрица которого составлена из коэффициентов C_i^k :

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1^1 & C_2^1 & \dots & C_n^1 \\ C_1^2 & C_2^2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ C_1^n & C_2^n & & C_n^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{pmatrix} \quad (3)$$

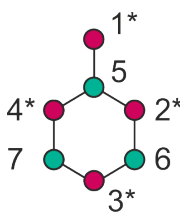
Далее после трансформации, изображённой на рисунке 11.2, все $n_k = 1$, тогда π -заряд:

$$q_i = \sum_k |C_i^k|^2$$

Таким образом, π -заряд q_i равен сумме квадратов коэффициентов в i -ом столбце матрицы $\hat{C}$ уравнения (3). Эта сумма равна 1, поскольку матрица $\hat{C}$ ортогональна. Таким образом, π -заряд на любом центре альтернантной системы равен 1.

3) Спиновая плотность

Вернёмся к π -системе бензильного радикала и попробуем определить молекулярную орбиталь неспаренного электрона ($x = 0$). Для этого ищем соответствующий собственный вектор матрицы Хюккеля (1):



$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^* \\ C_2^* \\ C_3^* \\ C_4^* \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \end{pmatrix} = 0$$

Получаем две системы линейных уравнений на коэффициенты C_i . Немеченые центры:

$$\begin{cases} C_5 = 0 \\ C_6 + C_7 = 0 \\ C_5 + C_6 = 0 \\ C_5 + C_7 = 0 \end{cases} \rightarrow C_5 = C_6 = C_7 = 0$$

То есть все немеченые центры имеют коэффициенты, равные 0, в орбитали неспаренного электрона с $x = 0$.

Меченые центры:

$$\begin{cases} C_1^* + C_2^* + C_4^* = 0 \\ C_2^* + C_3^* = 0 \\ C_3^* + C_4^* = 0 \end{cases}$$

Сумма коэффициентов меченых центров вокруг каждого немеченого центра равна 0 в орбитали неспаренного электрона с $x = 0$.

Эти два свойства оказываются очень удобными для нахождения молекулярной орбитали неспаренного электрона и дальнейшего расчёта спиновой плотности с использованием этой орбитали. Процесс поиска молекулярной орбитали неспаренного электрона ($x = 0$) для π -системы бензильного радикала приведён на рисунке 11.3.

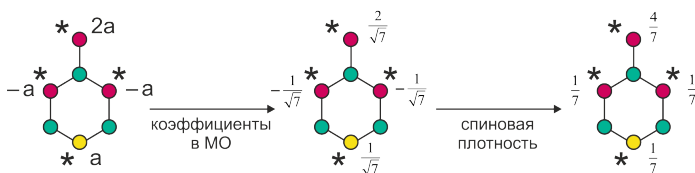


Рис. 11.3. Поиск молекулярной орбитали неспаренного электрона π -системы бензильного радикала. Поиск коэффициентов разложения молекулярной орбитали по атомным начинается с центра, отмеченного жёлтым цветом.

4) Спиновая плотность. Проблемные ситуации

А. Меченых центров больше, чем немеченых на 2 и более, $N^* - N > 1$.

Рассмотрим в качестве примера хюккелевскую альтернантную систему, изображённую на рисунке 11.4. В данном случае количество меченых центров на 2 больше, чем немеченых.



Рис. 11.4. Хюккелевская альтернантная система, в которой меченых центров на 2 больше, чем немеченых.

Используя описанное выше свойство суммы коэффициентов меченых центров вокруг каждого немеченого центра получаем единственное уравнение для нахождения трёх неизвестных коэффициентов в орбитали неспаренного электрона:

$$C_1^* + C_2^* + C_3^* = 0$$

Вторым уравнением является нормировка, чего тем не менее оказывается недостаточно, чтобы определить все неизвестные коэффициенты C_1^* , C_2^* , C_3^* . Точное решение для данной системы, полученное с использованием теории групп, показывает, что схема энергетических уровней имеет вид, изображённый на рисунке 11.5.

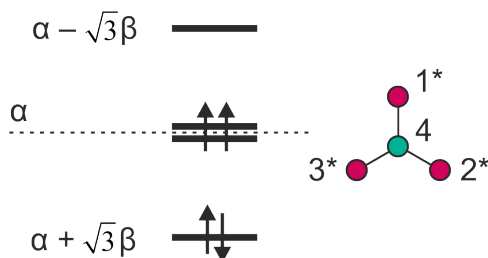


Рис. 11.5. Схема энергетических уровней рассматриваемой хюккелевской системы.

Как видно из рисунка 11.5, несвязывающий уровень $x = 0$ оказывается двукратно вырожден и на нём находится ровно 2 неспаренных электрона. Эти числа совпадают с разницей числа меченых и немеченых центров $N^* - N$, что согласуется с ранее приведённым неравенством $Z \geq N - 2T$. Две орбитали неспаренного электрона соот-

ветствуют двум различным способам «расстановки» коэффициентов при атомных орбиталях в данной альтернантной системе, что изображено на рисунке 11.6.

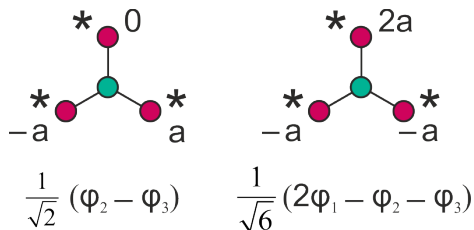


Рис. 11.6. Два различных способа «расстановки» коэффициентов и соответствующие им орбитали неспаренного электрона.

Приведённые на рисунке 11.6 способы расстановки коэффициентов при атомных орбиталях и соответствующие им молекулярные орбитали неспаренных электронов были получены с учётом ортогональности молекулярных орбиталей, а также условием:

$$\sum_k |C_i^k|^2 = 1 \quad (4)$$

где суммирование ведётся по орбиталям неспаренного электрона k , а i — номер одного из центров 1, 2, 3. Выражение (4) эквивалентно требованию «химической эквивалентности» центров 1, 2, 3 (см. рис. 11.5), что следует из симметрии рассматриваемой системы.

Б. Число меченых и немеченых центров одинаково, $N^* = N = 0$, чётные альтернантные системы

В качестве простейшего примера рассмотрим π -систему циклобутадиена, которая приведена на рисунке 11.7. В данном случае система является альтернантной, но $N^* = N$, что приводит к существованию двух способов разметки центров.

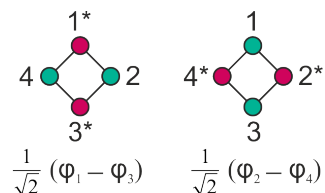
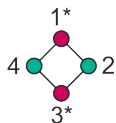
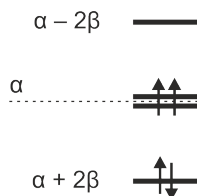


Рис. 11.7. Чётная альтернантная система циклобутадиена, два способа разметки центров в ней, а также вид молекулярных орбиталей неспаренного электрона.

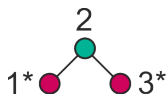
Точное решение для данной системы, полученное с использованием теории групп, показывает, что расположение энергетических уровней подчиняется теореме парности, но в системе есть два несвязывающих уровня с $x = 0$. Схема энергетических уровней приведена на рисунке 11.8.

Рис. 11.8. Схема энергетических уровней π -системы цикlobутaдиeнa.

Для нахождения орбиталей неспаренного электрона в чётных альтернантных системах не получается воспользоваться свойством, которое применялось в случае π -системы бензильного радикала. Это связано с тем, что матрица $\hat{B}$ (см. уравнение (1)) имеет ранг меньше максимального.

2. Аллильный радикал

Рассмотрим строение π -системы аллильного радикала $CH_2 = CH - CH_2^*$, который является одним из простейших альтернантных систем. Его энергетические уровни и вид молекулярных орбиталей часто возникают в различных задачах данного курса. Нумерация центров аллильного радикала приведена на рисунке 11.9.

Рис. 11.9. Нумерация центров π -системы аллильного радикала.

В данном случае в π -системе всего 3 центра, поэтому намного проще сразу записать определитель Хюккеля, не используя теорию групп:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^3 - 2x = 0; \quad x = 0; \quad x = \pm\sqrt{2}$$

Тогда соответствующие молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned} \bar{C}_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3); \\ \bar{C}_{\sqrt{2}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3); \\ \bar{C}_{-\sqrt{2}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3) \end{aligned}$$

Первая из них может быть легко найдена, используя свойства нечётных альтернантных систем. Итоговая схема энергетических уровней и вид молекулярных орбиталей приведены на рисунке 11.10.

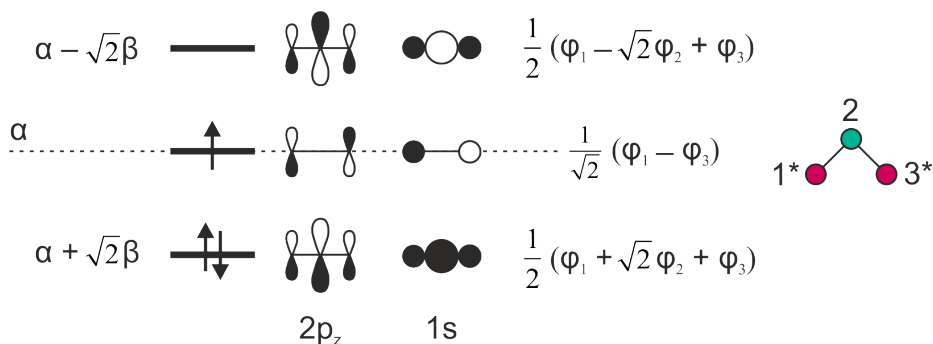


Рис. 11.10. Схема энергетических уровней и вид молекулярных орбиталей π -системы аллильного радикала в базисе $2p_z$ или $1s$ атомных орбиталей.

Как видно из рисунка 11.10, в молекулярных орбиталях при увеличении энергии увеличивается количество узловых плоскостей, т.е. плоскостей при пересечении которых меняется знак волновой функции. Это свойство является общим для любых π -систем, поскольку оно соответствует теореме о связи числа нулей собственной функции эрмитова оператора с порядковым номером собственного числа. В дальнейшем мы будем его использовать для определения электронного строения линейных хюккелевских систем.

Лекция 12. Циклические и линейные хюккелевские системы

1. Специальные хюккелевские системы.

Циклические системы

Ещё одним специальным видом хюккелевских систем являются циклические системы, в которых центры π -системы объединены в цикл. К ним относятся молекулы, имеющие строение правильных многоугольников, такие как циклопропенильный радикал, циклобутadiен, цикlopentadiенильный радикал, бензол и т.д. Во всех случаях считается, что π -система имеет плоское строение. Несколько примеров циклических систем приведено на рисунке 12.1.

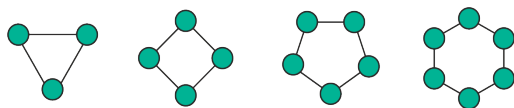


Рис. 12.1. Простейшие циклические хюккелевские системы.

Рассмотрим подробнее молекулу бензола. Определитель Хюккеля имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Данный вид матрицы относится к тридиагональным матрицам. На главной диагонали расположена безразмерная энергия, сверху и снизу диагонали — единицы, кроме того дополнительные единицы стоят в углах матрицы. Ищем собственные векторы:

$$\begin{cases} C_6 + C_2 = -xC_1 \\ C_1 + C_3 = -xC_2 \\ C_2 + C_4 = -xC_3 \\ C_3 + C_5 = -xC_4 \\ C_4 + C_6 = -xC_5 \\ C_5 + C_1 = -xC_6 \end{cases} \xrightarrow{\text{произвольный } n\text{-членный цикл}} \begin{cases} C_n + C_2 = -xC_1 \\ C_1 + C_3 = -xC_2 \\ \dots \\ C_{n-2} + C_n = -xC_{n-1} \\ C_{n-1} + C_1 = -xC_n \end{cases} \quad (1)$$

Система линейных уравнений (1) устроена симметрично. Каждое последующее уравнение системы получается из предыдущего путём сдвига всех индексов на единицу. Кроме того, при возникновении несуществующих C_{n+1} и C_0 их нужно отождествить с другими коэффициентами замыкая цикл согласно правилам: $C_{n+1} = C_1$; $C_0 = C_n$. Такое свойство системы (1) соответствует наличию в правильном n -угольнике опе-

рации поворота на угол $2\pi/n$. Математической аналогией является расположение корней n -ой степени из единицы на комплексной плоскости, т.е. комплексных корней многочлена $x^n - 1$, где $n \geq 1$. Они расположены в вершинах правильного n -угольника, вписанного в окружность единичного радиуса. Сдвиг корней (поворот многоугольника) соответствует умножению на один из корней. В качестве примера на рисунке 12.2 приведены корни пятой степени из единицы (вершины пятиугольника).

