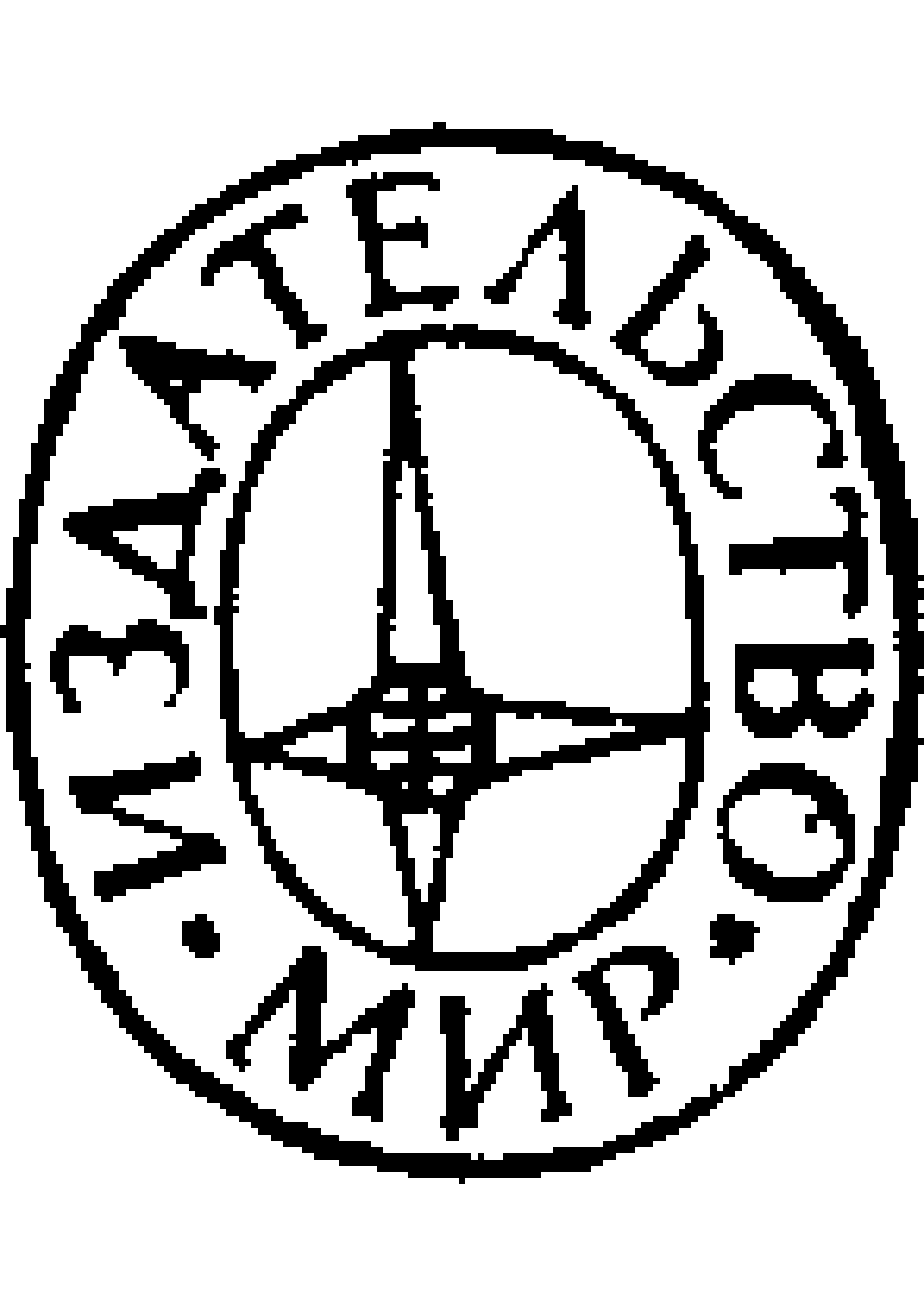




QUANTUM CHEMISTRY
An introduction

R. L. FLURRY, JR.

Professor of Chemistry
University of New Orleans

Prentice-Hall, Inc.
Englewood Cliffs, New Jersey 07632

Р. Фларри

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Введение

Перевод с английского

канд. хим. наук Э. Д. ГЕРМАНА

канд. хим. наук Е. Л. РОЗЕНБЕРГА

под редакцией

д-ра хим. наук, проф. А. М. БРОДСКОГО

ББК 24.5
Ф69
УДК 530.145

Фларри Р.

Ф69 Квантовая химия. Введение: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 472 с., ил.

Учебное пособие по квантовой химии, написанное американским ученым Р. Фларри. Основная задача данного пособия — краткое изложение принципов квантовой химии и особенно ее приложений к расчетам химических связей и к обработке спектроскопических измерений, а главное — подготовка студентов к освоению курсов органической и неорганической химии.

Для преподавателей и студентов химических вузов.

Ф 1805000000-126
041(01)-85 105-85, ч. 1

ББК 24.5
541

Редакция литературы по химии

Р. Фларри

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ. ВВЕДЕНИЕ

Старший научный редактор С. К. Оганесян. Младший научный редактор И. С. Ермилова.
Художник В. Е. Карпов. Художественный редактор М. Н. Кузьмина.
Технический редактор Н. И. Манохина. Корректор А. Я. Шехтер.

ИБ № 5057

Сдано в набор 21.05.84. Подписано к печати 02.11.84. Формат 60×90¹/₁₆. Объем 14,75 бум. л.
Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 29,50.
Усл. кр.-отт. 29,50. Уч.-изд. л. 27,15. Изд. № 3/3294. Тираж 4500 экз. Зак. № 187. Цена 4 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

© 1983 by Prentice-Hall, Inc.,
Englewood Cliffs, N. J., 07632

© Перевод на русский язык, «Мир», 1985

Данная книга представляет собой учебное пособие по квантовой химии, рассчитанное на студентов химических вузов. Как пишет автор в своем предисловии, его целью было составить такой учебный курс, который позволил бы лучше понять основные принципы квантовой химии и методы ее применения к расчетам химических систем и для интерпретации результатов спектроскопических измерений. Кроме того, задачей книги является подготовка студентов к освоению современных курсов органической и неорганической химии.

В последние десятилетия, особенно после внедрения ЭВМ, квантовохимические расчеты стали важным элементом химических исследований. В связи с этим возникла проблема обучения химиков методам квантовой теории в объеме, позволяющем не только проводить расчеты молекул по заданным схемам, но и творчески использовать в своей работе количественные и качественные выводы квантовой химии. Было опубликовано достаточно много учебников по квантовой химии, рассчитанных на читателей с разной степенью подготовки. Однако довольно сложную задачу создания оптимального учебного руководства еще нельзя считать решенной. Это связано со многими трудностями, к которым относится, в частности, проблема отбора наиболее важного материала. Необходимым элементом учебников по квантовой химии для студентов-химиков являются вводные разделы, знакомящие с основами квантовой теории. Совершенно ясно, что эти разделы должны быть написаны так, чтобы читатели не отвлекались от их прямых и достаточно важных химических проблем на размышления, например, об оптимальном и наиболее изящном способе формулировки постулатов квантовой механики. Но уже значительно менее очевидно, стоит ли опускать изложение сравнительно сложных полевых методов, методов вторичного квантования и даже использования способов функционального интегрирования при расчете строения молекул и динамических явлений с их участием. Наконец, стало ясно, что уже в курс для начинающих знакомиться с квантовой химией необходимо включать обширные сведения из теории групп симметрии. Подобные вопросы, касающиеся выбора необходимого материала и оптимальных способов его представления, возникают в процессе изложения всего курса. Складывающиеся в данной области традиции непрерывно изменяются и совершенствуются. Кроме указанных выше вопросов, так сказать, методического характера, надо иметь в виду, что квантовая химия как наука непрерывно совершенствуется и области ее применения расширяются. За последние годы достигнут значительный прогресс в методах численных расчетов с использованием ЭВМ. Неотъемлемой частью квантовой химии наряду с расчетами молекул стало вычисление разнообразных функций отклика, определяющих поведение молекул в оптических, радио-спектроскопических и других экспериментах, в том числе экспериментах с использованием интенсивных лазеров, эффекта Мессбауэра, фотоэлектронной спектроскопии и т. п.

Из сказанного выше следует, что новым поколениям студентов и научных работников нужны новые, улучшенные учебники по квантовой химии. Именно на это требование и рассчитана книга Р. Фларри.

Важная особенность книги — последовательное использование методов теории групп. При этом автор вполне обоснованно не тратит много времени на формальную теорию и излагает ее необходимые элементы в тех разделах, где они непосредственно требуются. В частности, элементы теории групп вращений обсуждаются вместе с теорией вращательных спектров молекул и теорией электронного строения атомов. В заключительной главе книги теория групп используется при рассмотрении механизмов химических реакций в связи с обобщением правил Вудворда — Хоффмана. Достаточную и

вполне современную информацию книга дает о применении квантовой химии к анализу молекулярных спектров различных типов. Она позволяет ознакомиться с существующими расчетными методами, хотя детали неэмпирических и даже полуэмпирических методов в ней умышленно опущены, чтобы не загромождать изложение.

Эту книгу можно рекомендовать студентам-химикам не только как введение в квантовую химию, но и как пособие по курсам теории строения вещества, теоретической органической и неорганической химии и спектроскопии молекул. Материал книги может быть также использован преподавателями вузов для составления спецкурсов; кроме того, он может дать представление об уровне преподавания квантовой химии в США.

Перевод гл. 1—3, 6—8, 13, 16—18 и приложений выполнен Э. Д. Германом, гл. 4, 5, 9—12, 14 и 15 — Е. Л. Розенбергом.

А. Бродский

Людям свойственно объяснять все явления на основе знаний, накопленных в прошлом. В древности эту потребность люди выражали в изощренных мифах, в которых разные боги, обладающие человеческими чертами, управляли судьбами людей. В современной науке разрабатываются основания на имеющемся опыте модели для объяснения, по аналогии, явлений, которые мы не в состоянии понять, исходя из первых принципов. Эти модели могут быть самыми разными — к ним относятся и довольно нечеткие, общие представления, и физические модели, и, наконец, стройные математические теории. Но какую бы форму ни принимали, все они отражают попытки заполнить пробелы в наших фундаментальных знаниях. Хорошая модель должна удовлетворять двум требованиям: во-первых, давать возможность самому автору модели понять рассматриваемое явление, а во-вторых, сделать это объяснение доступным для других.

Квантовая механика дает математическую модель для описания химии на атомно-молекулярном уровне. Большинство представлений, используемых для объяснения важнейших особенностей структуры атомов и молекул, опирается на математический аппарат, известный или легкодоступный каждому химику. Вместе с тем попытки «концептуализации» квантовой механики быстро приводят к проблемам, которые нельзя смоделировать на основе прошлого опыта. Ведь этот опыт основан на механике Ньютона, применимой к макроскопическим объектам, а не на квантовой механике, описывающей микроскопические объекты.

Данная книга является элементарным введением в квантовую механику атомов и молекул, т. е. квантовую химию, и рассчитана на математическую подготовку химиков — старшекурсников или аспирантов. В ней встречаются и несколько менее известные математические понятия, но вводится совсем немного физических или концептуальных моделей. Главная цель, преследуемая этой книгой, — ознакомить с основами квантовой химии, и прежде всего с ее применениями к проблеме химической связи и спектроскопии. Другая цель — подготовить студентов к прохождению курсов по современной неорганической и органической химии, а также к более углубленному изучению квантовой теории.

Охватываемый материал является в целом довольно традиционным, но имеет и некоторые особенности. Поскольку качественные объяснения могут привести к неверным представлениям, ряд тем, которые нередко рассматриваются во вводных курсах на качественном уровне, здесь изложены подробнее (например, принцип Паули). В то же время при изложении других тем (как, например, решение радиального уравнения Шредингера для атома водорода) мы сочли возможным ограничиться формальным подходом. В подобных случаях мы отсылаем читателя к изданиям, в которых содержится более полное изложение вопроса. Простые применения формальных представлений даются не только в основном тексте, но и в задачах, завершающих каждую главу. Часть этих задач требует прямого проведения математических выкладок, поскольку именно конкретные приложения позволяют многим студентам понять необходимость их проведения. Навряд ли студенты окажутся в состоянии повторить все математические выкладки при первом ознакомлении с материалом. Это смогут сделать только те, кто захочет пройти более углубленные курсы.

Уже в первых главах излагаются два основных способа описания, принятые в квантовой механике и предложенные Гейзенбергом и Шредингером. Это дает возможность студентам понять смысл различных матриц, которые обычно используются в квантовохимических расчетах.

Теория групп излагается и используется по мере необходимости в ее применении, а не в отдельной главе (как это делается в тех учебниках, где

она вообще вводится). Изложение теории групп проводится главным образом на примерах. Хочется надеяться, что такие примеры побудят заинтересованных студентов к дальнейшему изучению теории групп, а тех, кто меньше интересуется формальной стороной дела, познакомят с практическими аспектами теоретико-группового подхода. Первое ознакомление с теорией групп сделано на примере трехмерных вращений (гл. 3). Затем вводятся симметрические перестановочные группы (гл. 7). Эти группы, с которыми многие химики мало знакомы, рассматриваются раньше точечных групп (гл. 13), чтобы обратить внимание читателя на важную роль не только точечной или пространственной симметрии. (Специальные унитарные группы кратко упоминаются в гл. 17.)

Главы 1—6 посвящены основам теоретических представлений и математическому аппарату квантовой химии. В гл. 7 и 8 обсуждается строение атома. В гл. 9—15 развивается теория электронного строения молекул. Большое внимание при этом уделяется теории Хюккеля ввиду ее предельной простоты. (Она позволяет дать полуквантовое описание химической связи без сложных математических вычислений интегралов или проведения итерационных процедур.) В гл. 16 рассматриваются колебания молекул, а в гл. 17 — их магнитные свойства (главным образом магнитный резонанс). Эти две главы иллюстрируют проблемы, не связанные с электронными волновыми функциями. Более того, если магнетизм рассматривается в чисто спинном приближении, то базисный набор, являющийся полным в рамках этого приближения, может быть использован для построения волновых функций. Глава 18, посвященная химической кинетике, показывает, что многие важные сведения удается получить на основе чисто качественного применения квантовохимических представлений.

Как учебник эта книга содержит достаточный материал для двухсеместрового курса. В односеместровом курсе логично сделать упор либо на основах теории, либо на проблеме химической связи в молекулах. В первом случае следует отдать предпочтение гл. 1—6 и выбрать подходящие примеры приложений теории из других глав, а во втором — можно опустить большую часть гл. 3, всю гл. 4, большую часть гл. 7 и 8 и целиком гл. 16 и 17, не нарушая связности в изложении теории электронного строения молекул.

Квантовую химию лучше всего изучать на практических примерах, и с этой целью в конце каждой главы помещен ряд задач. Для решения почти всех этих задач достаточно воспользоваться карманным калькулятором. В приложении 4 помещены ответы на задачи, номера которых отмечены звездочками.

Я хотел бы выразить признательность всем тем, кто способствовал появлению этой книги. Прежде всего следует упомянуть студентов, общение с которыми помогло мне выбрать нужную форму изложения; речь идет о моих слушателях курса химии в университете Нового Орлеана в период 1976—1980 гг., а также в Дартмутском колледже осенью 1980 г. Профессора Гордон А. Гэллап, Ганс Г. Джаффе, Петер Лыкос, Стэнли Ч. Нили, Роберт Дж. Парр и Л. Г. Педерсен, а также Марк Розенберг прочли всю рукопись и сделали ценные замечания. Завершающий период издания книги пришелся на то время, когда я был приглашен преподавать в Дартмутский колледж. Я весьма признателен д-ру Роджеру Содербергу и всем сотрудникам химического факультета этого колледжа за их гостеприимство. Наконец, я хотел бы поблагодарить редакционный и производственный коллективы издательства „Прентис-холл“, в особенности Бетси Перри и Николаса Романелли, за их усилия.

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ

1.1. Электромагнитное излучение

Изучение *электромагнитного излучения*, его свойств и взаимодействия с веществом имеет очень большое значение для квантовой химии. Изучение испускания электромагнитного излучения раскаленными телами заставило Макса Планка в 1900 г. постулировать квантование энергии. Результаты атомной спектроскопии, т. е. исследований поглощения и испускания электромагнитного излучения микроскопической системой, побудили Нильса Бора выдвинуть в 1913 г. первую приемлемую теорию атома (атома водорода). Почти все имеющиеся подробные сведения о строении атомов и молекул получены из исследований их взаимодействия с электромагнитным излучением.

Многие наши знания о макроскопическом мире также зависят от электромагнитного излучения. Свет — форма электромагнитного излучения, лучше всего известная нам, — позволяет человеку видеть. Радиоволны — другая форма электромагнитного излучения — приносят нам большую часть информации. Более того, вся энергия, поступающая на Землю от Солнца и поддерживающая жизнь на нашей планете, поступает в виде электромагнитного излучения.

При обсуждении электромагнитного излучения обычно пользуются понятием о *волнах*. Мы хорошо знакомы со многими типами волн и волновым движением. На морском берегу мы видим движущиеся волны. Прикосновение к скрипичной струне вызывает на ней стоячие волны, и мы слышим звуковой тон, переносимый к нашим ушам акустическими волнами. Все эти волны связаны с тем или иным колебательным движением. Такое движение характеризуется *амплитудой*, *частотой* или *длиной волны* и, если волны распространяются в какой-либо среде, *скоростью распространения*. Последние три характеристики связаны между собой соотношением

$$\lambda \nu = c \quad (1.1)$$

где λ — длина волны, т. е. расстояние между одинаковыми положениями на двух последовательных волнах (например, между гребнями морских волн); ν — частота, т. е. число волн, проходящих мимо наблюдателя за единицу времени; c — скорость распространения волн.

Существуют различные способы обнаружения и генерирования электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн или частот. Эти волны в различных диапазонах частот обычно имеют специальные названия, как, например, радиоволны, видимый свет или рентгеновские лучи; однако все они представляют собой в сущности одно и то же явление и различаются только длиной волны или частотой. В уравнение (1.1) входит еще одна величина — скорость распространения электромагнитных волн, и если среда, в которой они распространяются, — вакуум, то эта скорость является одной из фундаментальных физических постоянных. Точное значение этой постоянной, называемой скоростью света в вакууме, равно

$$c = 2,99792250 \cdot 10^8 \text{ м/с} \quad (1.2)$$

(Достаточно запомнить ее приближенное значение $3 \cdot 10^8$ м/с, или $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Скорость света зависит от среды, в которой она распространяется.) В табл. 1.1 указаны названия областей, на которые принято разбивать электромагнитный спектр, а также соответствующие им средние значения частоты и длины волны.

Таблица 1.1. Диапазоны частот и длин волн различных областей электромагнитного спектра

Область (название)	Характерная частота ^а ν , Гц	Характерная длина волны λ , м
Радночастотная	$1 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$
Микроволновая	$8 \cdot 10^9$	0,1
Инфракрасная	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Видимая	$\begin{cases} 3,75 \cdot 10^{14} \\ 7,5 \cdot 10^{14} \end{cases}$	$\begin{cases} 8 \cdot 10^{-7} \\ 4 \cdot 10^{-7} \end{cases}$
Ультрафиолетовая	$1,5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Вакуумная УФ	$3 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Рентгеновская	$3 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Гамма-излучение	$3 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-12}$

^а Частота имеет размерность, обратную времени. Если время измеряется в секундах, то частота излучения измеряется в герцах (сокращению Гц).