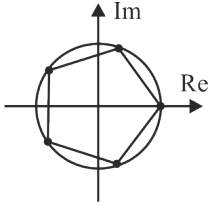


Рис. 12.2. Иллюстрация расположения корней n -ой степени из единицы на комплексной плоскости.

Пусть $\omega_n = \exp(2\pi i/n)$ и $\varepsilon_k = \omega_n^k$ — один из n различных корней n -ой степени из единицы. Составим вектор:

$$\bar{C}_k = (\varepsilon_k, \varepsilon_k^2, \varepsilon_k^3, \dots, \varepsilon_k^n)$$

Подставим компоненты вектора в систему (1), опуская индекс k :

$$\begin{cases} \varepsilon^n + \varepsilon^2 = -x\varepsilon \\ \varepsilon + \varepsilon^3 = -x\varepsilon^2 \\ \dots \\ \varepsilon^{n-2} + \varepsilon^n = -x\varepsilon^{n-1} \\ \varepsilon^{n-1} + \varepsilon = -x\varepsilon^n \end{cases} \quad \xrightarrow[\text{т.к. } \varepsilon^n=1]{} \quad \varepsilon^{n-1} + \varepsilon = -x \quad (4)$$

Из уравнения (4) можно получить уравнение (2) путём умножения на ε ; уравнение (3) умножением на ε^2 и т.д. То есть при таком выборе вектора $\bar{C}_k$ система удовлетворяется, при этом $x = -(\varepsilon^{n-1} + \varepsilon)$. Взяв последовательно все n корней степени n из единицы ε_k , где $k = 1, 2, \dots, n$ получаем все вектора $\bar{C}_k$ и соответствующие им корни x_k :

$$\bar{C}_k = (\varepsilon_k, \varepsilon_k^2, \dots, \varepsilon_k^{n-1}, \varepsilon_k^n); \quad x_k = -(\varepsilon_k^{n-1} + \varepsilon_k)$$

Векторы $\bar{C}_k$ линейно независимы и ортогональны, что видно после суммирования геометрической прогрессии:

$$\begin{aligned} (\bar{C}_k, \bar{C}_p) &= \varepsilon_k^* \varepsilon_p + (\varepsilon_k^2)^* \varepsilon_p^2 + \dots = \omega_n^{p-k} + \omega_n^{2(p-k)} + \dots + \omega_n^{n(p-k)} = \\ &= \frac{1 - (\omega_n^n)^{p-k}}{1 - \omega_n^{p-k}} = 0, \quad \text{при } p \neq k, \text{ т.к.} \\ \omega_n^n &= \exp(2\pi) = 1, \quad \text{но } \omega_n^{p-k} \neq 1 \end{aligned}$$

Итого мы решили задачу о молекулярных орбиталях и уровнях энергии циклической системы. Теперь немного перепишем полученное решение:

1) Сделаем корни x_k вещественными

$$\begin{aligned} x_k &= -(\varepsilon_k^{n-1} + \varepsilon_k) = -\left(\exp(n-1) \frac{2\pi i k}{n} + \exp \frac{2\pi i k}{n}\right) = \\ &= -\left(\exp\left(-\frac{2\pi i k}{n}\right) + \exp \frac{2\pi i k}{n}\right) = -2 \cos \frac{2\pi k}{n}, \quad \text{т.е.} \\ E_k &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n} \end{aligned}$$

где $k = 1, 2, \dots, n$.

Если $k = n$, то $E = \alpha + 2\beta$, что определяет минимальную энергию циклической системы, т.е. энергию первой молекулярной орбитали. Это энергетическое состояние является невырожденным. Для цикла с чётным числом вершин n существует ещё одно невырожденное состояние с максимальной возможной энергией $E_{n/2} = \alpha - 2\beta$. Остальные состояния двукратно вырождены $E_k = E_{n-k} = E_{-k}$.

2) Молекулярные орбитали

В общем решении было получено, что $\bar{C}_k = (\varepsilon_k, \varepsilon_k^2, \varepsilon_k^3, \dots, \varepsilon_k^n)$ или более коротко $C_{k,p} = \exp\left(\frac{2\pi i k p}{n}\right)$. Тогда низшая по энергии молекулярная орбиталь с энергией $\alpha + 2\beta$: $\bar{C}_n = (1, 1, \dots, 1)$ полносимметрична и не имеет узлов. Для чётных циклов второе невырожденное энергетическое состояние в системе соответствует молекулярной орбитали: $\bar{C}_{n/2} = (1, -1, 1, -1, \dots, 1, -1)$. Все коэффициенты в данной орбитали равны по модулю, при этом их знаки чередуются. Данная молекулярная орбиталь имеет максимальное число узлов, как и положено орбитали с максимальной энергией.

Из остальных пар молекулярных орбиталей, соответствующих парам вырожденных состояний, можно составить вещественные комбинации:

$$\bar{C}_{k\pm} = \bar{C}_k \pm \bar{C}_{n-k}$$

Коэффициенты $\bar{C}_{k+}$ имеют вид:

$$\text{первый: } \varepsilon_k + \varepsilon_{n-k} = \omega_n^k + \omega_n^{n-k} = \omega_n^k + \omega_n^{-k} = 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right)$$

$$\text{второй: } \varepsilon_k^2 + \varepsilon_{n-k}^2 = (\omega_n^2)^k + (\omega_n^2)^{-k} = 2 \cos\left(\frac{2\pi \cdot 2k}{n}\right)$$

...

$$p\text{-ый: } \varepsilon_k^p + \varepsilon_{n-k}^p = 2 \cos\left(\frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n}\right)$$

То есть произвольный коэффициент в $\bar{C}_{k+}$ с точностью до нормировки равен:

$$C_{k+,p} = \cos\left(\frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n}\right)$$

Тогда соответствующая k -ая молекулярная орбиталь:

$$\psi_k = \sum_{p=1}^n \cos \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p$$

где $p = 1, 2, 3, \dots, n$ — номер центра; $k = 0, 1, \dots, n/2$ для чётных n и $k = 0, 1, \dots, (n-1)/2$ для нечётных n .

Это так называемое косинусное решение. В него входят молекулярные орбитали невырожденных состояний и по одной орбитали из каждой пары вырожденных состояний. Нормировку обычно удобнее делать после непосредственного определения явного вида молекулярной орбитали, за исключением задач в общем виде. Общий вид нормировочного коэффициента будет обсуждаться в пункте 5 данной лекции.

Аналогично можно определить коэффициенты для второй вещественной комбинации $C_{k-,p}$, соответствующей так называемому синусному решению:

$$C_{k-,p} = \sin\left(\frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n}\right)$$

Тогда соответствующая k -ая молекулярная орбиталь:

$$\psi_k = \sum_{p=1}^n \sin \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p$$

где $p = 1, 2, 3, \dots, n$ — номер центра; $k = 1, 2, \dots, (n-2)/2$ для чётных n и $k = 1, 2, \dots, (n-1)/2$ для нечётных n .

В синусное решение входят по одной молекулярной орбитали из каждой пары вырожденных состояний.

2. Графическое представление решений для циклических систем

Набор энергетических уровней для циклических систем можно наглядно представить графически. Для этого необходимо нарисовать окружность радиуса $2|\beta|$ с центром в точке α и вписать в неё правильный n -угольник таким образом, чтобы он опирался на одну из своих вершин. В этом случае положение вершин многоугольника соответствует энергии рассматриваемой циклической системы, что изображено на рисунках 12.3, 12.4 для циклических π -систем с различным количеством центров.

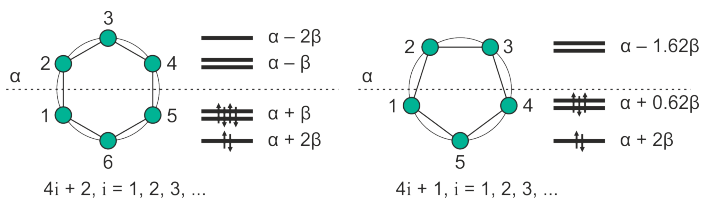


Рис. 12.3. Графическое представление энергетических уровней циклических систем с количеством центров $4i + 2$ и $4i + 1$, где $i = 1, 2, 3, \dots$

Приведённые на рисунках 12.3, 12.4 значения энергии получены с использованием общей формулы для энергии k -ой орбитали:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n}$$

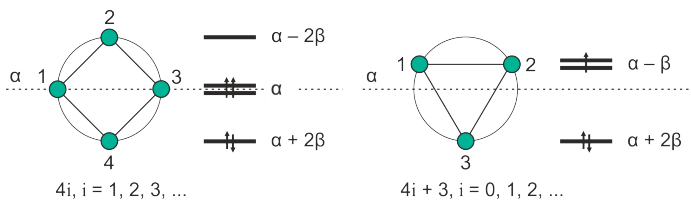


Рис. 12.4. Графическое представление энергетических уровней циклических систем с количеством центров $4i$, где $i = 1, 2, 3, \dots$ и $4i + 3$, где $i = 0, 1, 2, \dots$

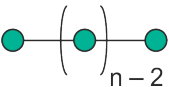
Обратите внимание, что нумерацию центров необходимо осуществлять таким образом, чтобы в нижней точке оказался наибольший индекс. Как следует из рисунка 12.3, π -системы циклических систем с количеством центров $n = 4i + 2$ имеют полностью заполненные связывающие молекулярные орбитали, т.е. имеют максимально отрицательную полную электронную энергию, что приводит к их повышенной стабильности. Это свойство известно как правило Хюккеля « $4n + 2$ » об ароматичности циклических π -систем с $4n + 2$ электронами, такими как бензол, анион цикlopentadiенила и т.д.

В качестве примера применения косинусного и синусного решения определим вид молекулярных орбиталей для π -системы циклобутadiена, для которой $n = 4$. Орбитали ψ_4 , ψ_1 и ψ_2 получаются из косинусного решения при $k = 4, 1$ и 2 соответственно, а ψ_3 — из синусного решения при $k = 1$:

$$\begin{aligned} \psi_4 &= \cos \frac{2\pi \cdot 1 \cdot 4}{4} \varphi_1 + \cos \frac{2\pi \cdot 2 \cdot 4}{4} \varphi_2 + \cos \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 4}{4} \varphi_3 + \\ &+ \cos \frac{2\pi \cdot 4 \cdot 4}{4} \varphi_4 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \xrightarrow{\text{нормировка}} \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \\ \psi_1 &= \cos \frac{2\pi \cdot 1 \cdot 1}{4} \varphi_1 + \cos \frac{2\pi \cdot 2 \cdot 1}{4} \varphi_2 + \cos \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 1}{4} \varphi_3 + \\ &+ \cos \frac{2\pi \cdot 4 \cdot 1}{4} \varphi_4 = -\varphi_2 + \varphi_4 \xrightarrow{\text{нормировка}} \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_4 - \varphi_2) \\ \psi_3 &= \sin \frac{2\pi \cdot 1 \cdot 1}{4} \varphi_1 + \sin \frac{2\pi \cdot 2 \cdot 1}{4} \varphi_2 + \sin \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 1}{4} \varphi_3 + \\ &+ \sin \frac{2\pi \cdot 4 \cdot 1}{4} \varphi_4 = \varphi_1 - \varphi_3 \xrightarrow{\text{нормировка}} \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3) \\ \psi_2 &= \cos \frac{2\pi \cdot 1 \cdot 2}{4} \varphi_1 + \cos \frac{2\pi \cdot 2 \cdot 2}{4} \varphi_2 + \cos \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 2}{4} \varphi_3 + \\ &+ \cos \frac{2\pi \cdot 4 \cdot 2}{4} \varphi_4 = -\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 \xrightarrow{\text{нормировка}} \frac{1}{2}(-\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4) \end{aligned}$$

3. Линейные системы

Общее решение для циклических систем позволяет также получить энергетические уровни и молекулярные орбитали для линейных систем. Определитель Хюккеля для линейной цепочки длины n имеет вид:



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & & 0 & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

Как видно из уравнения (5), у нас снова получилась тридиагональная матрица, но в данном случае без дополнительных единиц, расположенных в углах матрицы. В этот раз полностью решать задачу не будем и приведём только конечный результат. Более детальное рассмотрение приведено в [4, стр. 278]. Энергетические уровни и молекулярные орбитали линейной системы из n центров содержатся в циклической системе из $2n + 2$ центров. При этом молекулярные орбитали являются синусным решением указанной циклической системы. Таким образом энергия k -ой орбитали:

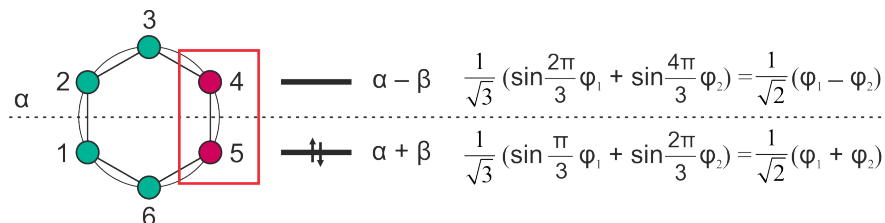
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{n+1}$$

где $k = 1, 2, \dots, n$. Соответствующая k -ая молекулярная орбиталь:

$$\psi_k = \sqrt{\frac{4}{2n+2}} \sum_{p=1}^n \sin \frac{\pi p k}{n+1} \varphi_p = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{p=1}^n \sin \frac{\pi p k}{n+1} \varphi_p$$

где $p = 1, 2, \dots, n$ и $k = 1, 2, \dots, n$.