1.2. Излучение абсолютно черного тела

Абсолютно черным телом называется объект, который с равной вероятностью испускает или поглощает электромагнитное излучение всех частот. Излучение раскаленного тела приблизительно удовлетворяет этому условию, если таким телом яв-

ляется закрытая печь. В этом случае изучают излучение, испускаемое печью через небольшое отверстие. Экспериментальные данные, которые в конце концов привели к необходимости постулировать квантование энергии, были получены при изучении зависимости плотности энергии, испускаемой абсолютно черным телом при заданной температуре, от частоты или длины волны излучения. Полная плотность энергии ρ определяется как

$$\rho = \frac{4}{c} E \quad (1.3)$$

где c — скорость света, а E — полная мощность испускания (энергия, приходящаяся на единицу площади в единицу времени). Плотность энергии ρ_ν , приходящаяся на единицу интервала частот, равна

$$\rho_\nu = \frac{4\pi}{c} B_\nu \quad (1.4)$$

где B_ν — мощность испускания в единичном интервале частот при частоте ν в единичном телесном угле и в единицу времени в направлении, перпендикулярном поверхности абсолютно черного тела. Величины E , B_ν , ρ и ρ_ν являются функциями температуры.

(Заметим, что $\rho = \int \rho_\nu d\nu$.) Экспериментальные данные о температурной зависимости частотного распределения плотности энергии, испускаемой абсолютно черным телом, схематически показаны на рис. 1.1.

В конце XIX в. многие пытались дать теоретическое объяснение полученных кривых распределения плотности энергии. Одним из первых результатов было установление закона Стефана — Больцмана, предложенного Стефаном в 1879 г. и выведенного Больцманом в 1884 г. Этот закон утверждает, что полная энергия, испускаемая абсолютно черным телом, пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры:

$$E = \sigma T^4 \quad (1.5)$$

где σ — коэффициент пропорциональности. Закон Стефана — Больцмана позволяет определять площади под кривыми распределения интенсивности излучения, но не их форму, поскольку в него не входит частота. Этот недостаток был частично преодолен в результате установления в 1896 г. закона Вина. Обращив внимание на сходство между формой кривой ρ_ν с распреде-

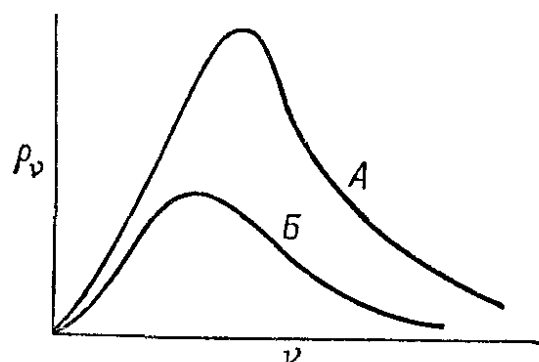


Рис. 1.1. Графики зависимости ρ_ν от ν при двух различных температурах. Кривая А относится к более высокой температуре.

лением скоростей молекул газа, Вин предложил следующий закон:

$$\rho_\nu = \alpha \nu^3 \exp\left(-\frac{\beta \nu}{T}\right) \quad (1.6)$$

где α и β — эмпирические постоянные. (Интересно отметить, что Макс Планк опубликовал один из выводов этого закона.) Закон смещения Вина, как полностью называется этот закон, дает превосходное согласие с экспериментальными данными при высоких частотах, т. е. при малых длинах волн; однако на противоположном конце шкалы электромагнитного спектра согласие с экспериментом отсутствует.

Рэлей обратил внимание на некоторые ошибки в выводе закона смещения Вина. Исправление этих ошибок (и применение дальнейших поправок Джинса к результатам Рэрея) приводит к соотношению

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3} \quad (1.7)$$

Рис. 1.2. Сопоставление экспериментальной кривой излучения абсолютно черного тела (кривая А) с теоретическими кривыми, соответствующими закону смещения Вина (кривая Б) и закону Рэля — Джинса (кривая В).

где k — постоянная Больцмана. Закон Рэля — Джинса (1.7) превосходно согласуется с экспериментом при низких частотах (больших длинах

волн) однако он полностью расходится с экспериментом при высоких частотах, поскольку предсказывает непрерывное повышение плотности излучения с возрастанием частоты. На рис. 1.2 в графической форме проведено сопоставление между распределениями интенсивности излучения, предсказываемыми законом Вина и законом Рэля — Джинса, и экспериментальными данными.

В 1900 г. Макс Планк получил уравнение, которое позволяло полностью воспроизвести всю экспериментальную кривую распределения:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^3}{c^3} \frac{h}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (1.8)$$

В сущности, это уравнение было получено «методом подгонки». Планк знал, как должна выглядеть кривая распределения при низких и высоких частотах. Задача заключалась в том, чтобы воспроизвести ее. После того как была определена новая постоянная h , входящая в уравнение (1.8), последнее позволило

полностью воспроизвести экспериментальную кривую. (Полученное Планком из экспериментальных данных по излучению абсолютно черного тела значение $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·с поразительно хорошо сходится с лучшим современным значением постоянной Планка $h = 6,626196 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, или $6,626196 \times 10^{-34}$ Дж·с.) Однако наиболее важный результат заключался не в самом уравнении, а в том, что его вывод потребовал, чтобы частота ν была не непрерывно изменяющейся величиной, а принимала дискретные, или *квантованные*, значения. Поскольку произведение $h\nu$ имеет размерность энергии, это означало, что *энергия тоже должна быть квантованной величиной*.

Многие ученые, в том числе несомненно и сам Макс Планк, на протяжении нескольких лет продолжали считать требование о квантовании не более чем искусственным математическим приемом, который лишен физического смысла. Однако работа Эйнштейна (1905 г.) по фотоэлектрическому эффекту и его совместная работа с Дебаем по теплоемкости твердых тел привели к преодолению большинства этих сомнений. Эти два явления, казалось бы, не имели ничего общего с проблемой излучения абсолютно черного тела и друг с другом, но тем не менее для их объяснения были предложены теории, включавшие предположение о квантовании энергии. Если подгонку кривой распределения, основанную на требовании о квантовании энергии, еще можно было счесть искусственным математическим приемом, то тот факт, что теоретическое объяснение трех не связанных между собой явлений требовало квантования энергии, наверняка должен был иметь физический смысл. В современной науке твердо укоренились как представление о квантовании энергии, так и уравнение

$$E = h\nu \quad (1.9)$$

Основываясь на уравнении (1.9), рассмотрим частоты, которые соответствуют наиболее распространенным единицам измерения энергии. Нетрудно показать, что

$$\begin{aligned} 1 \text{ эВ/молекула} &= 2,41805 \cdot 10^{14} \text{ Гц} = 8,06573 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \\ 1 \text{ эрг/молекула} &= 1,50931 \cdot 10^{26} \text{ Гц} = 5,03451 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1} \\ 1 \text{ Дж/молекула} &= 1,50931 \cdot 10^{33} \text{ Гц} = 5,03451 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-1} \\ 1 \text{ ккал/моль} &= 1,04855 \cdot 10^{13} \text{ Гц} = 3,49758 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \quad (1.10)$$

В соотношениях (1.10) мы использовали единицу см^{-1} наряду с герцем (Гц). В этих единицах измеряется энергия, выраженная в *волновых числах*. Частота равна отношению c/λ и для энергий, представляющих интерес в химии, выражается очень большими числами. Волновое число $\bar{\nu}$ определяется как

величина, обратная длине волны, $\bar{\nu} = 1/\lambda$, и обычно измеряется в см^{-1} . Для энергий, представляющих интерес в химии, волновые числа имеют более удобные значения. Ими, как правило, пользуются спектроскописты.

1.3. Теория Бора

Простейшим из всех атомов является атом водорода. Его спектр, как и спектр любого другого атома, состоит из очень резких линий, соответствующих поглощению или испусканию электромагнитного излучения при дискретных значениях частоты. В видимой части спектра атомарного водорода содержится всего четыре линии. Эти линии приходятся на $1,52 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($4,57 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$), $2,06 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($6,17 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$), $2,30 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($6,91 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$) и $2,44 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($7,32 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$). Эта последовательность линий, известная под названием *серии Бальмера*, удовлетворяет очень простому уравнению

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.11)$$

где n — целое число, большее 2, а R — численная постоянная, называемая *постоянной Ридберга*, которая имеет значение $1,0973732 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. К первому десятилетию нашего века была установлена еще одна серия линий в инфракрасной части спектра водорода, названная *серией Пашена*. Серия Пашена удовлетворяет уравнению

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.12)$$

где R — та же численная постоянная, что и в уравнении (1.11), а n — целое число, на этот раз большее 3. Очевидно, для объяснения столь простого спектра требовалась простая теория. Такую теорию выдвинул в 1913 г. Нильс Бор.

После получения степени доктора наук в 1911 г. Бор отправился в Кембридж поработать с Дж. Дж. Томсоном. Резкое расхождение с Томсоном по поводу «томсоновской» классической модели атома заставило Бора покинуть Кембридж и отправиться к Резерфорду в Манчестер. Последний к этому времени показал, что атом состоит из очень маленького, довольно массивного, положительно заряженного ядра, окруженного очень легкими, отрицательно заряженными электронами.

Резерфорд предложил планетарную модель атома, в которой электроны вращаются вокруг ядра по определенным орбитам, подобно тому как планеты вращаются вокруг Солнца. Это движение предполагалось таким, что центробежная сила, действие которой испытывают движущиеся электроны, уравновешивается

электростатическим притяжением между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженными электронами:

$$\text{Сила электростатического притяжения, взятая с обратным знаком} = \frac{+Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} = \text{Центробежная сила} \quad (1.13)$$

где $+Ze$ — заряд ядра, $-e$ — заряд электрона, r — радиус орбиты, m — масса электрона, а v — его скорость. Известно, что энергию можно выразить в виде суммы кинетической энергии T и потенциальной энергии V . Кинетическая энергия определяется формулой $mv^2/2$, а потенциальная энергия электрона в одноэлектронном атоме равна $-Ze^2/r$. Таким образом, можно записать

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.14)$$

Но из уравнения (1.13) следует, что

$$\frac{Ze^2}{r} = mv^2 \quad (1.15)$$

и поэтому

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 = \frac{-Ze^2}{2r} \quad (1.16)$$

Замстим, что

$$E = -T = \frac{1}{2}V \quad (1.17)$$

Последнее равенство получило в классической механике название *теоремы вириала*.

Приведенные выше соображения были бы совершенно справедливы, если бы они были применены к планетам и к Солнцу, между которыми действуют гравитационные, а не электростатические силы; однако они в принципе не могут быть применены к электронам и ядрам. Электроны являются заряженными частицами. Согласно законам электродинамики, заряды, движущиеся по круговым траекториям, должны излучать энергию. Поэтому электрон в модели Резерфорда должен был бы постоянно терять энергию и вследствие этого постепенно замедляться, приближаясь по спирали к ядру. (В атоме водорода продолжительность такого процесса по порядку величины должна быть равна 10^{-8} с.) Однако это противоречит тому факту, что атом совершенно устойчив.

Вскоре после возвращения в Данию Бор сумел найти недостающее звено в теории атома водорода. Он дополнил ее принципом квантования. Гипотеза Бора заключалась в том, что орбитальный момент электрона p_ϕ представляет собой квантованную величину:

$$p_\phi = mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.18)$$

где n — целое число. Если из уравнения (1.18) найти значение r

$$r = \frac{nh}{2\pi mv} \quad (1.19)$$

и подставить его в уравнение (1.15), то получим

$$mv^2 = \frac{2\pi Ze^2 mv}{nh} \quad (1.20)$$

Отсюда следует, что

$$v = \frac{2\pi Ze^2}{nh} \quad (1.21)$$

Подстановка выражения (1.21) в уравнение (1.19) дает выражение для r , представленное через фундаментальные постоянные и целое число n :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Ze^2 m} \quad (1.19a)$$

Последнее выражение означает, что радиусы орбит могут иметь только определенные значения. Следовательно, невозможно никакое спиральное движение между орбитами. Вместе с тем, если подставить выражение (1.21) в уравнение (1.16), получится

$$E = -\frac{1}{2} mv^2 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (1.22)$$

т. е. уравнение для E как функции целочисленной величины n . Если присоединить к символу E индекс, указывающий значение n , то изменения энергии, которыми сопровождаются спектральные переходы и которые Бор отождествлял с величиной $h\nu$, можно будет записать в виде

$$\Delta E_{ji} = E_j - E_i \quad (1.23)$$

или, переходя к частотам, как

$$\nu_{ji} = \frac{1}{h} (E_j - E_i) \quad (1.24)$$

Если E_j — конечное состояние, а E_i — исходное состояние, то положительному значению ΔE соответствует поглощение, а отрицательному значению ΔE — испускание энергии.

Как следует из уравнения (1.19), теория Бора утверждает, что электрон в атоме водорода может находиться на орбитах, имеющих только определенные радиусы. Все остальные значения r запрещены. Следовательно, электрон может перепрыгивать с одной орбиты на другую, что сопровождается соответствующими изменениями энергии, но он не может двигаться по

спиральным траекториям. Далее из уравнения (1.22) следует, что, если бы n было равно нулю, атом должен был бы иметь бесконечно большую отрицательную энергию. Значит, существует низшее конечное значение энергии (которое соответствует так называемому *основному состоянию*) и наименьший радиус орбиты электрона. Отметим, однако, что теория Бора ничего не говорит о том, как может заряженный электрон двигаться по круговой траектории и не испускать при этом энергию.

Обратимся снова к уравнению (1.24) для спектральных частот. Если подставить в него выражение (1.22) для энергии, то получится

$$\nu_{ji} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left[-\frac{1}{n_j^2} - \left(-\frac{1}{n_i^2} \right) \right] = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (1.25)$$

или
$$\bar{\nu}_{ji} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (1.25a)$$

Величина, стоящая перед скобками, представляет собой не что иное, как постоянную Ридберга, вычисленную для атома водорода, при $Z = 1$. Следовательно, уравнение (1.25) при $n_i = 2$ описывает серию Бальмера, а при $n_i = 3$ — серию Пашена. Однако n_i может еще принимать значение 1. Если вычислить частоту, соответствующую значениям $n_i = 1$ и $n_j = 2$, то она оказывается равной $8,23 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, т. е. находится в ультрафиолетовой части спектра. Другие линии той же серии должны приходиться на еще более высокие частоты. Спустя непродолжительное время после опубликования работы Бора Лайман действительно обнаружил существование указанной ультрафиолетовой серии, которая была названа его именем.

Теория Бора правильно предсказывает спектр атома водорода, а также любого одноэлектронного иона (если придать Z соответствующее значение) в отсутствие каких-либо внешних электрических или магнитных полей. Ее можно приспособить и к описанию одноэлектронной атомной системы при наличии внешних полей. Однако попытки распространить эту теорию на многоэлектронные атомы или использовать ее для описания химической связи терпят полную неудачу.

Спустя немногим более десяти лет после появления теории Бора почти одновременно получили развитие два новых варианта «современной квантовой теории», которые позволили преодолеть указанные трудности. Сначала казалось, что *матричная механика* В. Гейзенберга (1925 г.) и *волновая механика* Э. Шредингера (1926 г.) представляют собой совершенно разные подходы, так как они различаются по своему математическому аппарату. Теория Гейзенберга основана на использовании

матричной алгебры (которую он развил самостоятельно, не зная, что математик Кейли сделал это на 70 лет раньше), а теория Шредингера — на использовании дифференциальных уравнений. Однако Шредингер показал, что оба подхода эквивалентны. В современных приложениях квантовой теории оба этих подхода часто сочетаются, хотя для качественного обсуждения считается более удобным использовать подход Шредингера.

Прежде чем расстаться с теорией Бора, укажем еще, что введенные в ней единицы измерения энергии и расстояния сохраняются в квантовой механике атомов и молекул. Наиболее распространенная единица измерения энергии равна удвоенной энергии основного состояния атома водорода (т. е. потенциальной энергии атома водорода) и называется *атомной единицей энергии* или *хартри*:

$$1 \text{ хартри} = mv^2 = \frac{Ze^2}{r} = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} = 27,211652 \text{ эВ} \quad (1.26)$$

Единицей измерения расстояния является *радиус Бора*, соответствующий основному состоянию атома водорода:

$$1 \text{ бор} = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = 0,52917715 \text{ \AA} \equiv a_0 \quad (1.27)$$

Обе эти единицы часто называют просто атомными единицами соответственно энергии или расстояния (сокращенно ат. ед.). Использование таких единиц эквивалентно условию, что $h/2\pi$, e и m одновременно принимаются равными единице.

1.4. Матричная механика Гейзенберга

Словесное описание гейзенберговского развития квантовой механики звучит довольно несложно, если принять на веру его основные предположения. Гейзенберг исходил из предположения, что существует матрица (см. приложение 2), которая соответствует каждой наблюдаемой физической величине, характеризующей систему. Квантовые законы были получены из матричной алгебры. Особое внимание уделялось коммутационным свойствам матриц.

Коммутатор $[A, B]$ двух матриц A и B определяется как

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.28)$$

Если A и B — матричные величины, то равенство (1.28) не тождественно равно нулю. Рассмотрим две (2×2) -матрицы общего вида:

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \quad (1.29, 1.30)$$

Их коммутатор выражается как

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{A}, \mathbf{B}] &= \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} ae + bg & af + bh \\ ce + dg & cf + dh \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} ea + fc & eb + fd \\ ga + hc & gb + dh \end{bmatrix}
 \end{aligned} \quad (1.31)$$

Очевидно, он должен быть равен нулю лишь в ограниченных случаях. Если коммутатор матриц равен нулю, то говорят, что они *коммутируют* друг с другом.

Появление квантовых законов связано с постулированием двух особых коммутационных соотношений. В первом из них коммутатор любой наблюдаемой величины с энергией (матрица, соответствующая энергии, называется *гамильтоновой матрицей* и обозначается $\mathbf{H}$) дает производную по времени этой наблюдаемой величины, умноженную на i ($i = \sqrt{-1}$) и на постоянную Планка $\hbar$, уменьшенную в 2π раз (величина $\hbar/2\pi$ обозначается символом $\hbar$):

$$[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = i\hbar \frac{d\mathbf{A}}{dt} = i\hbar \dot{\mathbf{A}} \quad (1.32)$$

Если $\mathbf{A}$ коммутирует с $\mathbf{H}$, то их коммутатор равен нулю. Физические величины, которые коммутируют с гамильтонианом, не изменяются во времени и называются *постоянными движения*. Другое постулируемое соотношение представляет собой фундаментальную форму знаменитого *принципа неопределенности Гейзенберга*

$$\Delta\mathbf{A} \Delta\mathbf{B} = -\frac{i}{2} [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \quad (1.33)$$

где $\Delta\mathbf{A}$ и $\Delta\mathbf{B}$ — минимальные неопределенности в значениях наблюдаемых величин $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$. Известное утверждение, что $\Delta E \Delta t$ равно $\hbar/2$, представляет собой не что иное, как частный случай общего соотношения (1.33). Мы не будем здесь заниматься обоснованием теории Гейзенберга, а просто отсылаем читателя с этой целью к книгам Гамова, Джэммера и Тroupa [2, 3, 7]. Однако мы проиллюстрируем использование метода Гейзенберга в гл. 4.