Графический способ визуализации решений для линейных π -систем с n центрами аналогичен рассмотренному в предыдущем пункте способу для циклических систем и приведён на рисунке 12.5.



π -система этилена
в бензоле, $n = 2$

Рис. 12.5. Графическое представление энергетических уровней линейных систем на примере π -системы этилена, решение для которой содержится в циклической системе бензола.

Кроме того, для линейных систем дополнительно существует удобный способ качественного графического нахождения произвольной молекулярной орбитали. Соответствующая процедура на примере π -системы бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$, $n = 4$ изображена на рисунке 12.6, последовательность действий словами можно описать следующим образом:

- 1) Для n центров в линейной системе делим отрезок на $(n + 1)$ равную часть
- 2) Рисуем синус на этом отрезке таким образом, чтобы на краях отрезка он обращался в 0 и количество узлов было равно $(k - 1)$, где k — номер искомой молекулярной орбитали начиная с 1.
- 3) Значения синуса в n внутренних точках определяют коэффициенты перед атомными орбиталями в искомой молекулярной орбитали. При этом для качественного описания обычно достаточно только определения относительных знаков коэффициентов или их равенства 0.

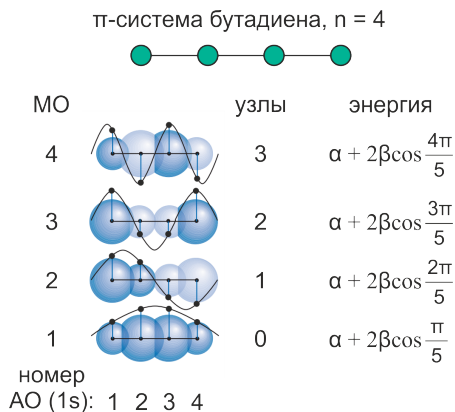


Рис. 12.6. Иллюстрация графического построения молекулярных орбиталей π -системы бутадиена в базисе $1s$ атомных орбиталей.

4. Электронная проводимость сопряжённых полиенов

Используя описанные подходы, интересно обсудить схему энергетических уровней π -системы полиенов на предмет возможности получения на их основе органических соединений с высокой проводимостью. Согласно методу Хюккеля у сопряжённого полиена можно было бы ожидать появления металлической проводимости, т.к. энергетический зазор между заполненными и свободными молекулярными орбиталями в такой системе должен быть близок к нулю. Иллюстрация структуры энергетических уровней приведена на рисунке 12.7.

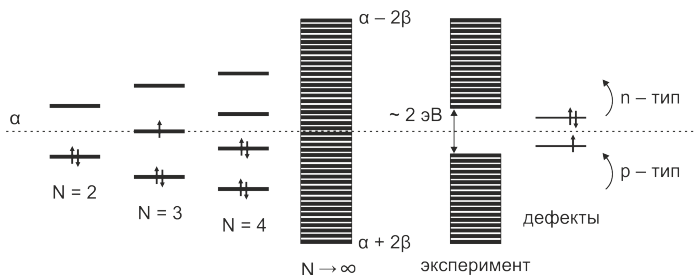


Рис. 12.7. Экспериментальная и хюккелевская схема энергетических π -системы сопряжённых полиенов.

Экспериментально показано, что величина энергетического зазора при $N \rightarrow \infty$ в сопряжённых полиенах стремится к определённому предельному значению, которое равно порядка 2 эВ. Таким образом, сопряжённые полиены не обладают металлической проводимостью, а являются полупроводниками p - или n -типа в зависимости от наличия в структуре соответствующих дефектов. Несоответствие между экспериментальной и хюккелевской схемой энергетических уровней объясняется недостатками метода Хюккеля.

5. Нормировка общих решений для циклических систем

Для общего вида молекулярных орбиталей циклических систем возможно получить нормировочный коэффициент, что оказывается полезно для решения задач с произвольным числом центров в системе. Приведём ещё раз «косинусное» и «синусное» решение для циклической системы и попытаемся их нормировать:

$$\psi_k = \sum_{p=1}^n \cos \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p; \quad \xi_k = \sum_{p=1}^n \sin \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p$$

Для определения нормировочного коэффициента N (договоримся, что на него нужно делить волновую функцию), например, для «косинусного» решения требуется посчитать сумму следующего вида:

$$N^2 = \sum_{p=1}^n \cos^2 \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} = \sum_{p=1}^n \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{4\pi \cdot p \cdot k}{n} \right) = \frac{n}{2} + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^n \cos \left(\frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \cdot 2 \right)$$

Возникающая в N^2 сумма косинусов равна см. [5], [6]:

$$\sum_{i=1}^n \cos id = \begin{cases} n, & \text{если } \sin \frac{d}{2} = 0 \\ \frac{\sin \frac{n \cdot d}{2} \cos(\frac{d}{2}(n+1))}{\sin \frac{d}{2}}, & \text{иначе} \end{cases}$$

Тогда искомый N^2 равен:

$$N^2 = \begin{cases} n, & \text{если } \sin \frac{2\pi \cdot k}{n} = 0 \\ \frac{n}{2} + \frac{1}{2} \frac{\cos(\frac{2\pi \cdot k}{n}(n+1)) \cdot \sin(\frac{2\pi \cdot k}{n} \cdot n)}{\sin \frac{2\pi \cdot k}{n}}, & \text{иначе} \end{cases} = \begin{cases} n, & \text{если } \sin \frac{2\pi \cdot k}{n} = 0 \\ \frac{n}{2}, & \text{иначе} \end{cases}$$

Таким образом, получилось, что для энергетического состояния с минимальной энергией нормировочный коэффициент равен $\sqrt{n}$, т.к. $\sin(2\pi \cdot k/n) = 0$ при $k = 0$. Если в циклической системе чётное число центров, т.е. n — чётное, то такой же нормировочный коэффициент будет и у невырожденного энергетического уровня с максимальной энергией, т.к. $\sin(2\pi \cdot k/n) = 0$ при $k = n/2$. Для всех остальных энергетических уровней нормировочный коэффициент равен $\sqrt{n/2}$.

Для определения нормировочного коэффициента «синусного» решения можно воспользоваться выражением:

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\alpha,$$

Тогда аналогично поиску N для «косинусного» решения получаем:

$$N^2 = \sum_{p=1}^n \sin^2 \frac{2\pi \cdot k \cdot p}{n} = \begin{cases} 0, & \text{если } \sin \frac{2\pi \cdot k}{n} = 0 \\ \frac{n}{2}, & \text{иначе} \end{cases}$$

При $k = 0$ и при $k = n/2$ для чётных n «синусному» решению не соответствуют молекулярные орбитали, поэтому в качестве нормировочного коэффициента получился 0. В остальных случаях нормировочный коэффициент равен $\sqrt{n/2}$.

Таким образом, нормированные молекулярные орбитали циклической системы с n центрами имеют вид:

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{p=1}^n \cos \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p;$$

$$\psi_k = \sqrt{\frac{1}{n}} \sum_{p=1}^n \cos \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p;$$

$$\xi_k = \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{p=1}^n \sin \frac{2\pi \cdot p \cdot k}{n} \varphi_p$$

Первое выражение отвечает всем k , кроме $k = 0$ и $k = n/2$ при чётных n , т.е. $k = 1, 2, \dots, (n-1)/2$ для нечётных n и $k = 1, 2, \dots, (n-2)/2$ для чётных n ; второе — $k = 0$, а для чётных n ещё и $k = n/2$ третье — $k = 1, 2, \dots, (n-2)/2$ для чётных n и $k = 1, 2, \dots, (n-1)/2$ для нечётных n .

Нормировочные коэффициенты N или обратные им величины достаточно легко запоминаются, потому что они коррелируют с электронным вырождением соответствующих молекулярных орбиталей, например, для **однократно** вырожденных состояний волновые функции имеют нормировку $\sqrt{1/n}$, в то время как **двукратно** вырожденные состояния имеют нормировку $\sqrt{2/n}$.

Для нормировки молекулярных орбиталей линейных систем можно воспользоваться нормировкой для циклических систем. Для этого n необходимо заменить на $2n + 2$, а также нормировочный коэффициент N разделить на 2. Итого $\sqrt{4/(2n + 2)} = \sqrt{2/(n + 1)}$.

Лекция 13. Теория возмущений в методе Хюккеля

1. Введение гетероатома в π -систему

Область применимости метода Хюккеля можно расширить используя теорию возмущений. Например, таким образом можно описывать π -системы, содержащие гетероатом. В данном случае гетероатом будет иметь другое значение кулоновского интеграла. Дополнительно также можно учесть изменение резонансного интеграла для центров, расположенных около гетероатома. Рассмотрим в качестве примера замену одного атома углерода на азот в молекуле бензола, изображённую на рисунке 13.1.

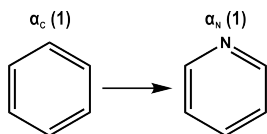


Рис. 13.1. Замена атома углерода в бензоле на атом азота, приводящая к изменению кулоновского интеграла первого центра.

Для возможности применения теории возмущений введём параметр δ_N и выразим кулоновский интеграл на атоме азоте через этот параметр $\alpha_N = \alpha_C + \delta_N\beta$. В данном случае $\delta_N > 0$, т.к. все интегралы α_C , α_N , β отрицательны, при этом α_N более отрицателен, чем α_C , т.к. кулоновский интеграл по абсолютной величине пропорционален потенциалу ионизации соответствующего атома. Изменение кулоновского интеграла на первом центре можно компактно записать в виде матричного элемента:

$$\langle \varphi_1 | V | \varphi_1 \rangle = \delta_N \beta$$

Рассмотрим какое влияние оказывает такое возмущение на ВЗМО молекулы бензола. Невозмущённая система энергетических уровней и явный вид ВЗМО π -системы бензола приведены на рисунке 13.2.

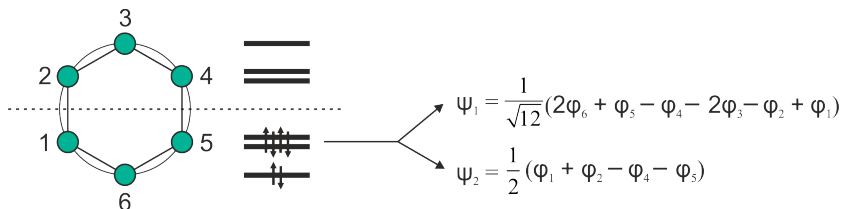


Рис. 13.2. Система энергетических уровней и явный вид верхних занятых молекулярных орбиталей π -системы бензола.

Поскольку в молекуле бензола все центры эквивалентны, то для расчёта матрицы возмущения удобнее рассматривать замену атома углерода на азот, например, в 3-ем положении $\langle \varphi_3 | V | \varphi_3 \rangle = \delta_N \beta$, т.к. этот центр отсутствует в ψ_2 . Верхний занятый уровень двукратно вырожден, поэтому применяем вырожденную теорию возмущений. Матрица возмущения в базисе ψ_1 , ψ_2 (см. рисунок 13.2) имеет вид:

$$V = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\delta_N\beta & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \lambda_1 = \frac{1}{3}\delta_N\beta < 0; \quad \lambda_2 = 0$$

Собственные числа данной матрицы определяют поправки к энергии. Замена атома углерода на азот в молекуле бензола приводит к снятию вырождения двух вырожденных ВЗМО, что проиллюстрировано на рисунке 13.3. Собственные векторы определяют правильные волновые функции, которые в данном случае совпадают с исходными ψ_1, ψ_2 .

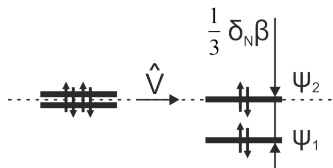


Рис. 13.3. Эффект замены атома углерода на азот на двукратно вырожденные ВЗМО π -системы бензола.

Применимость теории возмущений определяется стандартным выражением, знакомым вам с курса квантовой механики:

$$\frac{1}{3}\delta_N\beta \ll \beta,$$

где β определяет минимальное расстояние между энергетическими уровнями в бензоле.

2. Введение индуктивных заместителей в π -систему

Круг описываемых методом Хюккеля систем можно также расширить рассмотрев процедуру введения в π -систему индуктивных заместителей, отличных от атомов водорода. В данном случае, в отличие от пункта 1, π -система исходной молекулы не меняется. Используем аналогичный предыдущему пункту подход и изменим величину кулоновского интеграла выделенного центра, в который вводится некоторый индуктивный заместитель. В качестве конкретного примера можно снова рассмотреть π -систему бензола, описав её трансформацию в толуол, что изображено на рисунке 13.4.

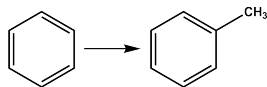


Рис. 13.4. Трансформация бензола в толуол.

Для данного примера изменение кулоновского интеграла имеет вид:

$$\alpha_{CH_3} = \alpha_C + \xi_{CH_3}\beta$$

Знак и величина параметра ξ_{CH_3} определяется типом заместителя. Например, все алкильные заместители смещают электронную плотность от себя, поэтому в рамках σ -остова молекулы на замещённом атоме углерода оказывается избыточный отрицательный заряд, который дестабилизирует его p_z атомную орбиталь, т.е. делает куло-

новский интеграл замещённого центра α_{CH_3} менее отрицательным по сравнению с исходным α_C . Поскольку резонансный интеграл отрицателен $\beta < 0$, параметр ξ_{CH_3} оказывается отрицательным $\xi_{CH_3} < 0$. Аналогично, например, для $-CF_3$ группы параметр ξ_{CF_3} будет положителен $\xi_{CF_3} > 0$, поскольку эта группа стягивает электронную плотность на себя. Величина параметров ξ_{CH_3} , ξ_{CF_3} или аналогичных определяется эмпирически. Будем считать, что $\xi_{CH_3} = -0,1$ (+I эффект), а $\xi_{CF_3} = 0,3$ (-I эффект).

Дальнейшее применение теории возмущений полностью аналогично пункту 1. Рассмотрим, например, изменение распределения спиновой плотности при введении $-CH_3$ в катион-радикал бензола. Эффект Яна-Теллера не учитываем. Невозмущённая структура энергетических уровней и явный вид верхних частично занятых молекулярных орбиталей приведён на рисунке 13.5.

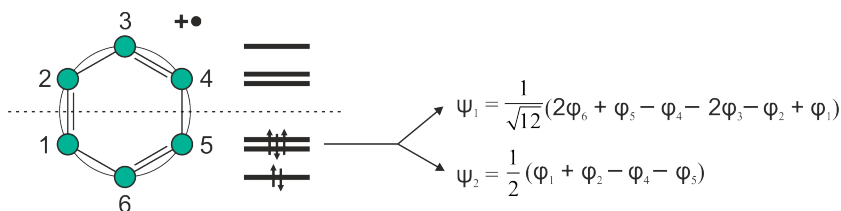


Рис. 13.5. Система энергетических уровней и явный вид верхних частично занятых молекулярных орбиталей π -системы катион-радикала бензола.

Все 6 центров в данном случае эквивалентны, поэтому спиновая плотность одинакова:

$$\rho_i = \frac{1}{6}, \quad i = 1 - 6$$

Вводим метильную группу. Аналогично предыдущему пункту это удобнее делать в положение 3 или 6, т.к. этих атомных орбиталей нет в ψ_2 . Единственный ненулевой матричный элемент возмущения $\langle \varphi_6 | V | \varphi_6 \rangle = \xi_{CH_3}\beta$. Таким образом, матрица возмущения в базисе ψ_1, ψ_2 (см. рисунок 13.5) имеет вид:

$$V = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\xi_{CH_3}\beta & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \lambda_1 = \frac{1}{3}\xi_{CH_3}\beta > 0; \quad \lambda_2 = 0$$

Собственные вектора совпадают с исходными ψ_1, ψ_2 . Итоговое расщепление двух верхних частично занятых молекулярных орбиталей катион-радикала бензола приведено на рисунке 13.6.

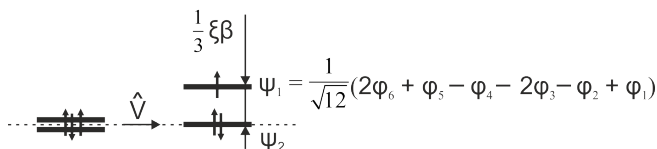


Рис. 13.6. Снятие вырождения частично занятых молекулярных орбиталей π -системы катион-радикала бензола при введение в одно из положений метильной группы.

Орбиталью неспаренного электрона оказывается ψ_1 , что позволяет определить распределение спиновой плотности в катион-радикале толуола путём определения квадрата коэффициента перед каждой атомной орбиталью в орбитали неспаренного электрона:

$$\rho_3 = \rho_6 = \frac{1}{3}; \quad \rho_5 = \rho_4 = \rho_2 = \rho_1 = \frac{1}{12}$$

Таким образом, метильная группа достаточно сильно перераспределяет спиновую плотность.

Наконец, стоит рассмотреть относительно общие закономерности в изменении π -заряда различных центров при введении гетероатома или заместителя в π -систему. Изменение π -заряда подчиняется так называемому принципу чередования полярности. Так, например, если в центре 1 электронная плотность повышена, что может быть вызвано заменой атома углерода на атом азота, то в соседнем центре электронная плотность (π -заряд) будет понижена и т.д. Несколько примеров распределения π -заряда для простых молекул приведено на рисунке 13.7. Обратите внимание, что данный принцип имеет большое количество исключений, например, молекула фурана см. [7, стр. 177].

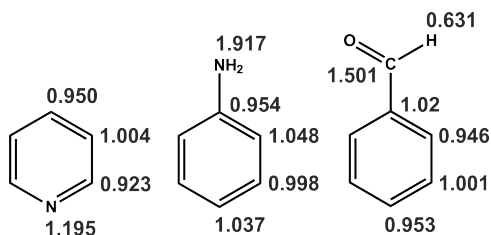
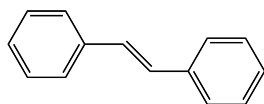


Рис. 13.7. Распределение π -заряда в π -системах молекул пиридина, анилина и бензальдегида.

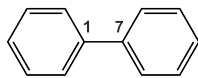
В свою очередь, электронные плотности коррелируют с направлением электрофильного (в центр, где π -заряд выше) или нуклеофильного замещения (в центр, где π -заряд ниже). Другими словами, π -заряд q_μ определяет направление протекания реакции. Подобного рода характеристики называются индексы реакционной способности (ИРС). При этом разные молекулы сравнивать между собой используя q_μ в качестве характеристики некорректно.

3. «Межмолекулярные» возмущения

На основе теории возмущений можно также качественно предсказывать некоторые структурные свойства достаточно больших молекулярных систем. Например, факт отсутствия или наличия единой π -системы в молекулах дифенила, два бензольных кольца которого повернуты друг относительно друга, и стилибена, который является плоским, см. рисунок 13.8.



стильбен, плоский

Рис. 13.8. π -системы стильбена и дифенила.

дифенил, скрученный

В рамках теории возмущений «разрежем» молекулу дифенила на две одинаковые части и объединим их в одну π -систему с помощью «межмолекулярного» возмущения с единственным ненулевым матричным элементом $\langle \varphi_1 | V | \varphi_7 \rangle = \gamma\beta$, где γ — некоторый эмпирический параметр. Обозначение центров приведено на рисунке 13.8. Далее аналогично предыдущим пунктам данной лекции можно построить матрицу возмущения и определить структуру энергетических уровней дифенила. Однако, основной вывод можно сделать из простого качественного рассмотрения. На рисунке 13.9 схематично показаны энергетические уровни двух взаимодействующих фрагментов, которые представляют из себя молекулы бензола.

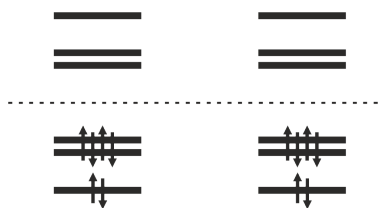


Рис. 13.9. Схематичное изображение энергетических уровней двух бензолов, образующих молекулу дифенила.

Как видно из рисунка 13.9, все уровни двух бензолов заполнены, поэтому взаимодействие двух таких фрагментов π -системы напоминает образование молекулы из двух атомов инертного газа. Схематичная иллюстрация на примере взаимодействия двукратно вырожденных верхних занятых молекулярных орбиталей бензола приведена на рисунке 13.10. Таким образом, можно сделать вывод, что эффективный потенциал взаимодействия для полностью заполненных оболочек — отталкивающий, поэтому π -системам двух фенильных фрагментов в дифениле не выгодно объединяться в единую π -систему, т.е. дифенил будет иметь неплоскую геометрию.

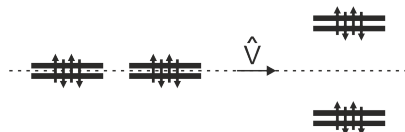


Рис. 13.10. Качественная иллюстрация взаимодействия ВЗМО двух молекул бензола. Конкретный вид расщепления МО зависит от вида возмущения.

В случае объединения π -систем двух нечётных альтернантных систем изложенный подход можно обобщить на произвольное количество центров в объединённых системах и получить общее выражение для изменения полной электронной энергии в первом порядке теории возмущений. Рассмотрим две произвольных одинаковых нечётных альтернантных системы и объединим их в единую π -систему по теории возмущений. Схема энергетических уровней, определяющая качественную картину взаимодействия, приведена на рисунке 13.11.

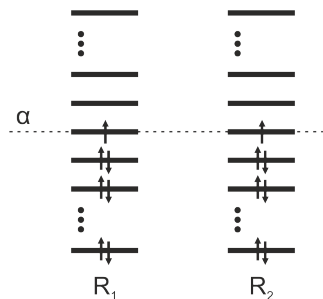


Рис. 13.11. Энергетические уровни двух одинаковых нечётных альтернантных систем.

Изменение полной электронной энергии системы двух одинаковых нечётных альтернантных систем при их объединении в единую π -систему определяется орбиталями неспаренного электрона, поскольку взаимодействие заполненных молекулярных орбиталей в первом порядке теории возмущений не приводит к изменению энергии системы, что обсуждалось при описании π -системы дифенила, см. рисунок 13.10. Пусть общая π -система образуется в результате объединения центров r и s , что соответствует единственному ненулевому матричному элементу возмущения $\langle \varphi_{1r} | V | \varphi_{2s} \rangle = \beta$. В данном случае считаем, что параметр γ равен 1, т.е. образуется точно такая же π -связь, как и все остальные в начальных системах. В общем случае ненулевых матричных элементов возмущения может быть несколько, если объединяется больше, чем 1 центр. Применяем вырожденную теорию возмущений:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \sum_{\text{объед-мые центры}} C_{1r_i}^* C_{2s_j} \beta \\ \sum_{\text{объед-мые центры}} C_{1r_i} C_{2s_j}^* \beta & -\lambda \end{vmatrix} = 0; \quad \lambda_{1,2} = \pm \sum_{\text{объед-мые центры}} \overbrace{C_{1r_i}^* C_{2s_j}}^{\text{считаем все коэффициенты действительными}} \beta$$

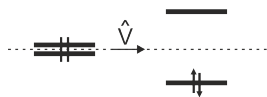


Рис. 13.12. Иллюстрация расщепления двух частично занятых молекулярных орбиталей одинаковых нечётных альтернантных систем при их объединении в единую π -систему.

Итоговое расщепление двух частично занятых молекулярных орбиталей приведено на рисунке 13.12. Изменение полной электронной энергии равно:

$$\Delta E_{\text{полн}} = 2 \sum_{\text{объединяемые центры}} C_{1r_i} C_{2s_j} \beta$$

С помощью сравнения величины изменения полной электронной энергии можно сравнить относительную стабильность изомерных форм различных π -систем, «разрезая» их на идентичные нечётные альтернантные системы и объединяя назад в единую π -систему по теории возмущений.

4. Более детальный пример расчёта электронного строения по теории возмущений

Рассмотрим более подробно объединение двух π -систем циклопропенильных радикалов в единую π -систему. Структура энергетических уровней, нумерация центров, а также явный вид молекулярных орбиталей приведены на рисунке 13.13.