1.5. Гипотеза де Бройля и волновая механика Шредингера

Использованный Эйнштейном для описания фотоэлектрического эффекта подход требовал, чтобы квант электромагнитного излучения (который он назвал фотоном) обладал связанным с ним импульсом. Другими словами, фотон должен обладать свойствами движущейся частицы. В своей докторской диссертации,

написанной в 1925 г. в Парижском университете, Луи де Бройль исходил из предположения, что если при определенных обстоятельствах электромагнитное излучение может обладать свойствами частиц, а не волн, то возможны обстоятельства, при которых частицы вещества должны обладать волновыми свойствами. Рассуждая простейшим образом, можно исходить из эйнштейновской теории относительности, согласно которой

$$E = mc^2 \quad (1.34)$$

а также из соотношения Планка

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.35)$$

Приравнивая эти два выражения для энергии и разделив полученное равенство на c , получим

$$mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1.36)$$

Отсюда можно сделать вывод, что для частицы вещества, которая движется со скоростью v , следует записать

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.37, 1.38)$$

где m — масса частицы, движущейся со скоростью v (т. е. имеющей импульс $p = mv$). Волновая природа вещества была вскоре подтверждена Дэвиссоном и Джермером, которые показали, что пучок электронов может дифрагироваться периодически расположенными атомами кристалла, подобно тому как свет дифрагируется периодически расположенными линиями дифракционной решетки.

Из соотношения де Бройля сразу же следует условие квантования Бора для орбитального момента. Если электрон на орбите в модели Бора обладает волновыми свойствами, то эта орбита должна быть такой, чтобы на ней образовывалась *стоячая волна*: другими словами, длина орбиты должна представлять собой целочисленное кратное длины волны, иначе интерференция разрушит орбиту. Это означает, что

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{2\pi r}{n} \quad (1.39, 1.39a)$$

но, согласно соотношению де Бройля,

$$mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi r} \quad (1.40)$$

Отсюда нетрудно получить условие квантования Бора

$$mvr = p_\phi = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.41)$$

Шредингер развил свою волновую механику, исходя из волновых уравнений классической теории электромагнитного излучения и подставив в них соотношение де Бройля. Уравнение Максвелла, описывающее распространение волны в одном измерении, имеет вид

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1.42)$$

где Ψ — функция, описывающая волну (*волновая функция*), x — направление распространения волны, v — ее скорость распространения и t — время. Наиболее общее решение дифференциального уравнения второго порядка, каковым является уравнение (1.42), можно представить в виде

$$\Psi(x, t) = a \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \quad (1.43)$$

где a — амплитуда. Два других приемлемых решения могут быть записаны так:

$$\Psi(x, t) = a \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (1.44)$$

$$\Psi(x, t) = a \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (1.45)$$

Рассмотрим экспоненциальную форму решения волнового уравнения. Ее можно записать в виде

$$\Psi = a e^{2\pi i x / \lambda} e^{-2\pi i v t} \quad (1.46)$$

Обозначим $a \exp(2\pi i x / \lambda)$ как $\psi(x)$. Тогда

$$\Psi = \psi(x) e^{-2\pi i v t} \quad (1.47)$$

Дифференцируя это выражение дважды по x , находим

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-2\pi i v t} \quad (1.48)$$

Дифференцируя полученный результат по времени, имеем

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\psi(x) 2\pi i v e^{-2\pi i v t} \quad (1.49)$$

а после повторного дифференцирования по времени

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\psi(x) 4\pi^2 v^2 e^{-2\pi i v t} \quad (1.50)$$

Подстановка уравнений (1.48) и (1.50) в уравнение (1.42) дает

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-2\pi i v t} = -\frac{1}{v^2} \psi(x) 4\pi^2 v^2 e^{-2\pi i v t} \quad (1.51)$$

Сокращая экспоненциальные члены и приравнивая v^2/v^2 к λ^{-2} , получаем

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) \quad (1.52)$$

Если в уравнении (1.52) выразить λ с помощью соотношения де Бройля (1.37), то получится

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \quad (1.53)$$

(Заметим, что в последнем уравнении мы уже перешли к символам полного дифференциала, поскольку ψ является функцией только одной переменной.)

Теперь установим взаимосвязь между уравнением (1.53) и энергией системы. Энергия системы складывается из кинетической энергии T и потенциальной энергии V :

$$E = T + V = \frac{1}{2} m v^2 + V \quad (1.54)$$

Отсюда следует, что

$$v^2 = \frac{2}{m} (E - V) \quad (1.55)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1.53), имеем

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi \quad (1.56)$$

или
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi = E \psi \quad (1.57)$$

Здесь мы воспользовались обозначением $\hbar/2\pi = \hbar$.

Уравнение (1.57) представляет собой одномерное *не зависящее от времени уравнение Шредингера*. Чтобы перейти от него к двумерному или трехмерному уравнению, нужно просто добавить вторую производную волновой функции по y или по y и z . Величину, стоящую в уравнении (1.57) в скобках, называют *оператором Гамильтона* или *гамильтонианом* и обозначают символом $\hat{H}$. Это позволяет записать уравнение Шредингера в форме

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1.58)$$

Уравнения подобного типа называют *уравнениями на собственные значения*. В таких уравнениях действие оператора (в данном случае $\hat{H}$) на функцию (называемую *собственной функцией*) сводится к ее умножению на постоянную (называемую *собственным значением*; здесь это — собственное значение энергии). Оператор Гамильтона — это оператор, соответствующий энергии. Отметим, что входящий в энергию член, который опи-

сывает потенциальную энергию, имеет такой же вид, как и в классическом выражении (1.54); однако член, описывающий кинетическую энергию, приобретает в квантовой механике другую форму. В классической механике кинетическую энергию можно выразить через импульс p как $p^2/2m$. Ограничиваясь рассмотрением одномерного случая (распространение частицы в направлении x с импульсом p_x), можно провести такое сопоставление между классическими и квантовомеханическими выражениями для кинетической энергии и импульса:

$$\begin{array}{ccc} \text{Классические} & & \text{Квантовомеханические} \\ \text{выражения} & & \text{выражения} \\ \frac{p_x^2}{2m} & \Rightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \end{array} \quad (1.59)$$

$$p_x \Rightarrow \pm \left(i\hbar \frac{d}{dx} \right) \quad (1.60)$$

[В уравнении (1.60) обычно используется знак минус.] Один из способов установления правильного квантовомеханического оператора для системы заключается в том, что сначала записывают соответствующий классический оператор, а затем заменяют в нем импульс выражением $-i\hbar d/dx$.

Для задач, в которых рассматривается поведение системы во времени, необходимо использовать зависящее от времени уравнение Шредингера. Снова рассмотрим общее решение волнового уравнения вида (1.43):

$$\Psi(x, t) = a \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1.61)$$

Дифференцируя его по времени, получим

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -2\pi i \nu a \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1.62)$$

Подставляя сюда соотношение Планка между энергией и частотой, находим

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{iE\Psi(x, t)}{\hbar} \quad (1.63)$$

Заменяем теперь E оператором $\hat{H}$ и после простого преобразования получим зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.64)$$

Если сопоставить уравнение (1.64) с уравнением (1.32), вытекающим из теории Гейзенберга, то можно убедиться, что в подходе Гейзенберга зависимость от времени приписывается самой наблюдаемой величине, в то время как в подходе Шредингера эта зависимость приписывается волновой функции.

1.6. Постулаты квантовой механики

Как и в любой дедуктивной науке, формальное развитие квантовой механики основано на некоторых фундаментальных постулатах. Эти постулаты не настолько самоочевидны, как многие другие научные постулаты; однако они считаются правильными, поскольку теории, опирающиеся на них, приводят к результатам, которые согласуются с экспериментом. Эти постулаты являются краеугольными камнями математической модели, используемой для описания химии на атомном и молекулярном уровнях.

Первый постулат квантовой механики заключается в том, что любая система может существовать только в особых состояниях (*собственных состояниях*) и что каждое такое состояние характеризуется определенной волновой функцией (*собственной функцией*) в рамках шредингеровского подхода или вектором состояния (*собственным вектором*) в рамках гейзенберговского подхода. Хотя химики чаще всего имеют в виду энергетические состояния, вообще говоря, состояние можно определить для любой наблюдаемой величины. В самом деле, полное описание состояния требует задания всех совместных друг с другом (т. е. коммутирующих) переменных. На практике совершенно достаточно обращаться с не полностью определенными состояниями системы, как если бы они были ее истинными состояниями. Это имеет смысл, когда указывают наблюдаемые величины, относящиеся к рассматриваемому эксперименту, как, например, в спектроскопических экспериментах, где состояния характеризуются только энергией. Однако всегда следует отдавать себе отчет в том, что подобное определение состояния является неполным.

Второй постулат имеет отношение к наблюдаемым величинам. Каждой наблюдаемой величине соответствует оператор в представлении Шредингера или матрица в представлении Гейзенберга (эти матрицы сами могут рассматриваться как построенные из оператора и набора базисных функций или базисных векторов). Если операторы или матрицы коммутируют, то волновую функцию, или вектор состояния, можно построить таким образом, что она окажется одновременно собственной функцией или собственным вектором всех коммутирующих наблюдаемых величин.

Третий постулат касается вероятностного (статистического) толкования квантовой механики. Если ψ_j — волновая функция или ψ_j — вектор состояния системы, находящейся в состоянии j , а $\hat{p}$ — шредингеровский оператор (или p — гейзенберговская матрица), соответствующий некоторой наблюдаемой величине, то *ожидаемое значение* (квантовомеханическое среднее или

среднее ожидаемое значение) $\langle p \rangle_i$ наблюдаемой величины в этом состоянии определяется уравнением

$$\langle p \rangle_i = \frac{\int \psi_j^* \hat{p} \psi_i d\tau}{\int \psi_j^* \psi_i d\tau} \quad (1.65a)$$

(где $d\tau$ — элемент объема в пространстве, определяемом всеми переменными, а интегрирование проводится по всем значениям, принимаемым всеми переменными) или

$$\langle p \rangle_i = \frac{\psi_j^+ p \psi_i}{\psi_j^+ \psi_i} \quad (1.65b)$$

Обычно волновые функции или векторы состояния нормируются таким образом, что

$$\int \psi_j^* \psi_j d\tau = 1 \quad \text{или} \quad \psi_j^+ \psi_j = 1 \quad (1.66a, 1.66b)$$

При волновом (шредингеровском) описании величина $\psi_j^* \psi_j$, вычисленная при определенном сочетании значений наблюдаемых величин, представляет собой вероятность обнаружения системы в состоянии с данным сочетанием значений наблюдаемых величин. Следовательно, уравнение (1.66a) есть не что иное, как утверждение, что вероятность обнаружить систему в произвольной точке пространства, определяемого всеми наблюдаемыми величинами, равна единице.

Литература

1. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
2. *Gamow G.*, Thirty Years that Shook Physics, Anchor Books, Garden City, N. Y., 1966
3. *Jammer M.*, The Conceptual Development of Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.
4. *Karplus M., Porter R. N.*, Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
5. *Levine I. N.*, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 2d ed., 1974.
6. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
7. *Troup G.*, Understanding Quantum Mechanics, Methuen and Co., London, 1968.

Задачи

1.1. Представьте в графической форме закон смещения Вина, закон Рэлея — Джинса и закон Планка при температуре 1200 К и вплоть до частоты $6 \cdot 10^{14}$ Гц. В уравнении, описывающем закон Вина, примите $\alpha = 8\pi h/c^3$ и $\beta = h/k$.

1.2*. Покажите, что закон Планка в пределе низких частот сводится к закону Рэлея — Джинса, а в пределе высоких частот — к закону Вина. (Указание. Воспользуйтесь разложением в ряд экспоненциального члена при низких частотах.)

1.3*. Вычислите кинетическую энергию и дебройлеву длину волны для каждого из следующих случаев:

- а) Пуля массой 10 г, движущаяся со скоростью 500 м/с.
- б) Черепаха массой 1 кг, движущаяся со скоростью 1 см/с.
- в) Человек массой 90 кг, движущийся со скоростью 2 м/с.
- г) Самолет массой 5000 кг, движущийся со скоростью 100 м/с.
- д) Земля при движении вокруг Солнца.
- е) Электрон, движущийся со скоростью $7 \cdot 10^6$ см/с (это соответствует скорости теплового движения при 325 К).
- ж) Электрон, движущийся со скоростью $2 \cdot 10^{10}$ см/с (это приблизительно соответствует скорости электрона на боровской орбите при $n = 1$ в атоме цинка).
- з) Нейтрон, движущийся со скоростью $1 \cdot 10^7$ см/с.

1.4*. Определите скорости электрона на боровских орбитах при $n = 1, 2$ и 3 в ионе He^+ .

1.5*. Спектры и потенциалы ионизации (ПИ) атомов щелочных металлов (элементов группы IА в периодической системе) удается довольно хорошо аппроксимировать в рамках теории Бора, если заменить n «эффективным квантовым числом» $n' = (n - d)$, где d — так называемый *квантовый дефект*. Исходя из значения первого потенциала ионизации, вычислите квантовый дефект для ns -электрона и энергию перехода $(n + 1)s \leftarrow ns$ в атомах Li ($n = 2$: ПИ = 5,363 эВ) и Na ($n = 3$; ПИ = 5,137 эВ). Используйте для постоянной Ридберга значение, соответствующее атому водорода (т.е. предположите, что электроны внутренних оболочек полностью экранируют ядро). (Экспериментальное значение для энергии указанного перехода в атоме Na составляет $25\,730\text{ см}^{-1}$.)

1.6. Еще одна теоретическая модель для описания спектров и потенциалов ионизации атомов щелочных металлов основывается на предположении, что единственный валентный ns -электрон в этих атомах находится на водородоподобной орбите вокруг «экранированного» ядра (т.е. ядра, заряд которого изменен внутренними электронами) с эффективным зарядом $Z - s$, где s — «постоянная экранирования». Исходя из потенциала ионизации ns -электрона, вычислите постоянную экранирования и энергию перехода $(n + 1)s \leftarrow ns$ в атомах Li и Na.

1.7*. а) Используя уравнение (1.46), соотношение де Бройля (1.38) и тот факт, что полная энергия представляет собой сумму кинетической (T) и потенциальной (V) энергий, выразите одномерную зависящую от времени волновую функцию через энергию.

б) Как должна вести себя такая волновая функция, если частица движется в поле с постоянным ограниченным потенциалом, который имеет большее значение, чем E ?

в) Опишите качественно, что должно произойти, если частица, движущаяся в направлении положительной оси x , встретит на своем пути потенциальный барьер V ограниченной величины ($V > E$) и ограниченной толщины? Как отличается результат ее поведения в таком случае от того, что следовало ожидать с точки зрения классической механики?

1.8*. а) Исходя из уравнения (4.9), выведите соотношение неопределенности для положения и импульса частицы.

б) Найдите для каждого из указанных ниже случаев неопределенность импульса, учитывая заданную точность определения положения: 1) человек массой 90 кг, движущийся со скоростью 2 м/с ($\Delta x = 1$ мм); 2) электрон, движущийся со скоростью $2 \cdot 10^8$ м/с ($\Delta x = 1$ Å).

Глава 2

ПОСТОЯННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЯМЫ

2.1. Введение

Обратимся к уравнению (1.57), которое представляет собой не зависящее от времени уравнение Шредингера, описывающее движение отдельной частицы в одном измерении. Оно является дифференциальным уравнением второго порядка в одной переменной. Его решение, как энергия, так и волновая функция, очевидно, должно зависеть от функциональной формы потенциала V . Для некоторых форм потенциала удастся найти точные решения в замкнутом, аналитическом виде. Для других форм потенциала это уравнение придется решать численными методами.

Общее решение задачи о движении частицы должно быть трехмерным, т. е. зависеть от переменных x , y и z (или от других переменных в какой-либо трехмерной системе координат). Соответствующее уравнение Шредингера представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в трех переменных. Для описания системы из N частиц требуется по три координаты для каждой частицы, т. е. всего $3N$ переменных. Следовательно, общее уравнение Шредингера для системы из N частиц является дифференциальным уравнением второго порядка в $3N$ переменных. Далее, если между частицами имеется взаимодействие, эти переменные оказываются связанными друг с другом, так как движение каждой частицы влияет на остальные частицы. Таким образом, задача очень быстро усложняется.

Только для очень небольшого числа задач удастся получить точное квантовомеханическое решение в замкнутой, аналитической форме. В принципе для любой другой системы задача должна решаться прямыми численными методами, однако на практике большинство квантовомеханических задач решается с использованием приближенных методов. Данная книга посвящена главным образом описанию именно таких методов. Однако в настоящей главе читатель познакомится с решениями задачи о движении частицы в поле с постоянным потенциалом и задачи о движении частицы в потенциальной яме. В трех следующих главах мы познакомимся с аналогичными решениями для трех других задач.

2.2. Задача о свободно движущейся частице

Частица, движущаяся в пространстве, где не существует внешних полей, не испытывает действия никакого потенциала; следовательно, в этом случае гамильтониан включает только оператор кинетической энергии. Если воспользоваться общим решением для одномерного волнового уравнения [см. уравнение (1.43)]

$$\Psi(x, t) = a \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (2.1)$$

то зависящее от времени уравнение Шредингера можно записать как

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.2)$$

Продифференцируем по x функцию Ψ , имеющую вид (2.1), и подставим результат в уравнение (2.2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi \right) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\text{или} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \Psi \quad (2.4)$$

$$= \frac{p^2}{2m} \Psi \quad (2.4a)$$

$$= E\Psi \quad (2.4b)$$

Для перехода к равенству (2.4a) мы воспользовались уравнением де Бройля, а для перехода к равенству (2.4б) было учтено, что частица имеет только кинетическую энергию. В сущности, мы лишь по-другому записали зависящее от времени уравнение Шредингера, полученное в гл. 1. Если частица движется в поле с постоянным потенциалом V , то решение будет отличаться лишь тем, что E в уравнении (2.4б) придется заменить разностью $E - V$.

Рассмотрим теперь следствия из принципа неопределенности Гейзенберга применительно к частице, движущейся в пространстве без внешних полей. Минимальная неопределенность определяется соотношением

$$\Delta E \Delta t = \frac{\hbar}{2} \quad (2.5)$$

Подставляя его в уравнение Планка, находим

$$\hbar \Delta \nu \Delta t = \frac{\hbar}{2} \quad \text{или} \quad \Delta \nu \Delta t = \frac{1}{4\pi} \quad (2.6, 2.6a)$$

Поскольку в уравнение (2.1) произведение νt входит с множителем 2π , волновая функция для свободно движущейся частицы

содержит неопределенность по фазе, соответствующую множителю $1/2$. Это означает, что, хотя движущуюся частицу математически можно описывать с помощью волновой функции, нам не удастся определить максимумы и минимумы амплитуды волны, как это можно сделать с обычными волновыми явлениями.

Хотя задача о движении свободной частицы может показаться тривиальной, на самом деле она имеет большое значение. Например, решение квантовомеханической задачи о рассеянии основано на использовании волновой функции свободно движущейся частицы.

2.3. Частица в одномерной потенциальной яме (шредингеровское описание)

Большинство химических задач, к решению которых привлекается квантовая механика, включает связанные состояния, т. е. состояния, когда движение частицы ограничено определенными областями пространства. Наличие или отсутствие связанных состояний определяется видом потенциальной части гамильто-

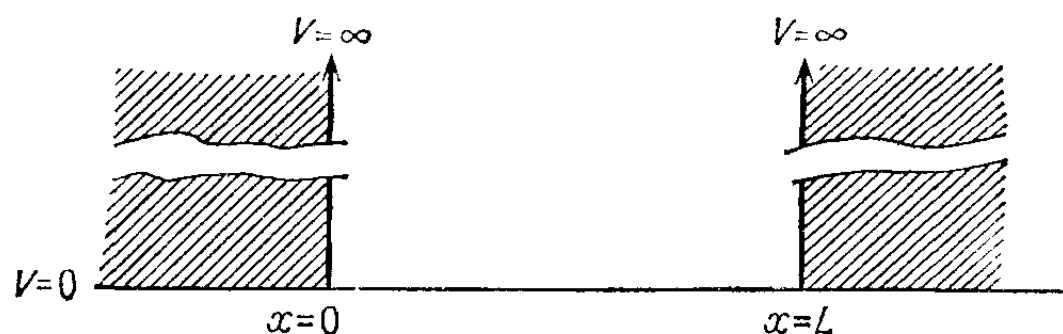


Рис. 2.1. Потенциальная энергия частицы в одномерной потенциальной яме. Потенциал V равен нулю между точками $x=0$ и $x=L$ и внезапно становится бесконечно большим для всех точек с $x < 0$ и $x > L$.