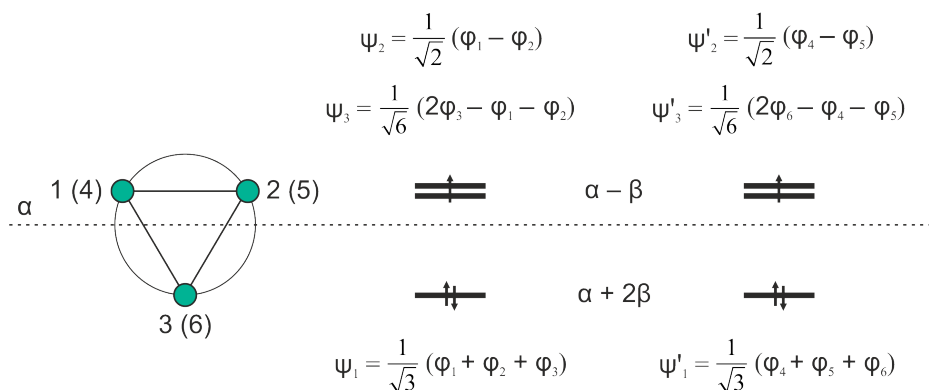


Рис. 13.13. Структура энергетических уровней, нумерация центров, а также явный вид молекулярных орбиталей двух π -систем циклопропенильных радикалов.

Единственным ненулевым матричным элементом возмущения считаем, например, элемент $\langle \varphi_3 | V | \varphi_4 \rangle = \beta$, что соответствует образованию ковалентной связи между центрами 3 и 4 двух циклопропенильных радикалов. Расчёты при объединении центров 3 и 6 будут проще, т.к. они не входят в ψ_2, ψ'_2 . Два раза применяем вырожденную теорию возмущений. Для уровней с энергией $\alpha + 2\beta$ в базисе ψ_1, ψ'_1 матрица возмущения и соответствующие поправки к энергии имеют вид:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{3}\beta \\ \frac{1}{3}\beta & 0 \end{pmatrix}; \quad E_{1,2} = \pm \frac{1}{3}\beta$$

Для четырёхкратно вырожденного уровня с энергией $\alpha - \beta$ матрица возмущения, а также её собственные числа в базисе $\psi_2, \psi'_2, \psi_3, \psi'_3$ имеют вид:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}}\beta & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}}\beta & 0 & -\frac{1}{3}\beta \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}\beta & 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{aligned} E_1 &= 0; \\ -E^3 + \frac{1}{9}\beta^2 E + \frac{1}{3}\beta^2 E &= 0; \\ E_2 &= 0; \quad E_{3,4} = \pm \frac{2}{3}\beta \end{aligned}$$

На рисунке 13.14 приведена схема энергетических уровней объединённой π -системы двух циклопропильных радикалов, полученная по теории возмущений. В качестве сравнения также показана аналогичная схема, полученная без использования теории возмущений в группе симметрии D_{2h} . Как видно из рисунка, расчёт по теории возмущений достаточно хорошо согласуется с точным хюккелевским решением, несмотря на то, что матричный элемент возмущения сравним с расстоянием между энергетическими уровнями.

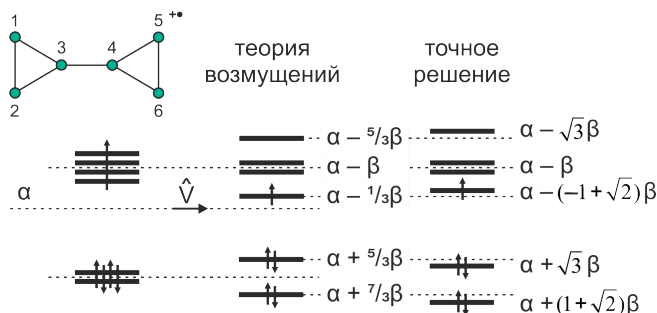


Рис. 13.14. Структура энергетических уровней объединённой π -системы двух циклопропильных радикалов, рассчитанная по теории возмущений и теории групп.

В качестве примера расчёта конкретной характеристики можно определить распределение спиновой плотности в катион-радикале итоговой π -системы. Как видно из рисунка 13.14, неспаренный электрон оказывается на уровне с энергией $\alpha - \frac{1}{3}\beta$, который соответствует собственному числу $+\frac{2}{3}\beta$ матрицы возмущения размерностью 4 на 4, рассмотренной выше. Собственная функция имеет вид:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{нз}} &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{3}\psi'_2 + 2\psi_3 - \psi'_3) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} (\varphi_4 - \varphi_5) + \frac{2}{\sqrt{6}} (2\varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2) - \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_6 - \varphi_4 - \varphi_5) \right) \end{aligned}$$

Таким образом, распределение спиновой плотности:

$$\begin{aligned}\rho_1 = \rho_2 = \rho_6 &= \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{6} = \frac{1}{12}; & \rho_3 &= \frac{1}{8} \cdot \frac{16}{6} = \frac{1}{3}; \\ \rho_4 &= \frac{1}{8} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 = \frac{1}{3}; & \rho_5 &= \frac{1}{8} \left(-\sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 = \frac{1}{12}\end{aligned}$$

Лекция 14. Направление замещения и второй порядок теории возмущений

1. Направление преимущественного

замещения в реакциях $S_{N,Ar}$ и $S_{E,Ar}$

Рассмотренное в прошлой лекции описание введения заместителя в π -систему по теории возмущений можно формализовать, что позволяет определять направление преимущественного электрофильного или нуклеофильного замещения в различных π -системах, если реакция протекает по $S_{N,Ar}$ или $S_{E,Ar}$ механизмам.

Рассмотрим другую интерпретацию хюккелевского π -заряда и порядка π -связи между двумя центрами. Эти характеристики можно связать с полной электронной энергией молекулы $E_{\text{полн}}$. Согласно вариационному методу Ритца электронная энергия E определяется выражением:

$$E = \frac{\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^* C_{\nu} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^* C_{\nu} S_{\mu\nu}}, \quad \begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \int \varphi_{\mu}^* H_{\text{eff}} \varphi_{\nu} d\tau \\ S_{\mu\nu} &= \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} d\tau \end{aligned}$$

Использование метода Хюккеля существенно упрощает данную дробь, накладывая ограничения на величины интегралов:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}; \quad \alpha_{\mu} = H_{\mu\mu}; \quad \underbrace{\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}}_{\mu \neq \nu} = \begin{cases} \beta, & \mu \text{ и } \nu \text{ соседние центры} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$$

С учётом этого выражение для электронной энергии отдельной i -ой молекулярной орбитали можно переписать в виде:

$$E_i = \sum_{\mu} C_{\mu i}^2 \alpha_{\mu} + \underbrace{\sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} C_{\mu i} C_{\nu i} \beta_{\mu\nu}}_{\text{соседи}} \quad (1)$$

В хюккелевском приближении также не учитывается отталкивание между электронами на разных молекулярных орбиталях, а также двумя электронами на одной молекулярной орбитали, поэтому полная электронная энергия $E_{\text{полн}}$ определяется алгебраической суммой энергии каждого электрона:

$$E_{\text{полн}} = \sum_i n_i E_i, \quad (2)$$

где n_i — количество электронов на i -ой МО.

Тогда комбинируя уравнения (1) и (2) получаем:

$$E_{\text{полн}} = \sum_{\mu} \left(\sum_i n_i C_{\mu i}^2 \right) \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \left(\sum_i n_i C_{\mu i} C_{\nu i} \right) \beta_{\mu\nu} = \sum_{\mu} q_{\mu} \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} b_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu},$$

где q_{μ} — π -заряд на центре μ , $b_{\mu\nu}$ — порядок π -связи между центрами μ и ν .

Рассмотрим как изменится величина полной электронной энергии при изменении кулоновского интеграла на μ -ом центре, что может быть вызвано, например, введением заместителя в этот центр. В первом порядке теории возмущений изменение энергии i -ой молекулярной орбитали:

$$\Delta E_i^{(1)} = \langle \psi_i | V | \psi_i \rangle = C_{i\mu}^2 \Delta \alpha_\mu$$

Тогда для изменения полной электронной энергии:

$$\Delta E_{\text{полн}}^{(1)} = \sum_i n_i \Delta E_i^{(1)} = \sum_i n_i C_{i\mu}^2 \Delta \alpha_\mu = q_\mu \Delta \alpha_\mu$$

Таким образом, изменение полной электронной энергии связано с π -зарядом на центре μ . Именно эта характеристика и может служить индексом реакционной способности (ИРС) при оценке влияния заместителей на протекание реакций. При равенстве нулю изменения полной электронной энергии в первом порядке теории возмущений необходимо рассматривать второй порядок. Во втором порядке теории возмущений учитывается тот факт, что изменение электронной плотности на центре μ влечёт за собой перераспределение электронных плотностей на других центрах. Степень такого перераспределения характеризуют величины атом-атомных и связь-связевых поляризуемостей см. [4, стр. 292]. Например, изменение π -заряда на центре μ при изменении кулоновского интеграла на центре s определяется во втором порядке теории возмущений как $\Delta q_\mu = \pi_{\mu s} \Delta \alpha_s$, где $\pi_{\mu s}$ — поляризуемость атом-атом.

2. Направление преимущественного замещения.

Конкретный пример

Рассмотрим направление преимущественного нуклеофильного или электрофильного замещения в молекуле толуола, используя π -заряд в качестве ИРС. На первом этапе уберём из молекулы все заместители и рассмотрим промежуточные состояния, которые для случая нуклеофильного и электрофильного замещения изображены на рисунке 14.1. Обратите внимание, что при протекании реакции по механизму радикального замещения в первом порядке теории возмущений преимущественное направление определить не удаётся. Необходимо рассматривать второй порядок.

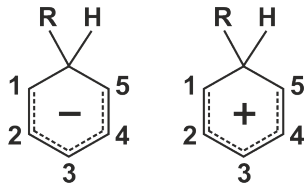


Рис. 14.1. Промежуточные состояния реакций нуклеофильного или электрофильного замещения, протекающих по механизмам $S_{N,Ar}$ или $S_{E,Ar}$.

В случае если R является нуклеофилом (например, реакция аминирования $NaNH_2$) в π -системе промежуточного состояния на 1 электрон больше, чем в исходной. В случае если R является электрофилом (реакции нитрования, галогенирова-

ния), то в π -системе промежуточного состояния на один электрон меньше. Как видно из рисунка 14.1, промежуточное состояние представляет собой π -систему пентадиенильного радикала.

На следующем этапе возвращаем назад исходный заместитель (метильная группа в случае толуола) в различные положения π -системы промежуточного состояния и сравниваем изменение полной электронной энергии. Данный подход, фактически, эквивалентен анализу изменения энергетического барьера реакции по сравнению с незамещённым бензолом. При этом важным фактором корректности такого сравнения является идентичность промежуточного состояния при возвращении исходного заместителя в различные положения π -системы промежуточного состояния. Изменение полной электронной энергии в первом порядке теории возмущений определяется величиной π -заряда и изменением кулоновского интеграла на центре μ , в который вводим заместитель:

$$\Delta E^{(1)} = q_{\mu} \Delta \alpha_{\mu},$$

где q_{μ} — π -заряд на центре μ ; $\Delta \alpha_{\mu} = \xi_{CH_3} \beta$ в случае метильной группы. Эмпирический параметр ξ_{CH_3} равен $-0,1$.

Для определения π -заряда на различных центрах удобно воспользоваться тем, что промежуточное состояние является нечётной альтернантной системой. Для альтернантных систем π -заряд на всех центрах равен 1. При этом из-за того, что группа R является нуклеофилом или электрофилом в промежуточном состоянии меняется количество электронов в π -системе и, как следствие, распределение π -зарядов. Для поиска конечных q_{μ} необходимо проанализировать молекулярную орбиталь неспаренного электрона, поскольку только на ней происходят изменения (становится больше или меньше на один электрон). Качественная схема энергетических уровней промежуточного состояния для анион- и катион-радикала пентадиенила приведена на рисунке 14.2.

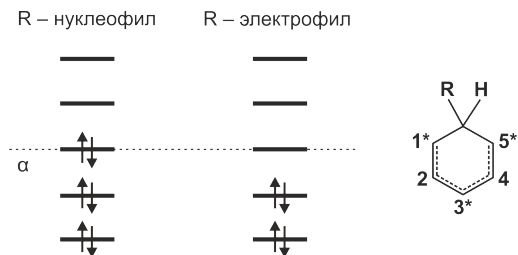


Рис. 14.2. Качественная схема энергетических уровней промежуточного состояния нечётной альтернантной системы для нуклеофильного и электрофильного замещения.

Молекулярную орбиталь неспаренного электрона в нечётной альтернантной системе определить достаточно просто. В данном случае она имеет вид:

$$\psi_{\text{нз}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_5)$$

Чтобы посчитать π -заряд на различных центрах промежуточного состояния добавляем (нуклеофил) или убираем (электрофил) парциальный заряд на центрах 1, 3, 5, т.к. только эти центры входят в орбиталь неспаренного электрона. Напоминаем, что по определению парциальный заряд на i -ом центре в k -ой молекулярной орбитали, q_i^k равен:

$$\psi_k = \sum_i C_i^k \varphi_i \Rightarrow q_i^k = |C_i^k|^2$$

Полный π -заряд на i -ом центре π -системы можно определить суммируя парциальные заряды со вкладками, определяемыми количеством электронов:

$$q_i = \sum_k n_k q_i^k,$$

Итого:

а) Нуклеофильное замещение. «Добавляем» один электрон:

$$q_1 = q_3 = q_5 = 1 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{4}{3}; \quad q_2 = q_4 = 1$$

б) Электрофильное замещение. «Убираем» один электрон:

$$q_1 = q_3 = q_5 = 1 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{2}{3}; \quad q_2 = q_4 = 1$$

Тогда изменение полной электронной энергии:

а) Нуклеофильное замещение

В орто- или пара-положениях:

$$\Delta E_1^{(1)} = \Delta E_3^{(1)} = \Delta E_5^{(1)} = \frac{4}{3} \xi_{CH_3} \beta$$

В мета-положении:

$$\Delta E_2^{(1)} = \Delta E_4^{(1)} = \xi_{CH_3} \beta$$

Поскольку резонансный интеграл $\beta < 0$, а также параметр $\xi_{CH_3} = -0,1 < 0$, то повышение барьера реакции для замещения в мета-положение меньше для случая нуклеофильной реакции.

б) Электрофильное замещение

В орто- или пара-положениях:

$$\Delta E_1^{(1)} = \Delta E_3^{(1)} = \Delta E_5^{(1)} = \frac{2}{3} \xi_{CH_3} \beta$$

В мета-положении:

$$\Delta E_2^{(1)} = \Delta E_4^{(1)} = \xi_{CH_3} \beta$$

Таким образом, повышение барьера меньше для орто- и пара-положений в случае реакции электрофильного замещения.

Величина разницы энергий при замещении в разные положения равна $\xi\beta/3$, что составляет примерно 10 кДж/моль, если принять β равной 300 кДж/моль (1 эВ = 96,4 кДж/моль, $\beta \sim \alpha \cdot S$, $S \sim 0,2$, $\alpha \sim 11$ эВ, т.е. $\beta \sim 3,3$ эВ).

Тогда отношение констант скоростей реакций:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\xi\beta}{3RT}\right) = 0,015,$$

т.е. они отличаются примерно в 65 раз.

Логично предположить, что для радикального замещения, в котором требуется рассматривать второй порядок теории возмущений, это отношение будет существенно меньше, а именно $k_1/k_2 \sim 0,8$, что соответствует разнице энергий около 0,6 кДж/моль. В первом порядке теории возмущений для радикального замещения π -заряд не будет меняться, поскольку в π -системе промежуточного состояния не меняется количество электронов.

3. Присоединение радикала к π -системе.

Индекс локализации

Использование метода Хюккеля также позволяет понять преимущественное направление протекания других реакций, например, присоединения радикала к π -системе. В качестве примера рассмотрим изображённое на рисунке 14.3 присоединение атома водорода к π -системе бутадиена.

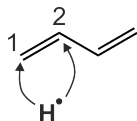


Рис. 14.3. Два возможных варианта присоединения атома водорода к π -системе бутадиена.

Рассматриваем только изменение полной электронной энергии π -связей, считая, что σ -связь даёт одинаковый вклад в полную энергию во всех случаях. Схемы энергетических уровней π -систем бутадиена и продуктов реакции при различных путях протекания приведены на рисунке 14.4.

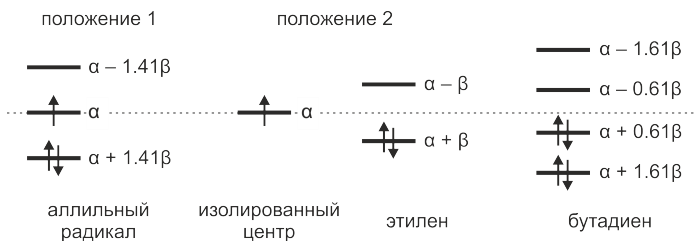


Рис. 14.4. Схемы энергетических уровней π -систем бутадиена и продуктов реакции при различных путях протекания. Присоединение атома водорода по положению 2 разбивает единую π -систему на две независимые части.

Считаем изменение полной электронной энергии в результате реакции в виде разницы начальной и конечной энергий и требуем, чтобы эта разница была минимальной. Это соответствует сохранению минимальной исходной энергии и минимальному энергетическому барьеру на пути реакции.

Положение 1:

$$\Delta E_1 = \underbrace{(E_H + 4\alpha + 4,44\beta)}_{\text{бутадиен + атом водорода}} - \underbrace{(3\alpha + E_\sigma + 2,82\beta)}_{\text{аллильный радикал + } \sigma\text{-связь}} = (E_H + \alpha - E_\sigma) + (4,44 - 2,82)\beta$$

Положение 2:

$$\Delta E_2 = \underbrace{(E_H. + 4\alpha + 4,44\beta)}_{\text{бутадиен + атом водорода}} - \underbrace{(3\alpha + E_\sigma + 2\beta)}_{\substack{\text{этилен + изолированный центр} \\ + \sigma\text{-связь}}} = (E_H. + \alpha - E_\sigma) + (4,44 - 2)\beta$$

В общем виде для произвольной системы аналогичные выражения имеют вид:

$$E_{\text{нач}} = n\alpha + \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu, \text{нач}} \beta + E_H.,$$

где $\gamma_{\mu, \text{нач}}$ — коэффициенты перед резонансными интегралами в энергии μ -ой МО начальной π -системы; n_{μ} — количество электронов на μ -ой МО.

$$E_{\text{кон}} = \underbrace{(n-1)\alpha}_{\substack{\text{один } \pi\text{-центр} \\ \text{пропал}}} + \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu, \text{кон}} \beta + E_\sigma,$$

где $\gamma_{\mu, \text{кон}}$ — коэффициенты перед резонансными интегралами в энергии μ -ой МО конечной π -системы. Тогда разница полных электронных энергий имеет вид:

$$\Delta E = (\alpha + E_H. - E_\sigma) + \underbrace{\left(\sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu, \text{нач}} - \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu, \text{кон}} \right)}_{L - \text{индекс локализации}} \beta$$

Варьируемой величиной при протекании реакции по разным положениям является выделенное в скобки второе слагаемое, которое обозначается L и называется индекс локализации. Чем меньше L , тем вероятнее реакция. Для рассматриваемого примера присоединения атома водорода к π -системе бутадиена получим $L_1 = 1,62$, а $L_2 = 2,44$. Протекание реакции по положению 1 выгоднее.

4. Поправки к полной электронной энергии с учётом второго порядка

Рассмотрим возмущение в виде изменения кулоновского интеграла на центре r :

$$V_{rr} = \langle \varphi_r | V | \varphi_r \rangle = \Delta\alpha_r$$

Изменение недиагональных элементов, т.е. различных резонансных интегралов β_{rs} и β_{sr} рассматривается аналогично см. [7, стр. 108]. Пусть нам известны электронные энергии и вид молекулярных орбиталей невозмущённой системы:

$$\psi_{\mu} = \sum_p C_{p\mu} \varphi_p; \quad \varepsilon_{\mu}^{(0)}$$

Считая все коэффициенты $C_{p\mu}$ действительными по теории возмущений получаем:

$$\varepsilon_{\mu} = \varepsilon_{\mu}^{(0)} + C_{r\mu}^2 \Delta\alpha_r + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{C_{r\mu}^2 C_{r\nu}^2}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}} (\Delta\alpha_r)^2 + \dots$$

Тогда полная электронная энергия равна:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{полн}}^{(0)} + \sum_{\mu} n_{\mu} C_{r\mu}^2 \Delta\alpha_r + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} n_{\mu} \frac{C_{r\mu}^2 C_{r\nu}^2}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}} (\Delta\alpha_r)^2 + \dots, \quad (3)$$

где n_{μ} — количество электронов на μ -ой МО.

Перепишем вторую сумму в уравнении (3) через π -заряд на центре r , а также введём новую характеристику собственную поляризуемость π_{rr} , тогда:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{полн}}^{(0)} + q_r \Delta \alpha_r + \frac{1}{2} \pi_{rr} (\Delta \alpha_r)^2 + \dots,$$

где $q_r = \sum_{\mu} n_{\mu} C_{r\mu}^2$ — π -заряд на центре r ;

$$\pi_{rr} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_r^2} = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} n_{\mu} \frac{C_{r\mu}^2 C_{r\nu}^2}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}}$$

Выражение для π_{rr} можно упростить, если считать, что молекулярные орбитали или заняты двумя электронами (m штук, т.е. $n_{\mu} = 2$, если $\mu = 1, 2, \dots, m$), или свободны ($n_{\mu} = 0$ для $\mu = m + 1, \dots, n$), т.е. рассматриваемая система не должна быть радикалом.

В таком случае слагаемые под знаком двойной суммы в выражении для π_{rr} антисимметричны относительно перестановки индексов μ и ν , поскольку в знаменателе выражения стоит знак «-». Тогда если индексы в обеих суммах пробегают одинаковые значения, то:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \frac{C_{r\mu}^2 C_{r\nu}^2}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}} = 0,$$

поскольку взаимоуничтожающиеся члены, такие как: $\frac{C_{r\lambda_1}^2 C_{r\lambda_2}^2}{\varepsilon_{\lambda_1}^{(0)} - \varepsilon_{\lambda_2}^{(0)}}$ и $\frac{C_{r\lambda_2}^2 C_{r\lambda_1}^2}{\varepsilon_{\lambda_2}^{(0)} - \varepsilon_{\lambda_1}^{(0)}}$ встречаются парами. Тогда можно убрать двойную сумму по полностью заполненным молекулярным орбиталим и подставляя $n_{\mu} = 2$ окончательно получаем:

$$\pi_{rr} = 4 \sum_{\substack{\mu=1 \\ \text{занятые}}}^m \sum_{\substack{\nu=m+1 \\ \text{свободные}}}^n \frac{C_{r\mu}^2 C_{r\nu}^2}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}} \xrightarrow[\text{при изменении } \alpha_s]{\text{поляризуемость } \pi_{rs}, \text{ т.е. изменение } q_r} \pi_{rs} = 4 \sum_{\substack{\mu=1 \\ \text{занятые}}}^m \sum_{\substack{\nu=m+1 \\ \text{свободные}}}^n \frac{C_{r\mu} C_{s\mu} C_{r\nu} C_{s\nu}}{\varepsilon_{\mu}^{(0)} - \varepsilon_{\nu}^{(0)}}$$

Значения π_{rs} для простых систем табулированы в единицах $-\beta^{-1}$ см. [7, стр. 111]. Аналогичные выражения можно получить для изменения резонансного интеграла между центрами r и s при введении заместителя в центр r , т.е. β_{rs} . Оно будет определяться поляризуемостью связей $\pi_{rs,rs}, \pi_{rs,tu}$.

5. Мезомерные заместители

Мезомерные заместители встраиваются непосредственно в π -систему со своей пустой или заполненной π -орбиталью. Заместители, оказывающие «-M» эффект, стягивают электронную плотность на себя, например, $-CN$ или $-NO_2$. К «+M» заместителям относят группы, вносящие электронную плотность в общую систему, например, $-NH_2$ или $-OH$. Рассмотрим π -систему с некоторым мезомерным заместителем X , расположенным в центре r . Данная ситуация изображена на рисунке 14.5.

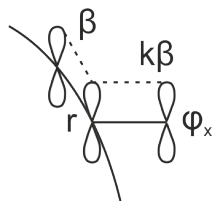


Рис. 14.5. π -система с мезомерным заместителем X, расположенным в центре r .

Наличие мезомерного заместителя в π -системе может быть учтено (i) дополнительным кулоновским интегралом $\alpha_x = \alpha + h\beta$ (новый π -центр), а также (ii) дополнительным резонансным интегралом между центрами r и x : $\langle \varphi_r | V | \varphi_x \rangle = k\beta$ (новая π -связь). Считаем также, что энергия σ -связи заместителя с основной π -системой не зависит от места присоединения заместителя. Ищем изменение полной электронной энергии системы во втором порядке теории возмущений, т.к. в первом порядке такое изменение равно 0, поскольку ненулевой матричный элемент возмущения связывает центры разных π -систем и их начальная электронная энергия различна. Для μ -ой молекулярной орбитали с энергией $\varepsilon_\mu^{(0)} = \alpha + \gamma_\mu\beta$ будет единственный ненулевой матричный элемент в сумме:

$$\Delta E_\mu^{(2)} = \frac{|\langle \psi_\mu | V | \varphi_x \rangle|^2}{\varepsilon_\mu^{(0)} - \varepsilon_x^{(0)}} = \frac{C_{\mu r}^2 (k\beta)^2}{\alpha + \gamma_\mu\beta - \alpha - h\beta} = \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{\gamma_\mu - h} \beta$$

Аналогично для молекулярной орбитали заместителя X, учитывая, что неравенство нулю матричных элементов определяется коэффициентами перед центром r :

$$\Delta E_x^{(2)} = \sum_\mu \frac{|\langle \varphi_x | V | \psi_\mu \rangle|^2}{\varepsilon_x^{(0)} - \varepsilon_\mu^{(0)}} = \sum_\mu \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{h - \gamma_\mu} \beta$$

Дальнейшее рассмотрение зависит от типа заместителя — вносит он или нет электроны в π -систему. Аналогично предыдущему пункту считаем, что молекулярные орбитали исходной π -системы имеют количество электронов на μ -ой молекулярной орбитали n_μ или равное 2 (заполненные МО), или 0 (свободные МО), т.е. исходная система не является радикалом.