ниана. Если потенциал равен нулю или постоянен во всем пространстве, то связанные состояния могут возникнуть лишь при наличии каких-либо ограничений, накладываемых на волновую функцию, как, например, требование ее непрерывности. Вместе с тем, если имеются некоторые ограниченные области пространства, где потенциал ниже, чем в остальных областях, возможно существование связанных состояний. По-видимому, простейшей из подобных задач является задача о частице в одномерной потенциальной яме (или, как говорят, задача о «частице в ящике»). В этом случае предполагается, что потенциал имеет нулевое значение (или ограниченное постоянное значение) в ограниченной области одномерного пространства и бесконечно большое значение за пределами этой области (рис. 2.1).

При использовании шредингеровского описания задача о частице в ящике оказывается очень несложной. Мы сможем

решить ее, как и любую другую имеющую точное решение задачу, сформулированную в шредингеровском описании, если наложим определенные ограничения на свойства волновой функции. Конкретнее, волновая функция должна быть непрерывной, однозначной и конечной во всем конфигурационном

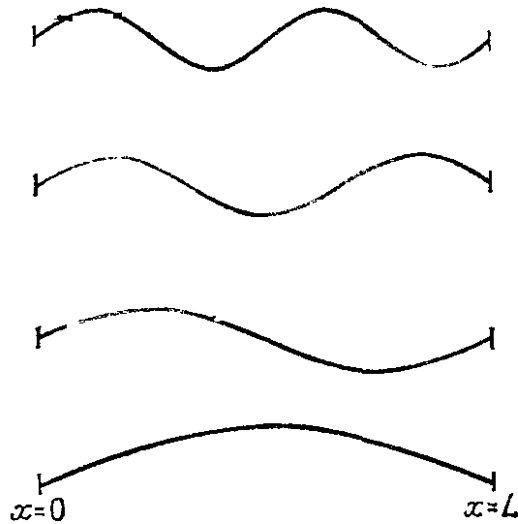


Рис. 2.2. Допустимые колебания скрипичной струны.

пространстве системы. Для задачи о частице в одномерном ящике допустимые волновые функции оказываются аналогами допустимых типов колебаний скрипичной струны (рис. 2.2). Допустимые длины волн указанных колебаний должны быть такими:

$$\begin{aligned} \lambda = 2L, \quad \lambda = L, \quad 3\lambda = 2L, \\ 2\lambda = L \end{aligned} \quad (2.7a-2.7г)$$

или, в общем случае,

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (2.8)$$

где n — целое число. Если воспользоваться этим результатом в сочетании с уравнением де Бройля, то сразу же получится выражение для энергии:

$$\frac{h}{mv} = \frac{2L}{n}, \quad v = \frac{n\hbar}{2mL} \quad (2.9, 2.10)$$

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{4m^2 L^2}, \quad E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (2.11, 2.12)$$

В сущности, получая выражение (2.12), мы даже не воспользовались уравнением Шредингера. Однако, чтобы связать его с другими решениями уравнения Шредингера, нужно посмотреть, как оно решается в действительности. Рассмотрим сначала гамильтониан. В пределах ящика потенциал равен нулю, и можно записать

$$\hat{H} (0 \leq x \leq L) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \quad (2.13)$$

За пределами потенциальной ямы потенциал имеет бесконечно большое значение, и гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} (x < 0; x > L) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \quad (2.14)$$

Однако уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.15)$$

должно выполняться во всем пространстве. Единственная возможность, чтобы уравнение (2.15) выполнялось во всем пространстве при ограниченных значениях энергии, заключается в том, что волновая функция ψ должна быть равна нулю всюду за пределами потенциальной ямы. Чтобы волновая функция была непрерывной, она должна иметь в точках x и L такие же значения, как и за пределами потенциальной ямы, т. е.

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (2.16)$$

Поскольку функция синуса имеет нулевое значение при нулевом аргументе, можно ожидать, что ψ является функцией синуса. Кроме того, функция синуса принимает нулевые значения при значениях аргумента, кратных π . Это позволяет записать

$$\psi(0) = A \sin(0), \quad \psi(L) = A \sin(n\pi) \quad (2.17, 2.18)$$

где A — амплитуда функции. Аргумент функции синуса должен быть непрерывной функцией x . Всем нашим требованиям удовлетворяет функция

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.19)$$

где n — целое положительное число. Отметим, что n не может принимать нулевое значение, иначе волновая функция была бы тождественно равна нулю во всем пространстве. Положительные значения n выбираются условно; переход к отрицательным значениям n изменил бы только знак функции ψ .

Воздействуем теперь на волновую функцию (2.19) гамильтонианом (2.13):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{n\pi x}{L} = E A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.20)$$

Выполняя последовательно операции, указанные в левой части этого равенства, получим

$$\frac{d}{dx} A \sin \frac{n\pi x}{L} = \frac{n\pi}{L} A \cos \frac{n\pi x}{L} \quad (2.21)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{n\pi x}{L} = -\frac{n^2\pi^2}{L^2} A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{n\pi x}{L} = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.23)$$

Это показывает, что волновая функция (2.19) является собственной функцией гамильтониана. Сравнивая равенства (2.20) и (2.23), мы убеждаемся, что

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} \quad (2.12)$$

Чтобы вычислить постоянную A , входящую в выражение (2.19), необходимо обратиться к физической интерпретации волновой функции. Волновая функция ψ интерпретируется как амплитуда вероятности. Ее квадрат $|\psi|^2$ (или билинейная форма $\psi^*\psi$ в случае комплексной функции) интерпретируется как функция вероятности. Другими словами, $|\psi(x)|^2$ рассматривается как вероятность того, что частица находится в точке x , т. е. между точками x и $x + dx$. (Такая интерпретация находит подтверждение в экспериментах Дэвиссона — Джермера по дифракции электронов.) Если волновая функция включает зависимость от времени, то выражение $|\Psi(x, t)|^2$ определяет вероятность того, что частица окажется в точке x в момент времени t . Если частица существует, то она должна находиться в какой-либо точке пространства. Полная вероятность обнаружить ее где-либо в пространстве равна единице. Это означает, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \quad (2.24a)$$

В рассматриваемой задаче волновая функция равна нулю всюду, кроме области $0 \leq x \leq L$, откуда следует, что

$$\int_{-\infty}^0 0 dx + \int_0^L |\psi|^2 dx + \int_L^{\infty} 0 dx = 1 \quad (2.24б)$$

или
$$\int_0^L |\psi|^2 dx = 1 \quad (2.24в)$$

Аналогичное требование предъявляется к любой одночастичной волновой функции. Интеграл от квадрата функции по всему возможному конфигурационному пространству должен быть равен единице. Это требование называется *условием нормировки*.

Если подставить функцию (2.19) в уравнение (2.24в), то получим

$$A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad (2.25)$$

Интеграл в левой части имеет значение $L/2$. Следовательно,

$$A^2 \frac{L}{2} = 1, \quad A^2 = \frac{2}{L}, \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.26, 2.26a, 2.26б)$$

и
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.27)$$

Посмотрим, что получится, если перемножить две разные собственные функции, которые соответствуют различным значениям n , и проинтегрировать их произведение по всему конфигурационному пространству. Это дает

$$\begin{aligned} \int_{-x}^x \psi_n(x) \psi_{n'}(x) dx &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n'\pi x}{L} dx \\ &= \frac{2}{L} \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi}{L} (n - n') x \right]}{\frac{2\pi}{L} (n - n')} - \frac{\sin \left[\frac{\pi}{L} (n + n') x \right]}{\frac{2\pi}{L} (n + n')} \right\} \Big|_0^L \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Такие функции называются *ортогональными*. Любые две разные собственные функции (соответствующие разным квантовым числам) одной и той же задачи всегда оказываются ортогональными. (Если эти функции являются комплексными, то подынтегральная функция должна иметь вид $\psi_n^* \psi_{n'}$.) Вследствие этого полный набор собственных функций задачи образует полный набор линейно-независимых функций. Их можно использовать для определения функционального пространства, образующего базис для векторной алгебры. Этим устанавливается взаимосвязь между гейзенберговским и шредингеровским подходами в квантовой механике.

Переход к двумерной и трехмерной задачам о частице в потенциальном ящике представляет собой просто обобщение одномерной задачи. Квантование осуществляется в каждом из двух или трех взаимно перпендикулярных направлений. Для трехмерного случая получаем

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2.29)$$

где a , b и c — размеры ящика вдоль осей x , y и z соответственно, и

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (2.30)$$

где V — объем ящика. Задача также легко решается для других потенциальных ям правильной формы, например круглой (двумерная задача) или сферической (трехмерная задача).

В начале данного раздела было указано, что внутри потенциальной ямы потенциал может быть равен нулю или другой постоянной конечной величине. Если потенциал представляет собой ненулевую постоянную, то все энергетические уровни оказываются сдвинутыми на величину этой постоянной. Волновая функция при этом не изменяется.

2.4. Теория свободных электронов и спектры сопряженных систем

Частица в одномерной потенциальной яме используется в качестве модели в теории свободных электронов при описании π -электронных систем в сопряженных линейных полиенах. Скелет сопряженной системы рассматривается как одномерная по-

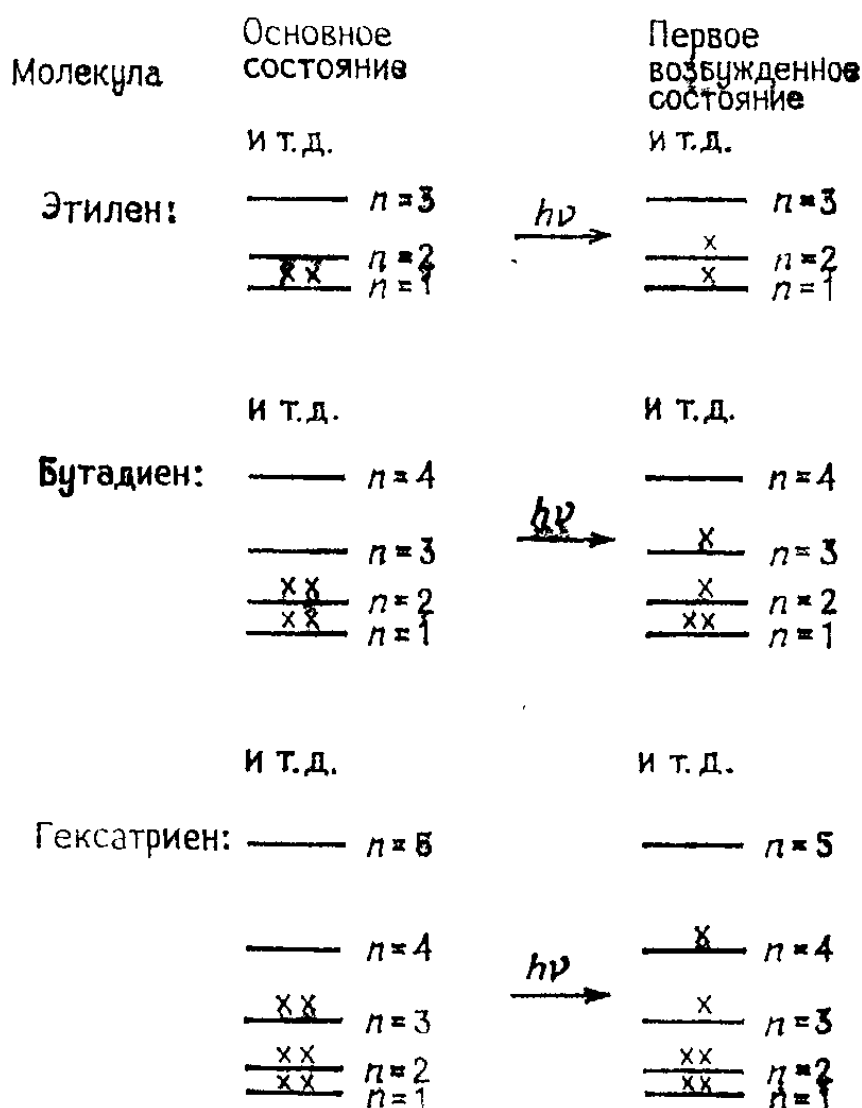


Рис. 2.3. Схематическая диаграмма энергетических уровней и заселенности орбиталей для основного и первого возбужденного состояний π -электронных систем этилена, бутадиена и гексатриена в рамках модели свободных электронов.

тенциальная яма с постоянным потенциалом внутри и бесконечно большим потенциалом вне ямы. Обычно предполагается, что длина ямы равна длине сопряженной цепи, увеличенной на одно звено с каждого конца. (Это искусственное удлинение цепи необходимо для того, чтобы узлы, т. е. положения, где волновая функция принимает нулевые значения, занимали должные места.) Каждое решение такой задачи рассматривается как «орбиталь», на которой могут помещаться два электрона. Основное состояние молекулы можно получить, помещая по два электрона на каждую орбиталь в последовательности возраста-

ния энергии орбиталей до тех пор, пока таким образом не разместятся все π -электроны. Электронные спектральные переходы могут рассматриваться как возбуждения электрона с одной из занятых орбиталей на какую-либо вакантную орбиталь.

Сказанное выше схематически проиллюстрировано на рис. 2.3 для молекул этилена, бутадиена и гексатриена. Полные π -электронные энергии основного состояния этих молекул, выраженные в единицах $\hbar^2/(8mL^2)$, равны соответственно 2, 10 и 28. (Следует, однако, учитывать, что в каждом случае L принимает другое значение.) Если π -электронная система молекулы состоит из N электронов, то в основном состоянии должно быть занято $N/2$ энергетических уровней. Первый переход соответствует возбуждению электрона с орбитали $n = N/2$ на орбиталь $n' = N/2 + 1$. Поскольку каждый атом углерода вносит в π -электронную систему полиена один π -электрон, N электронов соответствуют N атомам и длина потенциальной ямы должна быть равна $(N + 1)b$, где b — средняя длина связи. Следовательно, энергию первого перехода можно записать в общем виде как

$$\Delta E = \frac{[(N/2 + 1)^2 - (N/2)^2] \hbar^2}{8m[(N + 1)b]^2} = \frac{\hbar^2}{8mb^2(N + 1)} \quad (2.31)$$

Если среднюю длину связи принять равной $1,4 \text{ \AA}$ ($1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), то энергия этого перехода, выраженная в волновых числах, должна быть равна

$$\bar{\nu} = \frac{154\,739 \text{ см}^{-1}}{N + 1} \quad (2.32)$$

В табл. 2.1 указаны вычисленные значения энергий переходов для нескольких представителей ряда полиенов и соответствующие экспериментальные данные. Отметим, что численное

Таблица 2.1. Вычисленные и наблюдаемые положения первых спектральных переходов для некоторых линейных полиенов

N^a	$\bar{\nu}_{\text{выч}}^b, \text{ см}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{эксп}}^b, \text{ см}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{МНК}}^c, \text{ см}^{-1}$
2	51 580	61 500	63 207
4	30 948	46 080	44 785
6	22 106	39 750	36 891
8	17 193	32 900	32 504
10	14 067	29 940	29 713
20	7 369	22 371	23 732

^a Число атомов в сопряженной цепи. ^b По уравнению (2.32).

^c По экспериментальным данным. ^d По уравнению (2.33).

согласие между этими данными не очень хорошее (действительно, этого трудно было ожидать при использовании столь грубой модели), однако между $\bar{\nu}_{\text{выч}}$ и $\bar{\nu}_{\text{эксп}}$ обнаруживается линейная корреляция. Эта корреляция становится более выраженной, если экспериментальные данные подвергнуть статистической обработке методом наименьших квадратов (МНК). После применения этого метода получается следующее соотношение:

$$\bar{\nu}_{\text{МНК}} = 0,893\bar{\nu}_{\text{выч}} + 17\,153 \text{ см}^{-1} \quad (2.33)$$

Значения, полученные методом наименьших квадратов (см. последнюю колонку табл. 2.1), очень близки к экспериментальным. Уравнение, основанное на использовании метода наименьших квадратов, может принести большую пользу при аппроксимации спектра неизвестных полиенов. Аналогичные корреляционные уравнения могут быть установлены для других типов сопряженных систем. Для полиенов с гетероатомами используются уравнения такого же типа. Интересно, что при этом результаты для цианиновых красителей оказываются даже лучше, чем для полиенов. Для описания ароматических систем могут использоваться модели кольцевидных потенциальных ям либо модели с двумерными потенциальными ямами и т. д. До появления ЭВМ теория свободных электронов находила практическое применение в химии красителей, где ее использовали для разработки красителей нужного цвета.

Модели частицы в потенциальном ящике применяются не только для предсказания спектральных свойств. Например, можно вывести функцию распределения для поступательного движения из статистической механики, рассматривая квантованные трансляционные энергетические уровни молекулы в трехмерном ящике. Радиоактивный распад удастся описать с использованием модели частицы в потенциальном ящике со стенками конечной толщины. При этом процесс распада рассматривается как проявление квантовомеханического эффекта *туннельного прохождения*. Возможны и многочисленные другие применения этих моделей.

Литература

1. *Anderson J. M.*, Introduction to Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
2. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
3. *Flurry R. L., Jr.*, Molecular Orbital Theories of Bonding in Organic Molecules, Marcel Dekker, New York, 1968.
4. *Hameka H. F.*, Introduction to Quantum Theory, Harper and Row, Publishers, New York, 1967.
5. *Levine I. N.*, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 2d ed., 1974.

6. Pauling L., Wilson E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.
7. Platt J. R., Ruedenberg K., Scherr C. W., Ham N. S., Labhart H., Lichten W., Free-Electron Theory of Conjugated Molecules; John Wiley and Sons, New York, 1964.

Задачи

2.1*. Рассмотрим шарик пинг-понга массой 1,5 г, движение которого происходит только вдоль стола длиной 2,5 м.

а) Найдите энергию и волновую функцию для подобной частицы в одномерном потенциальном ящике.

б) Определите приближенное значение квантового числа, если шарик движется со скоростью 50 км/ч.

в) Найдите разность энергий между этим и следующим квантовыми уровнями.

2.2*. Дифенилполиены имеют общую формулу $C_6H_5(CH=CH)_n C_6H_5$. Для нескольких первых членов этого ряда соединений длина волны первого электронного перехода принимает значения:

n	$\lambda, \text{\AA}$		n	$\lambda, \text{\AA}$
1	3060		5	4030
2	3340		6	4200
3	3580		7	4350
4	3840			

На основе одномерной теории свободных электронов предскажите длину волны первого электронного перехода в спектре дифенилполиенов с $n = 11$ и 15. Воспользуйтесь предположением, что каждая фенильная группа вносит в сопряженную систему вклад из трех атомов углерода (и трех электронов). (Экспериментальные значения равны соответственно 5300 и 5700 Å.)