а) X вносит в π -систему 2 электрона

Изменение полной электронной энергии равно:

$$\Delta E_{\text{полн}}^{(2)} = 2 \sum_{\substack{\mu=1 \\ \text{занятые}}}^m \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{\gamma_\mu - h} \beta + 2 \sum_{\substack{\mu=1 \\ \text{все}}}^n \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{h - \gamma_\mu} \beta = 2 \sum_{\substack{\mu=m+1 \\ \text{свободные}}}^n \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{h - \gamma_\mu} \beta \quad (4)$$

Видно, что выигрыш в энергии происходит в результате взаимодействия пустых орбиталей π -системы с заполненной орбиталью заместителя. Взаимодействие заполненных молекулярных орбиталей исходной π -системы и заместителя выигрыша не даёт. Схематическая иллюстрация данного факта приведена на рисунке 14.6.

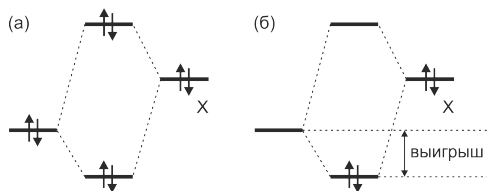


Рис. 14.6. Взаимодействие заполненных (а) и свободных (б) молекулярных орбиталей исходной π -системы и заместителя X с двумя электронами на π -орбитали.

б) X не вносит в π -систему электронов

Вторая сумма в уравнении (4) пропадает, т.к. на молекулярной орбитали заместителя нет электронов. Тогда изменение полной электронной энергии равно:

$$\Delta E_{\text{полн}}^{(2)} = 2 \sum_{\substack{\mu=1 \\ \text{занятые}}}^m \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{\gamma_{\mu} - \hbar} \beta$$

Получается, что в данном случае пустая орбиталь заместителя взаимодействует с заполненными орбиталями исходной π -системы, что схематично показано на рисунке 14.7. Аналогичные выражения можно получить и для случая когда на молекулярной орбитали заместителя расположен 1 электрон.

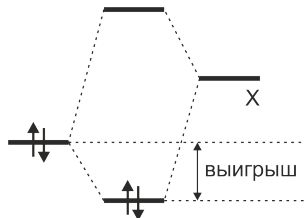


Рис. 14.7. Взаимодействие заполненных молекулярных орбиталей исходной π -системы и заместителя X с пустой π -орбиталью.

Рассмотрим теперь пример влияния мезомерного заместителя на протекание реакции электрофильного замещения по механизму $S_{E,Ar}$. Остальные классы реакций замещения рассматриваются аналогично при использовании соответствующих выражений для изменения полной электронной энергии во втором порядке теории возмущений $\Delta E_{\text{полн}}^{(2)}$. Конкретный вид выражения определяется типом заместителя и количеством электронов в промежуточном состоянии в зависимости от механизма реакции $S_{N,Ar}$ или $S_{E,Ar}$. Возьмём для определённости «+M» заместитель в бензольном кольце и рассмотрим направление преимущественного электрофильного замещения. Процедура аналогична случаю индуктивных заместителей: (i) убираем все заместители из исходной молекулы; (ii) рассматриваем π -систему промежуточного состояния для конкретного механизма протекания реакции (электрофильное, нуклеофильное или радикальное замещение); (iii) возвращаем исходные заместители назад по теории возмущений.

Промежуточное состояние изображено на рисунке 14.8. Оно представляет собой π -систему пентадиенильного радикала, в которой на 1 электрон меньше.

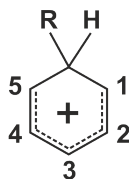


Рис. 14.8. Нумерация центров π -системы промежуточного состояния реакции электрофильного замещения, протекающей по механизму S_{E,Ar^+} .

R – электрофил

Поправку к энергии во втором порядке теории возмущений при введении в π -систему «+M» мезомерного заместителя можно вычислить по выражению (4), полученному выше:

$$\Delta E_{\text{полн}}^{(2)} = 2 \sum_{\substack{\mu = m+1 \\ \text{свободные}}}^n \frac{C_{\mu r}^2 k^2}{h - \gamma_{\mu}} \beta$$

Коэффициенты $C_{\mu r}$ в данной формуле определяются разложением молекулярных орбиталей промежуточного состояния по атомным орбиталям. Схема энергетических уровней π -системы пентадиенильного радикала, а также явный вид молекулярных орбиталей приведены на рисунке 14.9.

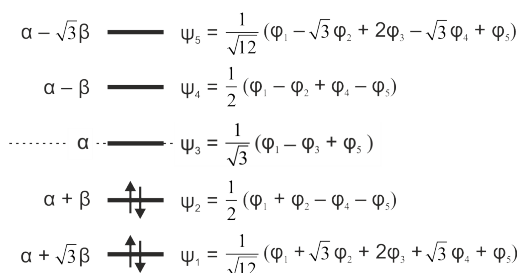


Рис. 14.9. Энергетические уровни и явный вид молекулярных орбиталей π -системы пентадиенильного радикала.

Считаем для определённости, что параметры h, k (см. рисунок 14.5) одинаковы и равны 1. Рассмотрим введение заместителя в различные положения промежуточного состояния:

а) Положение 1 или 5

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{полн}}^{(2)} &= 2 \left[\frac{C_{31}^2 k^2}{h - \gamma_3} \beta + \frac{C_{41}^2 k^2}{h - \gamma_4} \beta + \frac{C_{51}^2 k^2}{h - \gamma_5} \beta \right] = /h = k = 1/ = \\ &= 2 \left[\frac{1}{3} \beta + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} \beta + \frac{1}{12} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{3}} \beta \right] = 0,98 \beta \end{aligned}$$

б) Положение 2 или 4

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{полн}}^{(2)} &= 2 \left[\frac{C_{32}^2 k^2}{h - \gamma_3} \beta + \frac{C_{42}^2 k^2}{h - \gamma_4} \beta + \frac{C_{52}^2 k^2}{h - \gamma_5} \beta \right] = /h = k = 1/ = \\ &= 2 \left[0 + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} \beta + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{3}} \beta \right] = 0,43 \beta \end{aligned}$$

в) Положение 3

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{полн}}^{(2)} &= 2 \left[\frac{C_{33}^2 k^2}{h - \gamma_3} \beta + \frac{C_{43}^2 k^2}{h - \gamma_4} \beta + \frac{C_{53}^2 k^2}{h - \gamma_5} \beta \right] = /h = k = 1/ = \\ &= 2 \left[\frac{1}{3} \beta + 0 + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{3}} \beta \right] = 0,91 \beta\end{aligned}$$

Принимая во внимание, что $\beta < 0$, делаем вывод, что в данном случае предпочтительно замещение в орто-положение, далее следует пара-положение.

Лекция 15. Непересечение состояний и метод Томаса-Ферми

1. Непересечение состояний с одинаковой симметрией

При построении корреляционных диаграмм $LS \leftrightarrow jj$ в многоэлектронных атомах нами использовалось правило о непересечении состояний с одинаковой симметрией. Обсудим его подробнее на примере термов молекул. Рассмотрим некоторую молекулярную систему, которая имеет два различных состояния. Без учёта влияния каждого из этих состояний друг на друга такие состояния называют адиабатическими. Пусть адиабатические термы пересекаются в районе некоторой энергии E_c , при этом функции φ_1 и φ_2 — собственные функции гамильтониана, соответствующие адиабатическим термам с электронными энергиями E_1 и E_2 , которые параметрически зависят от координат ядер. Схематически описанная ситуация изображена на рисунке 15.1.

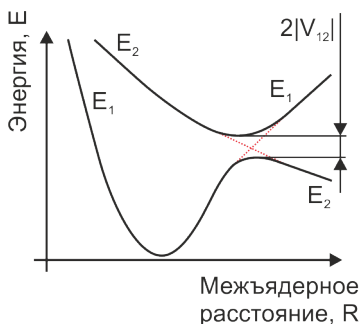


Рис. 15.1. Пересечение адиабатических термов E_1 и E_2 , показанных в области пересечения красными пунктирными линиями. Адиабатические термы показаны сплошными линиями. Величина расщепления между адиабатическими термами равна $2|V_{12}|$.

Результат взаимодействия двух таких термов будем искать в виде линейной комбинации волновых функций отдельных состояний:

$$\psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2$$

Возмущение, приводящее к взаимодействию двух адиабатических термов, может иметь разный вид. Одним из наиболее естественных вариантов является матричный элемент вида:

$$V = \left\langle \varphi_f \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_i \right\rangle,$$

где R — межъядерное расстояние, φ_f , φ_i — электронные волновые функции двух взаимодействующих состояний. Данный оператор фигурирует в слагаемом, описывающем вибронные взаимодействия, которым пренебрегают в приближении Борна-Оппенгеймера.

Решаем стационарное уравнение Шрёдингера с учётом наличия возмущения:

$$(H_0 + V)\psi = E\psi$$

Подставляем ψ в виде линейной комбинации волновых функций отдельных состояний:

$$C_1(E_1 + V - E)\varphi_1 + C_2(E_2 + V - E)\varphi_2 = 0$$

Дмножаем уравнение слева на φ_1 и интегрируем, затем аналогично на φ_2 и также интегрируем. В результате получается система уравнений:

$$\begin{pmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0, \quad \begin{matrix} V_{11} = \langle \varphi_1 | V | \varphi_1 \rangle & V_{21} = \langle \varphi_2 | V | \varphi_1 \rangle \\ V_{12} = \langle \varphi_1 | V | \varphi_2 \rangle & V_{22} = \langle \varphi_2 | V | \varphi_2 \rangle \end{matrix}$$

Отсюда получаются энергетические уровни:

$$E = \frac{E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2}{4} + |V_{12}|^2}$$

Величина $2|V_{12}|$ в данном выражении называется адиабатическим расщеплением и она определяет величину энергетического зазора между двумя новыми адиабатическими термами, см. рисунок 15.1. Используя теорию групп можно проанализировать в каких случаях данный матричный элемент не равен нулю: $V_{12} = V_{21}^* = \langle \varphi_1 | V | \varphi_2 \rangle \neq 0$. Оператор возмущения V всегда полносимметричен. Так, например, при дифференцировании волновой функции по межъядерному расстоянию симметрия волновой функции измениться не может. Отсюда следует, что если исходные волновые функции φ_1 и φ_2 имеют различную симметрию, то такой матричный элемент равен нулю. Взаимодействие между данными состояниями будет запрещено по симметрии. В случае если исходные волновые функции φ_1 и φ_2 имеют одинаковую симметрию будет наблюдаться расщепление, величина которого зависит также от перекрывания функций φ_1 и φ_2 . В этом случае из исходных термов образуется два новых терма, движение по которым будет адиабатическим.

Обратите внимание, что такой запрет не является абсолютным. Например, при учёте спин-орбитального взаимодействия разделение волновой функции на спиновую и орбитальную часть становится нестрогим. В результате, для состояний с разной симметрией или спином величина $2|V_{12}|$ будет малой, но не равной точно нулю. Это означает, что любые два пересекающиеся терма будут взаимодействовать между собой, образуя два новых терма. При этом величина взаимодействия может существенно варьироваться.

2. Ридберговские атомы

Ридберговскими атомами называют водородоподобные атомы и атомы щелочных металлов, у которых внешний электрон находится в высоковозбуждённом состоянии вплоть до $n = 1000$. Размер ридберговского атома может превышать размер находящегося в основном состоянии того же самого атома до 10^6 раз. Пример экспериментального способа возбуждения атома рубидия в ридберговское состояние приведён на рисунке 15.2.

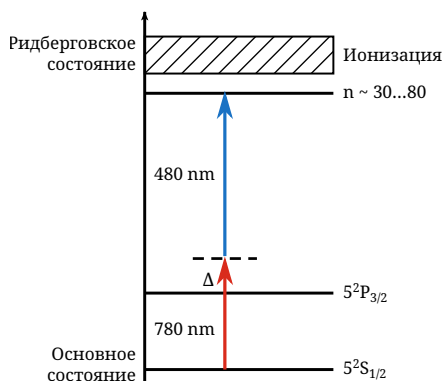


Рис. 15.2. Схема лазерного возбуждения атома рубидия в ридберговское состояние.

При возбуждении атомов из основного состояния в ридберговское происходит интересное явление, получившее название дипольная блокада. В разрежённом атомном паре расстояние между атомами, находящимися в основном состоянии, достаточно велико, поэтому они практически не взаимодействуют. При возбуждении атомов в ридберговское состояние их радиус орбиты увеличивается в n^2 раз и достигает величины порядка 1 мкм. В результате атомы «сближаются», что приводит к увеличению взаимодействия между ними и, как следствие, смещению энергии состояний атомов. Таким образом, если слабым импульсом света удалось возбудить один атом из основного в ридберговское состояние, то попытка заселить тот же уровень другим атомом из-за дипольной блокады становится невозможной. Ридберговское состояние второго атома из-за взаимодействия с первым атомом изменит энергию и окажется вне резонанса с энергией фотона.

3. Введение в теорию функционала плотности.

Метод Томаса-Ферми

Альтернативным к методу Хартри-Фока подходом к расчёту электронной структуры атомов и молекул является метод Томаса-Ферми, который является предшественником современной теории функционала плотности (ТФП; density functional theory, DFT). Различные численные методы, основанные на ТФП в настоящий момент являются одними из наиболее популярных подходов к расчёту электронного строения атомов и молекул. Разберём основные идеи метода Томаса-Ферми на примере описания электронного строения атома.

Отправной точкой теории является частица в бесконечной прямоугольной потенциальной яме и предположение, что атом можно рассматривать как набор кубических областей (ячеек). Каждая ячейка имеет сторону длины L , объём L^3 и содержит N равномерно распределённых электронов из общего числа N_e . Таковую модель называют моделью однородного электронного газа. Использование модели бесконечной

прямоугольной ямы означает, что метод Томаса-Ферми будет корректен только в пределе бесконечного ядерного заряда. В трёхмерном пространстве кинетическая энергия каждой ячейки, если обозначить $n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ и $\varepsilon = \hbar^2/(8m_e L^2)$, равна:

$$E = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \varepsilon n^2$$

Количество состояний с энергией меньшей или равной E приблизительно равно объёму октанта сферы радиуса n , см. рисунок 15.3:

$$N(E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{6} \pi \left(\frac{E}{\varepsilon} \right)^{3/2}$$

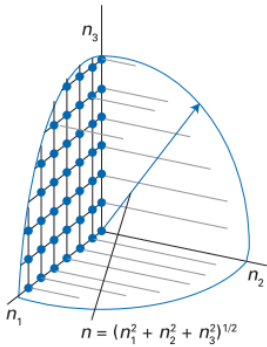


Рис. 15.3. Общее число состояний (каждое из которых обозначено точкой; из них показаны только некоторые) с энергией не более E приблизительно равно объёму октанта сферы радиуса n .

Тогда плотность состояний с энергией E в ячейке равна:

$$g(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{\pi E^{1/2}}{4\varepsilon^{3/2}}$$

Используя $g(E)$ можно определить величину кинетической энергии единицы объёма. Учитывая, что каждое состояние вплоть до самого верхнего заполненного (Ферми) уровня с энергией E_F занято двумя электронами, можно определить среднюю кинетическую энергию в ячейке. Она равна:

$$E_K = 2 \int_0^{E_F} g(E) E dE = \frac{\pi}{2\varepsilon^{3/2}} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{\pi E_F^{5/2}}{5\varepsilon^{3/2}}$$

Аналогично, общее число электронов в ячейке составляет:

$$N = 2 \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{\pi}{2\varepsilon^{3/2}} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{\pi E_F^{3/2}}{3\varepsilon^{3/2}}$$

Объединяя эти два выражения получаем:

$$E_K = \frac{3^{5/3} \varepsilon N^{5/3}}{5\pi^{2/3}} = \frac{3^{5/3} \hbar^2 L^3}{40\pi^{2/3} m_e} \left(\frac{N}{L^3} \right)^{5/3} = \frac{3^{5/3} \hbar^2 L^3}{40\pi^{2/3} m_e} \rho(\bar{r})^{5/3},$$

где $\rho(\bar{r})$ — электронная плотность в ячейке.

Таким образом, кинетическая энергия единицы объёма равна:

$$E(\bar{r}) = \frac{E_K}{L^3} = C\rho(\bar{r})^{5/3},$$

где $C = (3^{5/3}\hbar^2)/(40\pi^{2/3}m_e)$.

Полная кинетическая энергия электронов в атоме T — это интеграл от $E(\bar{r})$ по всему пространству:

$$T[\rho] = C \int \rho(\bar{r})^{5/3} dV$$

При этом величина T является функционалом от ρ , поскольку является отображением функции интеграла $\rho(\bar{r})$ в скаляр. Функционал обозначен в виде $T[\rho]$.

К этому функционалу кинетической энергии электронов необходимо добавить слагаемые, представляющие собой кулоновское притяжение электронов к ядру с зарядом Z и межэлектронное отталкивание. Притяжение электронов к ядру определяется следующим функционалом:

$$V_{eN}[\rho] = -j_0 Z \int \frac{\rho(\bar{r})}{|\bar{r}|} dV$$

Межэлектронное отталкивание также может быть записано в виде функционала. Для этого рассматривается классическое кулоновское взаимодействие между зарядом $-e\rho(\bar{r}_1)dV_1$ в элементе объёма dV_1 в точке $\bar{r}_1$ и зарядом $-e\rho(\bar{r}_2)dV_2$ в элементе объёма dV_2 в точке $\bar{r}_2$:

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2}j_0 \int \frac{\rho(\bar{r}_1)\rho(\bar{r}_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} dV_1 dV_2,$$

где множитель $1/2$ предотвращает двойной учёт при, например, $\bar{r}_2 > \bar{r}_1$.

Таким образом, полный функционал энергии Томаса-Ферми для атома, определяемый только в терминах электронной плотности $\rho(\bar{r})$, равен:

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Далее применяем вариационный принцип и определяем оптимальную электронную плотность, соответствующую минимуму функционала энергии Томаса-Ферми при условии, что общее число электронов в системе остаётся неизменным при изменении ρ . Другими словами при варьировании ρ должно сохраняться следующее выражение:

$$\int \rho(\bar{r}) dV - N_e = 0 \quad (1)$$

Данное ограничение учитывается с помощью метода множителей Лагранжа путём умножения на множитель μ и добавления к исходному функционалу. Таким образом, получаем:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu \int \rho(\bar{r}) dV \right\} = 0$$

Тогда согласно определению функциональной производной получаем, что

$$\frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho} = \mu$$

Расчёт функциональной производной энергии Томаса-Ферми по ρ см. [1, р. 255], [8] приводит к следующему выражению для μ :

$$\mu = \frac{5}{3}C\rho^{2/3} - j_0 \frac{Z}{r} + j_0 \int \frac{\rho(\bar{r}_1)}{|\bar{r} - \bar{r}_1|} dV_1 = \frac{5}{3}C\rho^{2/3} - \xi(\bar{r}) \quad (2)$$

где $\xi(\bar{r})$ — электростатический потенциал.

В принципе, μ можно найти, решив уравнение (2) для $\rho(\bar{r})$ и убедившись, что ограничение в уравнении (1) выполнено. Однако для нейтрального атома существует более простой подход. На больших расстояниях от ядра и $\rho(\bar{r})$, и $\xi(\bar{r})$ равны нулю, поэтому правая часть уравнения (2) равна нулю. Однако μ — константа, поэтому если она равна нулю на больших расстояниях, то она равна нулю на всех расстояниях. Тогда для нейтральных атомов можно считать, что $\mu = 0$ и решать интегральное уравнение вида:

$$\rho(\bar{r}) = \left(\frac{3}{5C} \right)^{3/2} \xi(\bar{r})^{3/2} = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \xi(\bar{r})^{3/2}$$

Последнее равенство получено подстановкой $C = (3^{5/3}\hbar^2)/(40\pi^{2/3}m_e)$ в атомных единицах, где $\hbar^2/m_e = 1$. Для атомов электронная плотность $\rho(\bar{r})$ и электростатический потенциал $\xi(\bar{r})$ сферически симметричны, поэтому $\xi(\bar{r})$ является функцией только $r = |\bar{r}|$, тогда электростатический потенциал можно переписать, требуя в явном виде сферическую симметрию, через неизвестную функцию $\chi(r)$ в виде:

$$\xi(r) = \frac{Z\chi(r)}{r}$$

В области малых r потенциальная энергия практически полностью определяется взаимодействием электронов с электрическим полем, создаваемым ядрами, т.е. $\xi(r) = Z/r$. Это означает, что $\chi(0) = 1$. Вторым граничным условием является требование $\chi(\infty) = 0$. Вводя вместо r новую переменную $x = \alpha r$, где $\alpha = 2(4)^{2/3}Z^{1/3}/(3\pi)^{2/3}$, получаем окончательное интегральное уравнение с указанными выше граничными условиями:

$$\rho(x) = \frac{32Z^2}{9\pi^3} \left(\frac{\chi(x)}{x} \right)^{3/2}$$

Его решение [1, р. 255] определяет энергию многоэлектронного атома. Например, в атомных единицах:

$$E[\rho] = -0,7687Z^{7/3}$$

Сравнения энергий нейтральных многоэлектронных атомов, полученных методом Томаса-Ферми и Хартри-Фока приведены в таблице 1.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
$E[\rho]/E_h$	-3,9	-166	-653	-3289	-8472	-25 095
E_{HF}/E_h^*	-2,9	-129	-527	-2752	-7232	-21 866

Таблица 15.1. Энергии нейтральных атомов, посчитанные с помощью метода Томаса-Ферми и Хартри-Фока.

4. Метод Томаса-Ферми-Дирака

Одним из очевидных упущений метода Томаса-Ферми является полное игнорирование эффектов электронного обмена. В этом плане данный метод напоминает изначальный подход Хартри, который впоследствии превратился в метод Хартри-Фока. Согласно методу Хартри-Фока классический функционал электрон-электронного взаимодействия должен быть заменён суммой двух слагаемых, представляющих собой классический и обменный вклады:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] - \frac{1}{2}K[\rho],$$

где [1, p. 242]

$$J[\rho] = \frac{1}{2}j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dV_1 dV_2; \quad K[\rho] = \frac{1}{2}j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dV_1 dV_2$$

Дирак показал [9], что если принять распределение электронов за распределение однородного электронного газа в каждой области, на которые условно разделён атом, то функционал K на самом деле является функционалом только от $\rho(\vec{r})$:

$$K[\rho] = C_{ex} \int \rho(\vec{r})^{4/3} dV, \quad C_{ex} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} j_0 = 1,477 j_0$$

Учёт данного слагаемого приводит к выражению для μ , сравните с уравнением (2):

$$\mu = \frac{5}{3} C \rho(\vec{r})^{2/3} - \frac{2}{3} C_{ex} \rho(\vec{r})^{1/3} - \xi(\vec{r})$$

Детали решения данного уравнения мы рассматривать не будем, поскольку численные расчёты с использованием данного метода достаточно сильно отличаются от эксперимента. Тем не менее метод Томаса-Ферми-Дирака является основой для современной теории ТФП, которая очень широко используется в современных квантово-химических расчётах.

Список литературы

- [1] P. Atkins и R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5-е изд. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [2] А. П. Ершов и А. А. Васильев, *Общая физика. Семестр 2. Электромагнитное поле. Курс лекций для ФМШ и ММФ*. Новосибирск: НГУ, 2006. [Онлайн]. Доступно на: <http://phys.nsu.ru/ershov/>
- [3] У. Флайгер, *Строение и динамика молекул: в 2 т.* Москва: Мир, 1982.
- [4] В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, и Р. М. Миняев, *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- [5] S. L. Greitzer, «Many cheerful facts», *Arbelos*, т. 4, вып. 5, сс. 14–17, 1986.
- [6] Wolfram Research, Inc., «Mathematica». [Онлайн]. Доступно на: <https://www.wolfram.com/mathematica>
- [7] М. В. Базилевский, *Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул*. Москва: Химия, 1969.
- [8] Wikipedia, «Functional derivative». [Онлайн]. Доступно на: https://en.wikipedia.org/wiki/Functional_derivative
- [9] R. G. Parr и W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [10] Д. В. Стась и В. Ф. Плюснин, *Квантовая механика молекул. Часть 1. Атом*. Новосибирск: Издательство НГУ, 2008.
- [11] Д. В. Стась и В. Ф. Плюснин, *Квантовая механика молекул. Часть 2. Простые молекулярные системы*. Новосибирск: Издательство НГУ, 2013.
- [12] В. Ф. Плюснин, *Курс «Строение вещества». Сборник задач с решениями*. Новосибирск: Издательство НГУ, 2011.
- [13] Н. М. Бажин и А. А. Войтюк, *Задачи по строению вещества*. Новосибирск: Издательство НГУ, 1979.