2.3*. Из задач о частице в потенциальном ящике можно решить еще и задачу о частице, которая движется по окружности в поле с постоянным потенциалом вдоль окружности и бесконечным потенциалом вне ее. После подстановки соответствующих переменных уравнение Шредингера приобретает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = (E - V) \psi(\phi)$$

где r — радиус окружности, а ϕ — угловая переменная.

а) Найдите энергетические уровни и волновые функции для этой задачи.

б) Рассматриваемую задачу можно использовать в качестве модели для интерпретации спектров полициклических ароматических молекул. При этом периметр молекулы определяет длину окружности. С использованием этой модели вычислите положения первых переходов $\pi^* \leftarrow \pi$ для бензола, нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена. [Указание. Длина окружности должна быть равна $N \times 1,4 \text{ \AA}$ где N — число атомов. В этом случае нуль является разрешенным квантовым числом (объясните почему) и все остальные уровни имеют двукратное вырождение.]

в) Спектральная полоса, имеющая, согласно Платту, обозначение 1L_b , наблюдается при указанных ниже частотах:

Молекула	$\bar{\nu}$, см^{-1}
Бензол	$3,8 \cdot 10^4$
Нафталин	$3,2 \cdot 10^4$
Пентацен	$2,4 \cdot 10^4$

Полосы 1L_b для антрацена и тетрацена перекрываются гораздо более сильной полосой 1L_a . Предскажите спектральное положение полосы 1L_b для этих двух молекул.

2.4*. Платт [J. Chem. Phys., 22, 1448 (1954)] использовал двумерную теорию свободных электронов для описания спектров ароматических углеводородов. Допустим, что все длины связей равны $1,4 \text{ \AA}$ и что мы рассматриваем прямоугольный двумерный потенциальный ящик, размеры которого превышают протяженность углеродной цепочки атомов на одну длину волны (в каждом измерении). Вычислите спектральные положения первых двух электронных переходов для нафталина и антрацена.

2.5. Используя волновые функции, полученные в предыдущей задаче, постройте контурную диаграмму электронной плотности для основного состояния нафталина. В этих целях воспользуйтесь вычислительной машиной или программируемым калькулятором. Вычислите волновые функции для решетки с периодом $0,28 \text{ \AA}$. Обратите внимание, что вследствие симметрии вычисления необходимо проводить только для четвертой части точек.

ВРАЩЕНИЕ И УГЛОВОЙ МОМЕНТ

3.1. Введение

Молекулы газа находятся в непрерывном движении. Согласно кинетической теории газов, энергия их движения представляет собой тепловую энергию. Если рассматривать молекулы как жесткие, обладающие определенной структурой частицы, то следует учитывать, что они могут совершать движения двух типов — поступательные и вращательные. В гл. 2 было показано, что для частицы, обладающей энергией поступательного движения и находящейся в ограниченной области пространства (сосуде), допустимые энергетические уровни оказываются квантованными. Для молекул, движущихся с тепловыми скоростями в сосудах таких размеров, какие используются в лабораторных условиях, эти энергетические уровни располагаются настолько близко друг к другу, что для всех практических целей их можно рассматривать как континуум.

Вращательное движение молекулы также квантовано, поскольку на это вращение накладываются периодические ограничения. Если вращательную волновую функцию, описывающую вращение молекулы вокруг некоторой оси, обозначить как $\psi_R(\phi)$, то эта волновая функция должна удовлетворять условию $\psi_R(2\pi) = \psi_R(0)$. Интервалы между вращательными энергетическими уровнями молекул имеют такую величину, что переходы между ними могут наблюдаться в микроволновом диапазоне спектра. Вращательные движения линейной молекулы могут быть описаны в удовлетворительном приближении как вращения жесткого ротатора — системы из двух точечных масс, скрепленных невесомым жестким стержнем. Вращательные свойства нелинейных молекул сложнее, но тоже связаны с задачей о жестком ротаторе.

В данной главе будет проведено полное рассмотрение квантовомеханического решения задачи о жестком ротаторе с использованием подхода Шредингера. Тем самым мы покажем, как осуществляется шредингеровское описание довольно сложной задачи, а кроме того, получим возможность обсуждать микроволновые спектры линейных молекул и сможем подойти к обсуждению свойств нелинейных молекул. Свойства углового момента, с которыми мы познакомимся в задаче о жестком

ротаторе, одинаковы для любой системы, обладающей сферической симметрией (в том числе и для атома). Кроме того, теория углового момента тесно связана с теорией групп, которая и будет рассмотрена впервые в настоящей главе.

3.2. Жесткий ротатор (шредингеровское описание)

Вращения линейной молекулы могут быть описаны в удовлетворительном приближении как вращения жесткого ротатора. Движение вращающегося объекта лучше всего описывать в сферических полярных координатах. Такая система для ротатора, состоящего из двух масс, показана на рис. 3.1. Соотношения

между сферическими полярными координатами и декартовыми координатами имеют вид

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi, & y &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (3.1a-3.1b)$$

Здесь r — расстояние от начала координат, θ — угол, отсчитываемый от положительной оси z , а ϕ — угол между проекцией радиуса-вектора r на плоскость xy и положительной осью x (см. рис. 3.1). Допустимые пределы изменения переменных сферической полярной системы таковы:

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq \infty, & \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{aligned} \quad (3.2a-3.2b)$$

Рис. 3.1. Система координат для описания движения жесткого ротатора — системы, состоящей из двух жестко связанных масс. Для частицы 1 указаны сферические полярные координаты.

Кинетическую энергию частицы в декартовых координатах следует записать как

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (3.3)$$

где $\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{z}$ — производные координат x , y и z по времени. Подстановка выражений (3.1) в формулу (3.3) дает

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (3.4)$$

По определению жесткого ротатора величина r постоянна для каждой частицы, следовательно, кинетическая энергия каждой частицы равна

$$T = \frac{1}{2} m r^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (3.5)$$

а поскольку изменения θ и ϕ одинаковы для обеих частиц, составляющих ротор, его кинетическая энергия равна

$$T = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (3.6)$$

Момент инерции совокупности частиц определяется соотношением

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (3.7)$$

Это позволяет записать классическое выражение для кинетической энергии жесткого ротора следующим образом:

$$T = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (3.8)$$

Величина, стоящая в этом выражении в скобках, представляет собой квадрат угловой скорости ω .

Чтобы получить квантовомеханическое решение задачи о жестком роторе в представлении Шредингера, нужно сначала записать соответствующее уравнение Шредингера. Трехмерное не зависящее от времени уравнение Шредингера имеет общий вид

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3.9)$$

Оператор ∇^2 , называемый *оператором Лапласа* или *лапласианом*, представляет собой вторую производную по координатам и в трехмерной системе декартовых координат записывается так:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.10)$$

При изменении системы координат он приобретает другую форму, однако существует систематическая процедура установления его формы в любой системе координат. Если обозначить новые координаты как u , v и w , то в новой системе (см. разд. IV-16 в книге [6])

$$\nabla^2 = \frac{1}{q_u q_v q_w} \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{q_v q_w}{q_u} \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{q_u q_w}{q_v} \frac{\partial}{\partial v} \right) + \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{q_u q_v}{q_w} \frac{\partial}{\partial w} \right) \right] \quad (3.11)$$

где

$$q_u^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)^2 \quad (3.12a)$$

$$q_v^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)^2 \quad (3.12б)$$

$$q_w^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)^2 \quad (3.12в)$$

Выбирая в качестве новых координат сферические полярные координаты, получаем

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.13)$$

Для жесткого ротатора r является постоянной величиной. Поэтому лапласиан для жесткого ротатора можно записать как

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3.14)$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.9) и используя определение момента инерции, мы находим, что в данном случае необходимо решить уравнение

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (3.15)$$

Чтобы получить решение уравнения (3.15), допустим, что волновая функция $\psi(\theta, \phi)$ представляет собой произведение двух функций, $T(\theta)$ и $F(\phi)$, каждая из которых является функцией только одной координаты:

$$\psi(\theta, \phi) = T(\theta) F(\phi) \quad (3.16)$$

(Другими словами, такая функция является пробным решением в независимых координатах θ и ϕ .) Подставляя выражение (3.16) в уравнение (3.15), получим

$$\frac{F(\phi)}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial \theta} \right] + \frac{T(\theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F(\phi)}{\partial \phi^2} + \frac{2IE}{\hbar^2} T(\theta) F(\phi) = 0 \quad (3.17)$$

Умножим теперь полученное уравнение на $(\sin^2 \theta)/FT$. Это дает

$$\frac{\sin \theta}{T} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} + \left(\frac{2I}{\hbar^2} \sin^2 \theta \right) E = 0 \quad (3.18)$$

или, после преобразования,

$$\frac{\sin \theta}{T} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{2I}{\hbar^2} \sin^2 \theta \right) E = - \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \quad (3.19)$$

Левая часть уравнения (3.19) зависит только от θ и не зависит от ϕ . И наоборот, правая часть уравнения зависит только от ϕ , но не зависит от θ . Такое уравнение может выполняться при

любых значениях θ и ϕ лишь в том случае, если каждая его часть равна постоянной величине (одинаковой для каждой части). Обозначим такую постоянную величину как M^2 . Это позволяет разделить уравнение (3.19) на два независимых уравнения:

$$-\frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\phi^2} = M^2 \quad (3.20)$$

$$\frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \frac{2I}{\hbar^2} E \sin^2 \theta = M^2 \quad (3.21)$$

Уравнение (3.20) для $F(\phi)$ решается очень легко. Перепишем его в виде

$$\frac{d^2 F(\phi)}{d\phi^2} = -M^2 F(\phi) \quad (3.22)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$F(\phi) = N e^{\pm iM\phi} \quad (3.23)$$

где N — нормировочная постоянная. Выбрав какой-либо знак в показателе экспоненты (скажем, отрицательный), можно вычислить постоянную N при условии, что функция $F(\phi)$ нормирована. Это означает следующее (заметим, что мы должны использовать билинейную форму F^*F , поскольку функция F комплексная):

$$1 = \int_0^{2\pi} F^* F d\phi \quad (3.24a)$$

$$= N^2 \int_0^{2\pi} e^{iM\phi} e^{-iM\phi} d\phi \quad (3.24b)$$

$$= N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \quad (3.24в)$$

$$= 2\pi N^2 \quad (3.24г)$$

или

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm iM\phi} \quad (3.25, 3.26)$$

Квантовое число M должно принимать целочисленные значения. Это можно показать, записав функцию $F(\phi)$ в действительной форме. Тогда

$$\begin{aligned} F_r(\phi) &= \frac{1}{2} [F_+(\phi) + F_-(\phi)] = \frac{N}{2} [\exp(iM\phi) + \exp(-iM\phi)] = \\ &= N \cos M\phi \end{aligned} \quad (3.26a)$$

Чтобы волновая функция была непрерывной и однозначной, значение $F_r(\phi)$ должно совпадать со значением $F_r(\phi + 2\pi)$.

Это возможно только в том случае, если аргумент функции косинуса представляет собой целое кратное от 2π , т. е. при целочисленном M .

Гораздо труднее получить решение уравнения (3.21) для функции $T(\theta)$. Для решения подобных уравнений часто используется такой математический прием — искомую функцию разлагают в ряд. Этот прием находит применение при решении различных задач в представлении Шредингера, в частности задачи о гармоническом осцилляторе, задачи о жестком ротаторе и задачи об атоме водорода. Мы подробно проиллюстрируем его на примере жесткого ротатора. (Эта задача аналогична угловой части задачи об атоме водорода или любой задаче с трехмерным угловым моментом.)

Перепишем уравнение (3.21) в виде

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \left(\frac{2IE}{\hbar^2} \sin^2 \theta \right) T - M^2 T = 0 \quad (3.27)$$

Чтобы избавить себя от необходимости сохранять при проведении выкладок различные постоянные, введем обозначение

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (3.28)$$

Если это обозначение подставить в уравнение (3.27) и последнее разделить на $\sin^2 \theta$, то получим

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} T + \beta T = 0 \quad (3.29)$$

Введем теперь новую переменную

$$z = \cos \theta \quad (3.30)$$

и обозначение

$$P(z) = T(\theta) \quad (3.31)$$

[$P(z)$ — это та же функция, что и T , но только выраженная через новую переменную.] Это позволяет записать

$$\sin^2 \theta = 1 - z^2 \quad (3.32)$$

$$\text{и} \quad \frac{d}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta} \frac{d}{dz} = -\sin \theta \frac{d}{dz} \quad (3.33)$$

Подстановка равенств (3.33) и (3.31) в уравнение (3.29) дает

$$\frac{1}{\sin \theta} \left(-\sin \theta \frac{d}{dz} \right) \left(-\sin^2 \theta \frac{dP}{dz} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} P + \beta P = 0 \quad (3.34)$$

Упрощая это уравнение и используя соотношение (3.32), получим

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left(\beta - \frac{M^2}{1 - z^2} \right) P(z) = 0 \quad (3.35)$$

Поскольку уравнение (3.35) содержит в знаменателе одного из членов величину $(1 - z^2)$, его решения имеют особенности (сингулярности) при значениях $z = \pm 1$ (т. е. при $\cos \theta = \pm 1$ или при $\theta = n\pi$). Волновая же функция должна быть непрерывной и однозначной во всем пространстве, включая точки, где возникают эти особенности. С особенностями легче всего иметь дело при значениях аргумента, равных нулю и бесконечности, поэтому мы снова заменим переменную, чтобы исследовать поведение волновой функции сначала при $z = -1$, а затем при $z = +1$. Итак, допустим, что

$$x = 1 + z \quad \text{и} \quad 1 - z^2 = x(2 - x) \quad (3.36, 3.36a)$$

Заметим, что x становится равным нулю при $z = -1$. Далее предположим, что

$$R(x) = P(z) \quad (3.37)$$

Подстановка последних равенств в уравнение (3.35) дает

$$\frac{d}{dx} \left[x(2 - x) \frac{dR(x)}{dx} \right] + \left[\beta - \frac{M^2}{x(2 - x)} \right] R(x) = 0 \quad (3.38)$$

Попробуем теперь найти неизвестную функцию $R(x)$, представив ее в виде разложения в ряд. Воспользуемся разложением в степенной ряд

$$p(x) = \sum_{v=0}^{\infty} a_v x^v \quad (3.39)$$

где a_v — численные коэффициенты при соответствующих степенях переменной x . Поскольку в данном случае функция $R(x)$, входящая в уравнение (3.38), должна оставаться непрерывной и однозначной в точке $x = 0$, где уравнение имеет особенность, необходимо, чтобы $R(0) = 0$. Для обеспечения выполнения этого требования умножим разложение (3.39) на некоторую степень переменной x , скажем на x^s ; это дает

$$R(x) = x^s \sum_{v=0}^{\infty} a_v x^v = x^s p(x) \quad (3.40)$$

Подставляя выражение (3.40) в уравнение (3.38), получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left\{ x(2 - x) \frac{d}{dx} \left[x^s \sum_{v=0}^{\infty} a_v x^v \right] \right\} + \\ + \left[\beta - \frac{M^2}{x(2 - x)} \right] \left(x^s \sum_{v=0}^{\infty} a_v x^v \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Нетрудно видеть, что

$$p = \sum_{v=0}^{\infty} a_v x^v = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \quad (3.42)$$

$$p' = \frac{dp}{dx} = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + \dots \quad (3.42a)$$

$$p'' = \frac{d^2 p}{dx^2} = 2a_2 + 6a_3 x + \dots \quad (3.42b)$$

Это позволяет переписать уравнение (3.41) в виде

$$\frac{d}{dx} \left[x(2-x) \frac{dx^s p}{dx} \right] + \left[\beta - \frac{M^2}{x(2-x)} \right] x^s p = 0 \quad (3.43)$$

Рассмотрим первый член этого уравнения. Используя формулы (3.42), можно записать

$$\frac{dx^s p}{dx} = s x^{s-1} p + x^s p' \quad (3.44a)$$

$$x(2-x) \frac{dx^s p}{dx} = 2s x^s p - s x^{s+1} p + 2x^{s+1} p' - x^{s+2} p' \quad (3.44b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[x(2-x) \frac{dx^s p}{dx} \right] &= 2s^2 x^{s-1} p + 2s x^s p' - s(s+1) x^s p - s x^{s+1} p' + \\ &+ 2(s+1) x^s p' + 2x^{s+1} p'' - (s+2) x^{s+1} p' - x^{s+2} p'', \end{aligned} \quad (3.44b)$$

Подстановка этих выражений в уравнение (3.43) и приведение подобных членов дает

$$\begin{aligned} [2s^2 x^{s-1} - s(s+1) x^s] p + [(4s+2) x^s - (2s+2) x^{s+1}] p' + \\ + (2x^{s+1} - x^{s+2}) p'' + \left[\beta - \frac{M^2}{x(2-x)} \right] x^s p = 0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Если воспользоваться для p , p' и p'' разложениями вида (3.42), то после того, как мы соберем воедино все члены с одинаковыми коэффициентами a_v , получим

$$\begin{aligned} a_0 (2s^2 x^{s-1} - s^2 x^s) + a_1 [2(s+1)^2 x^s - (s+1)(s+2) x^{s+1}] + \dots \\ + \left[\beta - \frac{M^2}{x(2-x)} \right] x^s (a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots) = 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Умножим теперь полученное уравнение на $x(2-x) = 2x - x^2$, чтобы устранить это выражение из знаменателя; после некоторой перегруппировки членов получим

$$\begin{aligned} 2a_0 (2s^2 x^s - s^2 x^{s+1}) - a_0 (2s^2 x^{s+1} - s^2 x^{s+2}) + \dots \\ + 2a_0 \beta x^{s+1} - a_0 \beta x^{s+2} + \dots - a_0 M^2 x^s - a_1 M^2 x^{s+1} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Чтобы левая часть уравнения (3.47) была равна нулю при произвольном значении x , должно выполняться одно из двух

условий: либо все коэффициенты a_v должны быть равны нулю, либо коэффициенты при каждой степени x должны быть равны нулю. В первом случае мы получили бы функцию, тождественно равную нулю во всем пространстве, т. е. неприемлемое решение. Следовательно, приходится выбрать второй случай. Требование, чтобы коэффициент при каждой степени x был равен нулю, дает

$$a_0 (4s^2 - M^2) x^s = 0 \quad (3.48a)$$

$$(-4a_0 x^2 + 2a_0 \beta - a_1 M^2) x^{s+1} = 0 \quad \text{и т. д.} \quad (3.48b)$$

Первое из полученных равенств позволяет определить s . Поскольку ни a_0 , ни x , вообще говоря, не равны нулю, имеем

$$s = \frac{|M|}{2} \quad (3.49)$$

Повторим всю изложенную процедуру применительно ко второй особенности рассматриваемого волнового уравнения, введя переменную $y = (1 - z)$ и представив функцию $R(y)$ в виде ряда

$$R(y) = y^r \sum_{v=0}^{\infty} a_v y^v \quad (3.50)$$

Это приводит к совершению аналогичному рассмотрению, результатом которого является вывод, что

$$r = \frac{|M|}{2} \quad (3.51)$$

Таким образом, функцию $P(z)$ можно записать в виде

$$P(z) = x^{|M|/2} y^{|M|/2} G(z) \quad (3.52)$$

Члены, содержащие x и y , обеспечивают непрерывность и однозначность волновой функции в местах, где волновое уравнение имеет сингулярности, а $G(z)$ — новая функция переменной z , которую необходимо найти. Подставляя вместо переменных x и y их значения, согласно введенным выше определениям, имеем

$$P(z) = (1 - z^2)^{|M|/2} G(z) \quad (3.53)$$

Подстановка выражения (3.53) в уравнение (3.35) для функции $P(z)$ дает

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left\{ (1 - z^2) \frac{d}{dz} [(1 - z^2)^{|M|/2} G(z)] \right\} + \\ + \left(\beta - \frac{M^2}{1 - z^2} \right) (1 - z^2)^{|M|/2} G(z) = 0 \end{aligned} \quad (3.54)$$

Выполняя указанные операции дифференцирования, разделив полученный результат на $(1 - z^2)^{|M|/2}$ и сгруппировав подобные

члены, находим

$$(1 - z^2) G'' - 2(|M| + 1) z G' + [\beta - |M|(|M| + 1)] G = 0 \quad (3.55)$$

где штрихованные символы имеют такой же смысл, как и в выражениях (3.42).

Разложим теперь функцию G в ряд. Тогда можно записать

$$G = \sum_{v=0}^{\infty} a_v z^v = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + a_4 z^4 + \dots \quad (3.56)$$

$$G' = \sum_{v=0}^{\infty} v a_v z^{v-1} = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + 4a_4 z^3 + \dots \quad (3.56a)$$

$$G'' = \sum_{v=0}^{\infty} v(v-1) a_v z^{v-2} = 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 z + 3 \cdot 4a_4 z^2 + \dots \quad (3.56b)$$

Подстановка этих рядов в уравнение (3.55) дает

$$\begin{aligned} \sum_{v=0}^{\infty} \{ (1 - z^2) v(v-1) a_v z^{v-2} - 2(|M| + 1) z v a_v z^{v-1} + \\ + [\beta - |M|(|M| + 1)] a_v z^v \} = 0 \end{aligned} \quad (3.57)$$

или

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 z + 3 \cdot 4a_4 z^2 + \dots - 1 \cdot 2a_2 z^2 - 2 \cdot 3a_3 z^3 - \\ - 3 \cdot 4a_4 z^4 - \dots - 2(|M| + 1) a_1 z - 2 \cdot 2(|M| + 1) a_2 z^2 - \\ - 2 \cdot 3(|M| + 1) a_3 z^3 - \dots + [\beta - |M|(|M| + 1)] a_0 + \\ + [\beta - |M|(|M| + 1)] a_1 z + \dots = 0 \end{aligned} \quad (3.57a)$$

И в данном случае коэффициенты при каждой степени переменной z должны быть равны нулю, чтобы последнее уравнение выполнялось при любом значении z . Это позволяет записать

$$1 \cdot 2a_2 + [\beta - |M|(|M| + 1)] a_0 = 0 \quad (3.58a)$$

$$2 \cdot 3a_3 + \{ [\beta - |M|(|M| + 1)] - 2(|M| + 1) \} a_1 = 0 \quad (3.58b)$$

$$3 \cdot 4a_4 + \{ [\beta - |M|(|M| + 1)] - 2 \cdot 2(|M| + 1) - 1 \cdot 2 \} a_2 = 0 \text{ и т. д.} \quad (3.58b)$$

Равенства (3.58) определяют *рекуррентные соотношения* между коэффициентами

$$\begin{aligned} (v+1)(v+2) a_{v+2} + \{ [\beta - |M|(|M| + 1)] - \\ - 2v(|M| + 1) - v(v-1) \} a_v = 0 \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\text{или} \quad a_{v+2} = \frac{(v+|M|)(v+|M|+1) - \beta}{(v+1)(v+2)} a_v \quad (3.60)$$

Бесконечный ряд с соотношением (3.60) между коэффициентами разложения сходится, если $-1 \leq z \leq 1$, но расходится

(становится бесконечно большим), если $z = \pm 1$. Функция $\cos \theta$ (т. е. z) может принимать значения ± 1 ; следовательно, если ряд расходится, волновая функция будет принимать бесконечно большие значения при значениях $\cos \theta = \pm 1$. [Например, если $|M| = 0$, $\beta = 0$, $z = 1$ и $a_0 = 1$, то ряд принимает значение $\sum_v v/(v+2)$. Этот ряд обращается в бесконечность при проведении неограниченного суммирования.] Однако волновая функция должна оставаться конечной во всем пространстве, где она определена, поэтому приходится обрывать разложение в ряд после определенного числа членов. (Повторим, что это ограничение — которое, как мы убедимся, приводит к квантованию — необходимо, чтобы обеспечить правильное поведение волновой функции.) Указанное ограничение ряда можно выполнить, если существует некоторое значение v , например v' , такое, что a_{v+2} равно нулю. Если этот коэффициент разложения исчезает, то все высшие коэффициенты разложения в четной или нечетной последовательности (в зависимости от того, четным или нечетным является число v) также становятся равными нулю. Из соотношения (3.60) следует, что это должно произойти, если числитель правой части данного соотношения равен нулю при $v = v'$, т. е. если

$$(v' + |M|)(v' + |M| + 1) = \beta \quad (3.61)$$

Это условие ограничивает четный или нечетный ряд. Другой ряд можно ограничить, выбрав a_0 или a_1 равным нулю. Разложение для конкретной функции $G(z)$ содержит либо четные, либо нечетные степени z .

Определим теперь квантовое число J следующим образом:

$$J = v' + |M| \quad (3.62)$$

Тогда

$$\beta = J(J+1) = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad \text{или} \quad E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (3.63, 3.64)$$

В результате довольно сложных выкладок мы получили очень простое выражение для зависимости энергетических уровней от квантового числа J . Из равенства (3.62) видно, что допустимые значения J равны $|M|$, $|M|+1$, $|M|+2$ и т. д. Это означает, что M может принимать значения

$$-J \leq M \leq J \quad (3.65)$$

При каждом заданном значении J число M может принимать $(2J+1)$ допустимых значений. Энергия не зависит от M . Следовательно, каждому энергетическому уровню E_J должно соответствовать $(2J+1)$ различных волновых функций, каждая из которых отвечает определенному значению M . В подобных слу-

чаях говорят, что энергетические состояния являются $(2J + 1)$ -кратно вырожденными. Функция $T(\theta)$, определяемая как

$$T(\theta) = (1 - z^2)^{1/2} G(z) \quad (3.66)$$

известна под названием *присоединенного полинома Лежандра*. В табл. 3.1 приведено несколько простейших присоединенных полиномов Лежандра.

Таблица 3.1. Примеры присоединенных полиномов Лежандра (нормированных к единице) ^a

J	M	$T_{JM}(\theta)$
0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
1	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
2	0	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
2	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$
3	0	$\frac{3\sqrt{14}}{4} \left(\frac{5}{3} \cos^2 \theta - \cos \theta \right)$
3	± 1	$\frac{\sqrt{42}}{8} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
3	± 2	$\frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$
3	± 3	$\frac{\sqrt{70}}{8} \sin^3 \theta$

^a Относительно нормировки напомним, что переменной интегрирования является величина $\cos \theta$, а не θ . Нормировочный множитель равен

$$\left[\frac{2J + 1 (J - |M|)!}{2 (J + |M|)!} \right]^{1/2}$$

Полная волновая функция жесткого ротатора представляет собой произведение $T(\theta)F(\phi)$. Такие произведения часто называют *сферическими гармониками*, обозначая их как $Y_{LM}(\theta, \phi)$. Некоторые из них приведены в табл. 3.2. Поскольку функция

Таблица 3.2. Простейшие сферические гармоники ^a

$Y_{0,0} = N_{0,0}$	$Y_{2,\pm 2} = N_{2,2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_{1,-1} = N_{1,-1} \sin \theta e^{-i\phi}$	$Y_{3,0} = N_{3,0} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$
$Y_{1,0} = N_{1,0} \cos \theta$	$Y_{3,\pm 1} = N_{3,1} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
$Y_{1,1} = N_{1,1} \sin \theta e^{i\phi}$	$Y_{3,\pm 2} = N_{3,2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_{2,0} = N_{2,0} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_{3,\pm 3} = N_{3,3} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$
$Y_{2,\pm 1} = N_{2,1} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	

^a Коэффициенты $N_{L,M}$ представляют собой нормировочные постоянные. В литературе можно найти различные нормировочные условия.

Таблица 3.3. Простейшие сферические гармоники в действительной форме

	Преобразуется по типу	Вырождение	Буквенное обозначение
$Y_{0,0} = N^a$	$x^2 + y^2 + z^2$	1	S
$Y_{1,0} = N \cos \theta$	z	3	P
$\frac{1}{2} (Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = N \sin \theta \cos \phi$	x		
$\frac{i}{2} (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) = N \sin \theta \sin \phi$	y		
$Y_{2,0} = N (3 \cos^2 \theta - 1)$	$3z^2 - r^2$	5	D
$\frac{1}{2} (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = N \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	xz		
$\frac{i}{2} (Y_{2,-1} - Y_{2,1}) = N \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	yz		
$\frac{1}{2} (Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = N \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$x^2 - y^2$		
$\frac{i}{2} (Y_{2,-2} - Y_{2,2}) = N \sin^2 \theta \sin 2\phi$	xy		

^a N — нормировочная постоянная (зависящая от L и M).

$F(\phi)$ включает мнимую единицу i , все сферические гармоники с $M \neq 0$ являются комплексными функциями. Комбинируя члены, содержащие $e^{iM\phi}$ и $e^{-iM\phi}$, можно получить сферические гармоники в действительной форме (табл. 3.3). На рис. 3.2 эти функции изображены графически в декартовой системе координат.

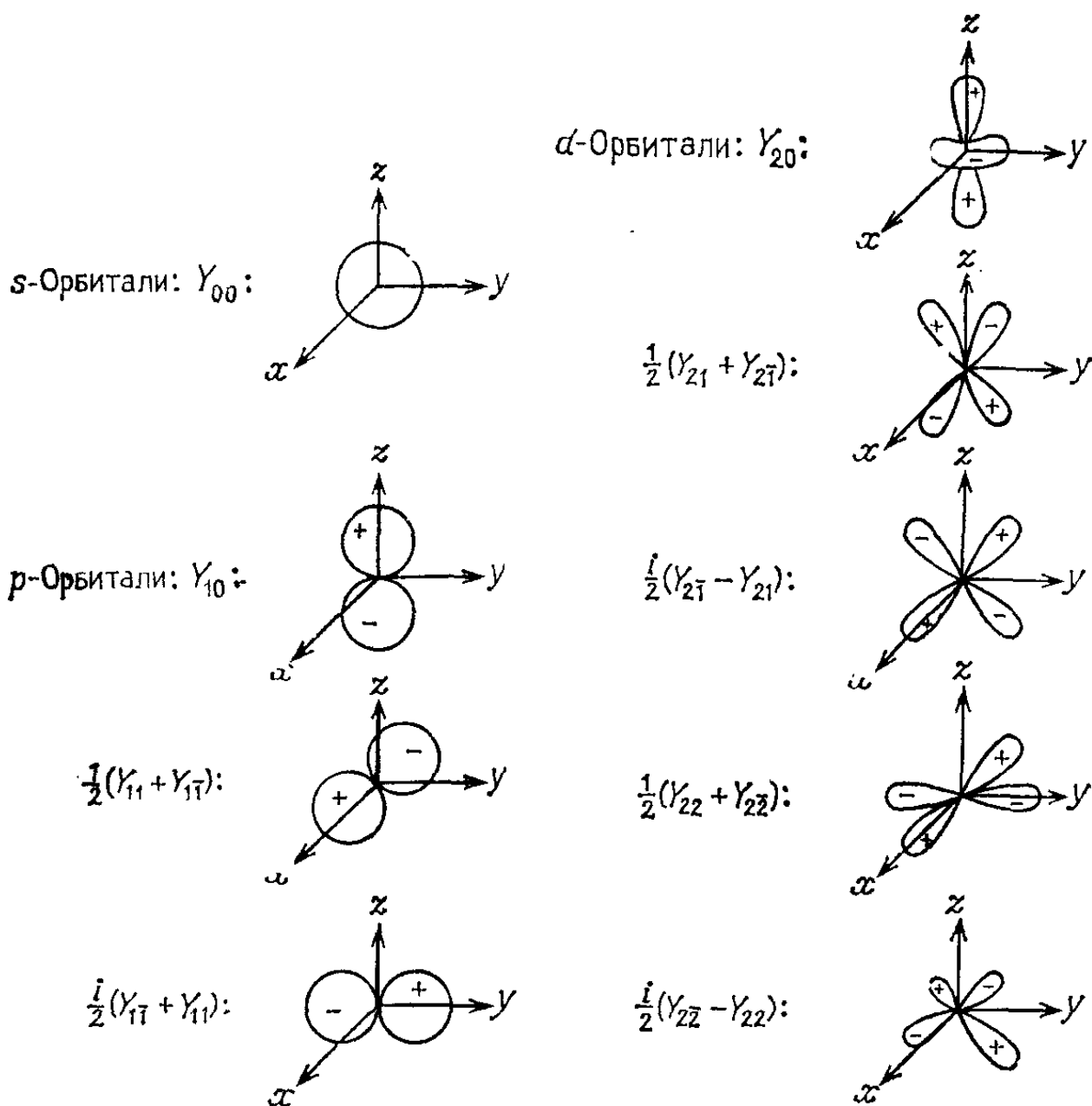


Рис. 3.2. Графическое изображение простейших сферических гармоник в действительной форме.

нат. Подобные графические изображения часто используются в литературе. Заметим, что для действительных функций M уже не может служить квантовым числом, поскольку каждая действительная функция содержит как $+M$, так и $-M$. Это может показаться несущественным, поскольку энергия жесткого ротатора не зависит от M , однако при наличии внешнего поля вызываемое им возмущение приводит к появлению зависимости энергии от M .

3.3. Угловой момент

Из уравнения (3.8) видно, что кинетическая энергия жесткого ротатора может быть выражена через момент инерции I и угловую скорость ω :

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (3.67)$$

Угловой момент вращающегося тела l определяется как

$$l = I \omega \quad (3.68)$$

Комбинируя уравнения (3.67) и (3.68), кинетическую энергию жесткого ротатора можно записать следующим образом:

$$T = \frac{l^2}{2I} \quad (3.69)$$

Обратимся теперь к не зависящему от времени уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.70)$$

Оператор Гамильтона, входящий в это уравнение, представляет собой сумму операторов кинетической и потенциальной энергий; однако в задаче о свободном жестком ротаторе потенциал равен нулю. Таким образом, учитывая, что энергия жесткого ротатора определяется выражением (3.64), можно записать для него не зависящее от времени уравнение Шредингера в виде

$$\frac{\hat{l}^2 \psi}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \psi \quad \text{или} \quad \hat{l}^2 \psi = J(J+1) \hbar^2 \psi \quad (3.71, 3.72)$$

Иными словами, волновая функция жесткого ротатора является собственной функцией квадрата его полного углового момента, соответствующей собственному значению $J(J+1)\hbar^2$. Следовательно, решение задачи о жестком ротаторе является решением общей квантовомеханической задачи об угловом моменте. С уравнением (3.72) нам придется встречаться во всех случаях, когда мы будем иметь дело с квантованием углового момента.

Рассмотрим теперь z -компоненту углового момента, которую мы обозначим как l_z . В классической механике эта величина соответствует проекции углового момента на ось вращения z (см. рис. 3.1). Согласно определению (1.60), квантовомеханическое выражение для оператора, соответствующего l_z (или p_ϕ), должно иметь вид

$$\hat{l}_z \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.73)$$

Это выражение зависит только от координаты ϕ ; следовательно, оператор $\hat{l}_z$ действует только на функцию $F_{\pm}(\phi)$, входящую в полную волновую функцию (3.16) и определяемую выражением (3.26). Действуя на функцию $F_{+}(\phi)$, он дает

$$\hat{l}_z F_{+}(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} = \hbar M \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} = M\hbar F_{+}(\phi) \quad (3.74)$$

Другими словами, $F(\phi)$ [а значит, и полная волновая функция $\psi(\theta, \phi)$] есть собственная функция оператора $\hat{l}_z$, принадлежащая собственному значению $M\hbar$. Этот вывод тоже является общим для квантовомеханической задачи об угловом моменте. Всякая приемлемая волновая функция для системы, находящейся в стационарном состоянии, должна быть собственной функцией полных операторов $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$ для этой системы. Если система обладает сферической симметрией, то соответствующие уравнения на собственные значения имеют вид уравнений (3.72) и (3.74).

Функция $F_{\pm}(\phi)$, определяемая уравнением (3.26), описывает вращение в двух измерениях (вращение в плоскости). Она возникает во многих задачах, например является решением задачи о «частице на окружности» в модели свободных электронов, используемой для описания ароматических систем (см. задачу 2.3). Она используется также для построения электронных и колебательных волновых функций линейных молекул.

3.4. Микроволновые спектры линейных молекул

Вращательные энергетические уровни жесткой линейной молекулы — это энергетические уровни жесткого ротатора. Вращательные спектры молекул находятся в микроволновой области спектра. Допустимые с теоретической точки зрения переходы между энергетическими уровнями молекулы, которые могут наблюдаться в ее спектре, определяются так называемыми *правилами отбора*. Вращательное правило отбора для поглощения или испускания излучения имеет вид

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.75)$$

Это правило отбора не следует непосредственно из решения уравнения Шредингера. Мы выведем его в разд. 3.6. А сейчас рассмотрим разность энергий между состояниями, которые характеризуются квантовыми числами J и $J' = J + 1$. Эта разность ΔE равна

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\hbar^2}{2I} [J'(J' + 1) - J(J + 1)] = \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = 2 \frac{\hbar^2}{2I} (J + 1) \end{aligned} \quad (3.76)$$

Энергии переходов принято выражать в волновых числах, записывая их как

$$\bar{\nu} = 2B(J + 1) \quad (3.77)$$

где B — вращательная постоянная, равная

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (3.78)$$

На рис. 3.3 схематически показаны энергетические уровни жесткого ротатора. Вращательные уровни молекулы располагаются настолько близко друг к другу, что при обычных температурах многие из них оказываются термически заселенными, и поэтому наблюдаемые спектральные переходы возникают одновременно со многих различных уровней. На рис. 3.4 схематически изображен микроволновый спектр жесткого ротатора. Этот спектр состоит из эквидистантных (расположенных на одинаковом расстоянии) линий, интервалы между которыми равны $2B$. На самом деле расстояния между линиями не совсем одинаковы, что обусловлено главным образом центробежным искажением — деформацией молекулы вследствие ее вращения. В табл. 3.4 приведены данные микроволновых спектров для молекулы фтороводорода.

J	Уровни и переходы и т. д.	Энергетические уровни $E(\bar{\nu})$	Переходы $\Delta E(\bar{\nu})$
5		$30B$	$10B$
4		$20B$	$8B$
3		$12B$	$6B$
2		$6B$	$4B$
1		$2B$	$2B$
0		0	

Рис. 3.3. Схематическое изображение энергетических уровней жесткого ротатора и переходов между ними.

Из момента инерции молекулы можно найти расстояние между ее ядрами. Для двухатомной молекулы

$$I = m_1 r_1 + m_2 r_2 \quad (3.79)$$

а для линейной многоатомной молекулы

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (3.79a)$$

Величины r_i представляют собой расстояния ядер от центра масс молекулы. Центр масс для двухатомной молекулы определяется из условия

$$m_1 |r_1| = m_2 |r_2| \quad (3.80)$$

а для многоатомной молекулы — из условия

$$\sum_i m_i r_i = 0 \quad (3.80a)$$

где величины r_i имеют соответствующий знак. Подставляя ра-

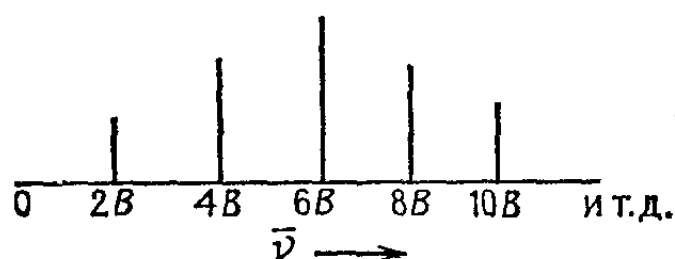


Рис. 3.4. Схематическое изображение микроволнового спектра жесткого ротатора (с произвольными интенсивностями).

венство (3.80) в выражение (3.79), получим для двухатомной молекулы

$$I = m_2 r_2 r_1 + m_1 r_1 r_2 = r_1 r_2 (m_1 + m_2) \quad (3.81)$$

Учитывая, что полное межъядерное расстояние r равно $(r_1 + r_2)$, можно записать

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 = m_2 (r - r_1) \quad \text{или} \quad r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2} \quad (3.82, 3.83)$$

Аналогично находим

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}, \quad I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (3.84, 3.85)$$

Таблица 3.4. Данные микроволновых спектров для фтороводорода

Начало перехода (J)	$\bar{\nu}$, см^{-1}	$\Delta\bar{\nu}$	B	r_{HF}^2 , Å
0	47,08			
1	82,19	41,11	20,56	0,929
2	123,15	40,96	20,48	0,931
3	164,00	40,85	20,43	0,932
4	204,62	40,62	20,31	0,935
5	244,93	40,31	20,16	0,938

^a Межъядерное расстояние.

где μ — приведенная масса. Из последнего равенства следует

$$r = \left(\frac{I}{\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{\hbar}{2\pi c B \mu} \right)^{1/2} \quad (3.86)$$

Подставляя в равенство (3.86) численные значения фундаментальных постоянных и выразив μ в атомных единицах массы, получаем

$$r = 4,1059 \cdot 10^{-10} (B \mu)^{-1/2} \text{ м} \quad (3.87)$$

Это выражение определяет только один структурный параметр; следовательно, изложенный метод непосредственно применим только для двухатомных молекул. Исследование более сложных линейных молекул оказывается возможным с использованием метода изотопного замещения. В разд. 3.7 мы обсудим нелинейные молекулы, имеющие три момента инерции.

3.5. Трехмерная группа вращений

Задачу об угловом моменте удобно обсуждать, пользуясь теорией групп. Хотя в данной книге не дается полного изложения теории групп, в ней вводятся различные понятия из этой теории и показано, насколько удобно ими пользоваться во многих случаях. Читатели, желающие глубже ознакомиться с теорией групп, найдут ее полное изложение в книгах, указанных в списке литературы.

Вообще говоря, теория групп представляет собой раздел математики, начало развития которого было положено в 1832 г. Эваристом Галуа в его исследованиях, посвященных решениям алгебраических уравнений. Согласно общему определению, под *группой* понимается совокупность (набор) произвольных математических элементов, связанных между собой некоторым законом сочетания, который обеспечивает свойства *ассоциативности* комбинаций [т. е. условие, что $A(BC) = (AB)C$ и т. д.] и *замкнутость* набора (т. е. условие, что все члены данного набора могут быть получены комбинированием других членов этого набора). Закон сочетания элементов условно называется *умножением*. Согласно такому закону, для элементов группы можно построить *таблицу умножения*. Набор матриц, которые подчиняются правилам той же таблицы умножения, что и элементы группы, называется *матричным представлением* (или просто *представлением*, хотя под этим всегда понимается матричное представление). Простейшие возможные наборы представлений называются *неприводимыми представлениями* группы. Характер элемента в некотором представлении — это *след* матрицы (или ее *шпур* — сумма диагональных элементов), соответствующей данному элементу в рассматриваемом представ-

лении. Каждая группа содержит *единичный элемент* (тождественное преобразование), который при перемножении с любым другим элементом группы оставляет последний без изменения. Представлением единичного элемента является единичная матрица (все ее диагональные члены равны 1 и все недиагональные — 0). Поэтому характер единичного элемента в любом представлении равен размерности матриц этого представления. Для любого неприводимого представления характер единичного элемента равен также *вырождению* произвольной функции, которая преобразуется (под воздействием операций группы) по данному неприводимому представлению.

Существует много математических способов построения группы, описывающей угловой момент. Для наших целей наиболее подходящей является группа евклидовых вращений, дополненная инверсией относительно начала системы координат. С математической точки зрения эта группа представляет собой группу трехмерных ортогональных матриц, которая обозначается символом $O(3)$. [Иногда эту группу называют группой $R_h(3)$, где $R(3)$ означает трехмерные вращения, а индекс h — включение в группу элемента инверсии.] Представления группы $O(3)$ обозначают символами D_g^j или D_u^j , где индекс j соответствует обобщенному угловому моменту, а индексы g или u указывают, является ли представление симметричным — «четным» (индекс g — первая буква немецкого слова *gerade*) или антисимметричным — «нечетным» (индекс u — первая буква немецкого слова *ungerade*) относительно инверсии. Представление D^j имеет размерность $2j + 1$. Следовательно, система, характеризваемая значением $j = 0$, является невырожденной, система с $j = 1$ — трехкратно вырожденной и т. д. В общем случае j может принимать не только целочисленные, но и полуцелые значения.

Применительно к квантовомеханической задаче об угловом моменте индекс j соответствует квантовому числу углового момента. Например, целочисленные значения j соответствуют целочисленным значениям J для жесткого ротатора. Таким образом, каждому энергетическому уровню жесткого ротатора можно сопоставить свое неприводимое представление группы вращений. Полуцелые значения j , как мы убедимся позже, позволяют описывать «спин» электрона. Большая часть свойств группы $O(3)$, которые понадобятся нам, может быть установлена из рассмотрения одних лишь вращений, т. е. из свойств группы $R(3)$. [Группа $R(3)$ может рассматриваться как вращательная *подгруппа* группы $O(3)$.] Таблица характеров группы указывает характеры каждого элемента группы (в данном случае единичного элемента — тождественного преобразования — и операций вращения) в каждом неприводимом представлении.

Многие применения теории групп требуют знания только таблицы характеров.

Для построения таблицы характеров группы $R(3)$ достаточно знать свойства операции тождественного преобразования E и произвольного вращения $C(\phi)$. Любое другое произвольное вращение (их число бесконечно) обладает такими же свойствами. Таблица характеров группы $R(3)$ помещена в табл. 3.5. Она имеет такую же форму, как любая другая таблица характеров. Строки таблицы обозначены символами неприводимых представлений (в данном случае их число бесконечно), а столбцы таблицы — символами операций группы. На пересечении строк и столбцов стоят характеры соответствующих операций в указанных представлениях.

Таблица 3.5. Таблица характеров группы $R(3)$

Представления группы $R(3)$	Операции группы	
	E	$C(\phi)$
D^0	1	1
D^1	3	$1 + 2 \cos \phi$
D^2	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$
D^j	$2j + 1$	$1 + \sum_{k=1}^j 2 \cos k\phi$
$D^{1/2}$	2	$2 \cos \frac{1}{2} \phi$
$D^{3/2}$	4	$2 \cos \frac{1}{2} \phi + 2 \cos \frac{3}{2} \phi$
D^j	$2j + 1$	$\sum_{k=1/2}^j 2 \cos k\phi$

В приложениях теории групп важную роль играют произведения неприводимых представлений. Характеры таких произведений — это просто произведения характеров индивидуальных представлений. Произведения представлений, которые не являются неприводимыми, могут быть разложены на неприводимые представления (выражены в виде их суммы). Для большинства групп установлены правила, избавляющие от выполнения этой процедуры. Для группы $R(3)$ такое правило записывается следующим образом:

$$D^j \otimes D^{j'} = \sum_{k=|j-j'|}^{j+j'} D^k \quad (3.88)$$

и называется правилом Клебша — Жордана.

Заметим, что для первого представления, указанного в табл. 3.5, оба характера равны $+1$. Каждая группа имеет одно

представление, все характеры которого равны $+1$. Оно называется *полносимметричным неприводимым представлением* группы. Всякая функция или оператор, преобразующиеся по полносимметричному неприводимому представлению группы, остаются неизменными при любых операциях групп. Всякое *скалярное* свойство системы не изменяется при любой операции группы ее симметрии. Следовательно, скалярные свойства и операторы, описывающие их, должны преобразовываться по полносимметричному неприводимому представлению группы, описывающей эту систему.

В таблицу характеров группы $R(3)$ входят только характеры тождественного преобразования и операции вращения. Все произвольные вращения относительно любой оси имеют одинаковые характеры; это означает, что группа содержит бесконечное число вращений $C(\phi)$. В таблице характеров указано только одно такое вращение. В таблицу характеров группы $O(3)$ должны входить еще характеры других операций. В конечных пространственных группах симметрии (или *точечных группах*, как их принято называть) имеется пять типов операций симметрии (см. гл. 13). Двумя из них являются тождественное преобразование E и операция вращения (иначе — собственного вращения) $C(\phi)$. Кроме того, имеются еще *инверсия*, обозначаемая символом i , *отражение* в плоскости σ , а также *несобственное вращение* $S(\phi)$. Несобственное вращение включает обычное вращение, которое сопровождается отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. (Другое определение несобственного вращения — вращение, сопровождаемое инверсией.) Число элементов симметрии σ и $S(\phi)$ также бесконечно. Инверсия эквивалентна несобственному вращению в том частном случае, когда угол вращения равен 180° . Отражение эквивалентно несобственному вращению, когда угол вращения равен нулю. Следовательно, двух типов операций достаточно для того, чтобы породить остальные операции рассматриваемой группы.

В табл. 3.6 указаны характеры элементов группы $O(3)$. (Заметим, что D_g^0 означает полносимметричное неприводимое представление.) Группа $R(3)$ является подгруппой группы $O(3)$. Она содержит только тождественное преобразование E и операции $C(\phi)$. Ее таблица характеров совпадает с тремя первыми столбцами табл. 3.6. Индексы g и i не имеют смысла в группе $R(3)$, поскольку эта группа не содержит инверсии.

Из табл. 3.5 или 3.6 видно, что представления с целочисленными значениями j (с нечетными размерностями) обладают не такими свойствами (и поэтому указаны отдельно), как представления с полуцелыми значениями j (с четными размерностями). Последние представления называются *двузначными* представлениями. Смысл этого названия становится понятным

Таблица 3.6. Таблица характеров точечной группы $O(3)^a$

$O(3)$	E	$C(\phi)$	i	$S(\phi)$	σ
D_g^0	1	1	1	1	1
D_g^1	3	$1 + 2 \cos \phi$	3	$1 - 2 \cos \phi$	-1
D_g^2	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	5	$1 - 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	1
D_g^j	$2j + 1$	$1 + \sum_{k=1}^j 2 \cos k\phi$	$2j + 1$	$1 + \sum_{k=1}^j (-1)^k 2 \cos k\phi$	$(-1)^j$
D_u^0	1	1	-1	-1	-1
D_u^1	3	$1 + 2 \cos \phi$	-3	$-1 + 2 \cos \phi$	1
D_u^2	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	-5	$-1 + 2 \cos \phi - 2 \cos 2\phi$	-1
D_u^j	$2j + 1$	$1 + \sum_{k=1}^j 2 \cos k\phi$	$-(2j + 1)$	$-1 - \sum_{k=1}^j (-1)^k 2 \cos k\phi$	$(-1)^{j+1}$
$D_g^{1/2}$	2	$2 \cos \frac{1}{2}\phi$	2	$2 \sin \frac{1}{2}\phi$	0
$D_g^{3/2}$	4	$2 \cos \frac{1}{2}\phi + 2 \cos \frac{3}{2}\phi$	4	$2 \sin \frac{1}{2}\phi - 2 \sin \frac{3}{2}\phi$	0
D_g^j	$2j + 1$	$\sum_{k=1/2}^j 2 \cos k\phi$	$2j + 1$	$\sum_{k=1/2}^j (-1)^{k-(1/2)} 2 \sin k\phi$	0
$D_u^{1/2}$	2	$2 \cos \frac{1}{2}\phi$	-2	$-2 \sin \frac{1}{2}\phi$	0
$D_u^{3/2}$	4	$2 \cos \frac{1}{2}\phi + 2 \cos \frac{3}{2}\phi$	-4	$-2 \sin \frac{1}{2}\phi + 2 \sin \frac{3}{2}\phi$	0
D_u^j	$2j + 1$	$\sum_{k=1/2}^j 2 \cos k\phi$	$-(2j + 1)$	$\sum_{k=1/2}^j (-1)^{k+(1/2)} 2 \sin k\phi$	0

^a Первые три столбца этой таблицы [включая столбец с обозначениями неприводимых представлений, а также столбцы характеров операций E и $C(\phi)$], если не обращать внимания на индексы g и u , образуют таблицу характеров группы $R(3)$.

из рассмотрения характеров χ операций $C(\phi)$. Пусть представление D^2 группы $R(3)$ в том частном случае, когда угол ϕ равен 2π , имеет вид

$$\chi[C(2\pi)] = 1 + 2 \cos(2\pi) + 2 \cos(4\pi) = 5 = \chi(E) \quad (3.89)$$

Как и следовало ожидать, вращение на угол 2π эквивалентно тождественному преобразованию. Теперь рассмотрим характер элемента с $C(\phi)$ в представлении $D^{3/2}$ при значении $\phi = 2\pi$. В этом случае

$$\begin{aligned} \chi[C(2\pi)] &= 2 \cos \frac{1}{2}(2\pi) + 2 \cos \frac{3}{2}(2\pi) = 2 \cos \pi + 2 \cos 3\pi = \\ &= -4 = -\chi(E) \end{aligned} \quad (3.90)$$

Хотя физическое вращение на угол 2π возвращает систему в начальное положение, характер в данном случае не совпадает с характером тождественного преобразования, а имеет ту же величину, но с обратным знаком. Чтобы характер преобразования $C(\phi)$ совпадал с характером тождественного преобразования, угол вращения должен быть равен 4π . Таким образом, для двузначных представлений характер физически тождественного преобразования имеет два значения. С такой ситуацией мы не встречаемся в привычном (классическом) мире. Однако в квантовой механике она встречается для любой частицы, имеющей полуцелый спин.

Рассмотрение характеров группы $O(3)$ позволяет вывести правила умножения для неприводимых представлений этой группы. Правило умножения для j оказывается таким же, как правило (3.88) для группы $R(3)$. Правило умножения для индексов определяется соотношениями

$$g \times g = u \times u = g, \quad g \times u = u \times g = u \quad (3.91a, 3.91b)$$

Например, произведение $D_g^1 \times D_u^2$ разлагается на неприводимые представления таким образом:

$$D_g^1 \times D_u^2 = D_u^1 + D_u^2 + D_u^3 \quad (3.92)$$

Более сложные произведения можно получить путем последовательного рассмотрения попарных произведений (для простоты кружок вокруг символа умножения можно опустить), например:

$$\begin{aligned} D_u^{3/2} \times D_u^3 \times D_u^2 &= D_u^{3/2} \times (D_g^1 + D_g^2 + D_g^3 + D_g^4 + D_g^5) = \\ &= (D_u^{1/2} + D_u^{3/2} + D_u^{5/2}) + (D_u^{1/2} + D_u^{3/2} + D_u^{5/2} + D_u^{7/2}) + \\ &+ (D_u^{3/2} + D_u^{5/2} + D_u^{7/2} + D_u^{9/2}) + (D_u^{5/2} + D_u^{7/2} + D_u^{9/2} + D_u^{11/2}) + \\ &+ (D_u^{7/2} + D_u^{9/2} + D_u^{11/2} + D_u^{13/2}) = 2D_u^{1/2} + 3D_u^{3/2} + 4D_u^{5/2} + 4D_u^{7/2} + 3D_u^{9/2} + \\ &+ 2D_u^{11/2} + D_u^{13/2} \quad (3.93) \end{aligned}$$

Заметим, что, согласно соотношениям (3.88) и (3.91), единственный случай, когда произведение представлений может содержать полносимметричное представление D_g^0 [или D^0 в группе $R(3)$], встречается, если представление умножается само на себя.

Часто при использовании других методов, отличных от простого составления произведений неприводимых представлений, получаются такие представления, которые не являются неприводимыми. Чтобы иметь дело с такими представлениями, их следует выразить в виде суммы неприводимых представлений (разложить на неприводимые представления). Такие представ-

ления называются *приводимыми*. Разложение приводимых представлений групп $R(3)$ и $O(3)$ осуществляется довольно просто, и, чтобы понять, как это делается, рассмотрим характеры вращений. Если предположить, что представление Γ является приводимым в группе $R(3)$, то его можно выразить как

$$\Gamma = \sum_q a_q D^q \quad (3.94)$$

где a_q — численные коэффициенты. Характер операции вращения имеет вид

$$\chi[C(\phi)] = \sum_q a_q \left(1 + \sum_{k=1}^q 2 \cos k\phi \right) \quad (3.95a)$$

для целочисленных индексов или

$$\chi[C(\phi)] = \sum_q a_q \left(\sum_{k=1/2}^q 2 \cos k\phi \right) \quad (3.95b)$$

для полуцелых индексов. Высший коэффициент ϕ в этих формулах должен определять наибольшее значение q в неприводимом представлении. Коэффициент при $\cos q\phi$ должен быть равен $2a_q$. Следовательно, приведение представления осуществляется последовательным вычитанием из него неприводимых представлений с максимально возможным индексом до полного исчерпания приводимого представления (подробнее об этом см. в приложении 5). Эта процедура применима, даже если приводимое представление одновременно содержит неприводимые представления с четными и нечетными индексами.

В качестве примера рассмотрим следующее представление группы $R(3)$:

$R(3)$	E	$C(\phi)$
Γ	12	$4 + 4 \cos \frac{1}{2}\phi + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$

(3.96)

Последний член в выражении для характера элемента $C(\phi)$ свидетельствует о том, что это представление содержит неприводимое представление D^2 . Поскольку коэффициент при $\cos 2\phi$ равен 2, неприводимое представление D^2 содержится в рассматриваемом приводимом представлении всего один раз. Вычитая характеры неприводимого представления D^2 из характеров, указанных в (3.96), находим

	E	$C(\phi)$
$\Gamma - D^2$	7	$3 + 4 \cos \frac{1}{2}\phi$

(3.97a)

Среди членов, входящих в характер $C(\phi)$, единственным, который содержит функцию косинуса, является $\cos(\phi/2)$. Этот член

обусловлен характером неприводимого представления $D^{1/2}$. Коэффициент 4 указывает, что представление $D^{1/2}$ содержится в рассматриваемом приводимом представлении дважды. Вычитая его характеры из характеров приводимого представления, получим

$$\begin{array}{c|cc} & E & C(\phi) \\ \hline \Gamma - D^2 - 2D^{1/2} & 3 & 3 \end{array} \quad (3.97\delta)$$

Оставшиеся характеры соответствуют утроенным характерам полносимметричного неприводимого представления D^0 . Следовательно,

$$\Gamma = 3D^0 + 2D^{1/2} + D^2 \quad (3.97\text{в})$$

Любое другое приводимое представление группы $R(3)$ можно разложить на неприводимые представления аналогичным образом. В группе $O(3)$ свойства представлений, соответствующие индексам g и u , можно устанавливать, проверяя характер операции $S(\phi)$ для каждого неприводимого представления D^j .

3.6. Правила отбора

Теперь мы можем воспользоваться теорией групп для вывода правила отбора $\Delta J = \pm 1$, используемого в микроволновой спектроскопии линейных молекул. Для того чтобы было возможно наблюдение прямого поглощения или испускания электромагнитного излучения, *переходный диполь* между исходным и конечным энергетическими состояниями должен отличаться от нуля. Переходный диполь μ_{ij} (см. разд. 6.7) определяется следующим образом:

$$\mu_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\mu} \psi_j dv \quad (3.98)$$

где ψ_i и ψ_j — волновые функции исходного и конечного состояний, μ — обычный оператор дипольного момента (векторный оператор, представляющий собой произведение заряда и вектора расстояния), а интегрирование проводится по всему пространству. Это выражение сразу же показывает, что если для описания вращающейся молекулы использовать приближение жесткого ротатора, то переходный диполь в отсутствие разделения зарядов (т. е. в отсутствие постоянного дипольного момента) должен быть равен нулю.

Если интеграл дает скалярную величину, как это должно быть, когда он представляет наблюдаемую физическую величину, то теоретико-групповое представление этого интеграла должно соответствовать скаляру. Единственным скалярным неприводимым представлением любой группы является полносим-

метричное неприводимое представление, т. е. представление, все характеры которого равны $+1$. В группе $R(3)$ это представление D^0 , а в группе $O(3)$ — представление D_g^0 . Для того чтобы определить, по какому представлению преобразуется интересующий нас интеграл, следует рассмотреть произведение представлений, соответствующих всем сомножителям в подынтегральной функции. Так, произведение, по которому преобразуется переходный диполь μ_{ij} , определяется произведением представлений

$$\Gamma_{\mu_{ij}} = \Gamma_i \times \Gamma_\mu \times \Gamma_j \quad (3.99)$$

Здесь мы воспользовались общепринятым символом Γ для произвольных представлений, а смысл индексов при этих символах очевиден.

Как уже указывалось, единственный случай, когда полносимметричное неприводимое представление D^0 встречается в разложении произведения представлений группы $R(3)$, возникает, если какое-либо представление в этом произведении умножается само на себя. Следовательно, чтобы представление $\Gamma_{\mu_{ij}}$ содержало полносимметричное неприводимое представление D^0 , произведение любых двух представлений в правой части равенства (3.99) в своем разложении должно содержать третье представление. В частности, можно потребовать, чтобы

$$\Gamma_\mu \subset \Gamma_i \times \Gamma_j \quad (3.100)$$

где Γ_i и Γ_j представляют собой D^J и $D^{J'}$, причем J и J' — вращательные квантовые числа исходного и конечного состояний перехода. Вектор расстояния является нескалярной частью оператора диполя μ . Поскольку это трехмерная векторная величина, она должна преобразовываться по трехмерному представлению D^1 группы $R(3)$. Таким образом, правила отбора требуют, чтобы

$$D^J \times D^{J'} \supset D^1 \quad (3.101)$$

Но, согласно правилу Клебша — Жордана,

$$D^J \times D^{J'} = \sum_{k=|J-J'|}^{J+J'} D^k \quad (3.102)$$

При ненулевом значении J это произведение содержит D^1 только в том случае, если J' равно J или $J \pm 1$. При нулевом значении J значение J' должно быть равно $J \pm 1$. Если $J' = J$, то два вращательных состояния совпадают, и никакого перехода не

происходит. Следовательно, мы приходим к правилу отбора

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.103)$$

которое уже было сформулировано в разд. 3.4.

Правило отбора (3.100) для спектральных переходов должно выполняться для любой группы. Оно является частным случаем более общего правила отбора для произвольного интеграла, согласно которому

$$\int f_i f_j \dots \hat{O}_\alpha \hat{O}_\beta \dots dv \neq 0 \quad (3.104)$$

лишь при условии, что

$$\Gamma_i \times \Gamma_j \times \dots \times \Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta \times \dots \supset \Gamma_{\text{sym}} \quad (3.105)_1$$

где $f_i, f_j, \dots$ — произвольные функции, $\hat{O}_\alpha, \hat{O}_\beta, \dots$ — произвольные операторы, а Γ_{sym} — полносимметричное неприводимое представление соответствующей группы. Это общее правило отбора — одно из наиболее важных правил, вытекающих из применения теории групп в квантовой химии.

3.7. Вращательные свойства нелинейных молекул

Нелинейные молекулы имеют три момента инерции. Их принято обозначать символами I_a, I_b, I_c , считая, что $I_a < I_b < I_c$, если все они различны. Молекулы с тремя различными моментами инерции называют *асимметричными волчками*. Если молекула имеет всего одну ось симметрии третьего или более высокого порядка (см. гл. 13), то два из ее моментов инерции должны совпадать. Такие молекулы называют *симметричными волчками*. В зависимости от формы молекулы один из моментов инерции симметричного волчка может быть либо больше двух остальных моментов (совпадающих друг с другом), либо меньше их. Молекулы, имеющие больший момент инерции вдоль оси симметрии третьего или более высокого порядка, чем два остальных момента инерции, называются *сплюснутыми волчками*, а молекулы, имеющие меньший момент инерции вдоль оси симметрии по сравнению с двумя остальными моментами, — *вытянутыми волчками*. У линейных молекул один из моментов инерции равен нулю; следовательно, линейные молекулы относятся к предельному случаю вытянутых волчков. Плоские симметричные волчки относятся к предельному случаю сплюснутых волчков. У молекул, которые имеют две или больше различных осей симметрии третьего или высших порядков, все три момента инерции одинаковы. Такие молекулы называют *сферическими волчками*.

Группа симметрии, необходимая для описания вращений нелинейных молекул, — это не просто группа $R(3)$. Для описания

таких систем требуются две системы координат: одна — внутри молекулы, а другая — внешняя, лабораторная система координат. В результате сложения моментов инерции во внутренней системе координат возникает результирующий полный момент инерции. Если молекула относится к типу сферического волчка, то ей соответствует внутренняя группа симметрии $R(3)$; если же молекула имеет более низкую симметрию, то внутренняя группа имеет более низкую симметрию, чем $R(3)$. Полный момент инерции ведет себя во внешней системе координат как угловой момент жесткого ротатора. Следовательно, соответствующая ему внешняя группа симметрии всегда является группой $R(3)$. Общая группа симметрии G — это произведение групп, которые описывают вращения молекулы в обеих координатных системах, — внешней группы $R(3)$ и внутренней группы (последнюю мы обозначим G_I), какой бы она ни была:

$$G = R(3) \times G_I \quad (3.106)$$

Для простой задачи о жестком ротаторе (линейные молекулы) в отсутствие внешних полей вращательные энергетические уровни $(2J + 1)$ -кратно вырождены. Для нелинейных молекул вырождение может оказаться более высоким, что зависит от свойств внутренней группы G_I . Например, в случае сферического волчка, когда группа G_I представляет собой $R(3)$, вращательные энергетические уровни $(2J + 1)^2$ -кратно вырождены.

Энергетические уровни для сферического волчка и симметричного волчка можно определить, исходя из проведенного выше обсуждения углового момента (см. разд. 3.3). Общее классическое выражение для энергии вращающегося тела (которая включает только кинетическую энергию) имеет вид

$$E = \frac{l_a^2}{2I_a} + \frac{l_b^2}{2I_b} + \frac{l_c^2}{2I_c} \quad (3.107)$$

Поскольку у сферического волчка все три момента инерции одинаковы, можно записать

$$E = \frac{l^2}{2I} \quad (3.108)$$

где

$$l^2 = l_a^2 + l_b^2 + l_c^2 \quad (3.109)$$

Из уравнения (3.72) следует, что искомая волновая функция должна быть собственной функцией оператора, соответствующего квадрату полного углового момента $\hat{l}^2$. Таким образом,

$$\hat{H}\psi = E\psi = \frac{\hat{l}^2}{2I}\psi = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)\psi \quad (3.110)$$

или

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad (3.111)$$

Это выражение совпадает с выражением для энергии жесткого ротатора, однако вырождение в данном случае равно $(2J + 1)^2$, а не $(2J + 1)$, как в случае жесткого ротатора. Тем не менее для сферических волчков не наблюдается прямого поглощения микроволнового излучения, поскольку такие молекулы не обладают постоянными дипольными моментами.

Классическое выражение для энергии симметричного волчка тоже имеет вид уравнения (3.107). Однако в данном случае только два из трех моментов инерции совпадают, а третий отличается от них. Если предположить, что этот третий момент — I_a , то выражение (3.107) можно переписать следующим образом:

$$E = \frac{l_a^2}{2I_a} + \frac{l_b^2 + l_c^2}{2I_b} = \frac{l_a^2}{2I_a} + \frac{l^2 - l_a^2}{2I_b} = \frac{l^2}{2I_b} + \frac{l_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \quad (3.112)$$

Используя операторы для углового момента, получаем соответствующий гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{\hat{l}^2}{2I_b} + \frac{\hat{l}_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \quad (3.113)$$

Оператор $\hat{l}^2$ удовлетворяет уравнению (3.72), а внутреннюю ось a можно выбрать так, чтобы она совпадала с осью квантования z , и тогда для I_a можно воспользоваться выражением (3.74). (Будем обозначать квантовое число символом K , а не M , поскольку оно определяется относительно внутренней оси. Это квантовое число имеет такой же диапазон значений, как и M .) Теперь можно записать

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi = E\psi &= \left[\frac{\hat{l}^2}{2I_b} + \frac{\hat{l}_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \right] \psi = \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \frac{K^2\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \right] \psi \end{aligned} \quad (3.114)$$

Если момент инерции, не совпадающий с двумя другими, обозначить как $I_{a'}$ независимо от того, больше или меньше он, чем два остальных, то общее выражение для энергии симметричного волчка можно записать так:

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \frac{K^2\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{a'}} - \frac{1}{I_b} \right) \quad (3.115)$$

Заметим, что если $I_{a'}$ — наименьший момент инерции, то энергия волчка возрастает с увеличением $|K|$, а если $I_{a'}$ — наибольший момент инерции, то энергия волчка уменьшается при возрастании $|K|$. Кроме того, отметим, что при ненулевых значениях $|K|$ состояния, характеризуемые значениями K и $-K$, оказываются вырожденными, поскольку энергия зависит от

квадрата K , а следовательно, только от его величины, но не от знака.

Многие симметричные волчки обладают постоянным дипольным моментом. Для таких волчков возможно прямое наблюдение микроволнового спектра. При этом правило отбора для ΔJ совпадает со сформулированным выше для линейных молекул: ΔJ должно быть равно ± 1 . Правило отбора для K таково:

$$\Delta K = 0 \quad (3.116)$$

(Это правило отбора возникает потому, что постоянный дипольный момент симметричного волчка ориентирован вдоль оси неравнозначного момента инерции.) Энергию перехода, выраженную в волновых числах, часто записывают как

$$\bar{\nu}_{JK} = BJ(J+1) + (A' - B)K^2 \quad (3.117)$$

где A' и B — вращательные постоянные для двух моментов инерции [см. формулу (3.78)]. Для линейных молекул из микроволнового спектра удастся определить только один структурный параметр — единственный момент инерции. Казалось бы, для симметричных волчков можно определить две вращательные постоянные и, следовательно, два момента инерции. К сожалению, если пренебречь центробежным искажением, удастся определить только значение постоянной B , так как должно выполняться правило отбора $\Delta K = 0$. По этой причине микроволновый спектр симметричного волчка очень сходен со спектром линейной молекулы, хотя линии поглощения оказываются несколько уширенными вследствие центробежного искажения (поскольку оно по-разному влияет на A' и B).

Мы не можем получить аналитического выражения для энергетических уровней асимметричного волчка, поскольку в таких вращающихся молекулах ни один из моментов инерции не определяется каким-либо характерным соотношением. Классическое выражение для энергии и в данном случае определяется формулой (3.107). Перепишем ее, пользуясь вращательными постоянными A , B и C :

$$E = \frac{1}{2}(A + C)l^2 + \frac{1}{2}(A - C)(l_a^2 - l_c^2 + \kappa l_b^2) \quad (3.118)$$

где E выражено в волновых числах, а κ — так называемый *параметр асимметрии*, определяемый следующим образом:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (3.119)$$

Квантовомеханическое решение этой задачи обычно записывается так:

$$E = \frac{1}{2}(A + C)J(J+1) + \frac{1}{2}(A - C)E(\kappa) \quad (3.120)$$

Численные значения $E(\kappa)$ находят из решений задачи о симметричном волчке, пользуясь теорией возмущений (см. гл. 6). Для вытянутого волчка κ имеет значение -1 , а для сплющенного волчка — значение $+1$. Для асимметричного волчка κ принимает значение между этими пределами. Кроме того, в этом

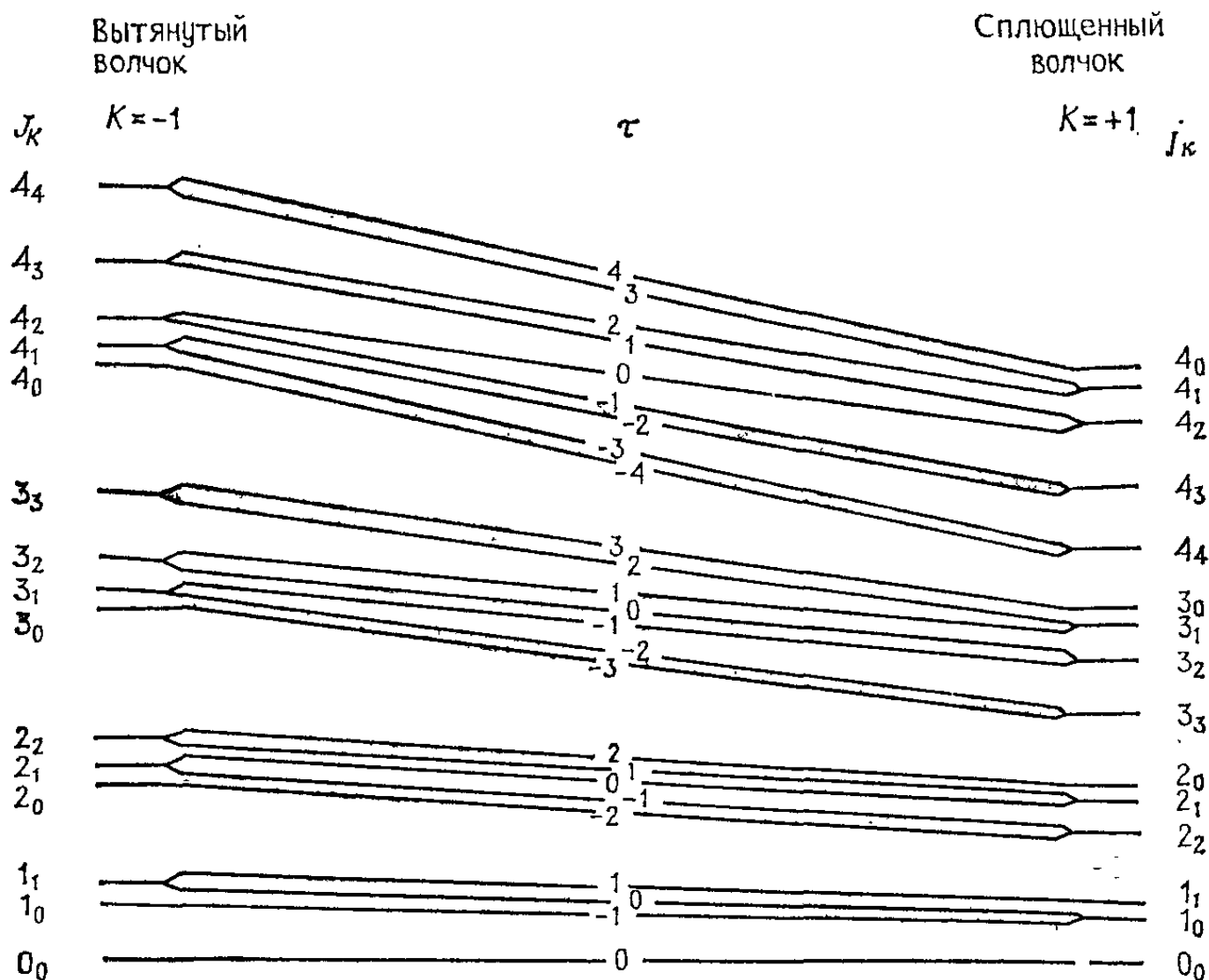


Рис. 3.5. Схематическое изображение энергетических уровней асимметричного волчка и их взаимосвязи с энергетическими уровнями вытянутого и сплющенного симметричных волчков [3].

случае устраняется двукратное вырождение уровней, характерное для симметричного волчка. $(2J+1)$ различных уровней, имеющих одинаковое значение J , обозначаются индексом τ , который не является квантовым числом. На рис. 3.5 в графической форме показана взаимосвязь между энергетическими уровнями асимметричного волчка и энергетическими уровнями вытянутого и сплющенного симметричных волчков.

3.А. Приложение. Матричные представления и характеры группы $R(3)$

Чтобы пояснить понятие характера матричного представления, рассмотрим трехмерную матрицу тождественного преоб-

разования $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.A1)$$

а также матрицу $\mathbf{C}(\phi)$, соответствующую вращению на угол ϕ вокруг оси z :

$$\mathbf{C}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.A2)$$

Произвольный вектор

$$\mathbf{r} = a\mathbf{i} + b\mathbf{j} + c\mathbf{k} \quad (3.A3)$$

где a , b и c — скалярные величины, а $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ — единичные векторы в направлении осей декартовой системы координат, можно представить в виде вектор-строки из коэффициентов:

$$\mathbf{r} = [a \quad b \quad c] \quad (3.A4)$$

Тогда произведения $\mathbf{rE}$ и $\mathbf{rC}(\phi)$ следует записать как

$$\mathbf{rE} = [a \quad b \quad c] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = [a \quad b \quad c] \quad (3.A5)$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{rC}(\phi) &= [a \quad b \quad c] \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \\ &= [(a \cos \phi - b \sin \phi) \quad (a \sin \phi + b \cos \phi) \quad c] \end{aligned} \quad (3.A6)$$

Преобразование (3.A5) оставляет вектор $\mathbf{r}$ без изменения, а преобразование (3.A6) приводит к повороту $\mathbf{r}$ на угол ϕ против часовой стрелки вокруг оси z .

Наличие нулевых элементов в матрице $\mathbf{C}(\phi)$ позволяет факторизовать ее, т. е. представить в виде *прямой суммы* (см. приложение 2) двух матриц

$$\mathbf{C}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \oplus [1] \quad (3.A7)$$

Аналогично можно факторизовать матрицу $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \oplus [1] \quad (3.A8)$$

(Заметим, что $\mathbf{E}$ на самом деле можно факторизовать на три одномерные единичные матрицы.) Если рассматривать $\mathbf{C}(\phi)$ как матричное представление произвольной операции вращения группы $\mathbf{R}(3)$, то эту матрицу можно выразить в виде трехмерного представления, как в записи (3.A2), либо в виде прямой суммы двумерного и одномерного представлений, как в записи (3.A7). (Заметим, однако, что сказанное относится только к вращению вокруг оси z .) Если рассматривать $\mathbf{E}$ как матричное представление тождественного преобразования группы $\mathbf{R}(3)$ (операция, которая оставляет систему неизменной), то эту матрицу можно выразить в виде трехмерного представления, как в записи (3.A1), либо в виде прямой суммы двумерного и одномерного представлений, как в записи (3.A8), и, наконец, в виде прямой суммы трех одномерных представлений. Однако если мы хотим, чтобы представления были характерными для всей группы в целом, то трехмерным вращениям $\mathbf{C}(\phi)$ следует сопоставлять трехмерное представление, двумерным вращениям $\mathbf{C}(\phi)$ — двумерное представление, а одномерным вращениям $\mathbf{C}(\phi)$ — одномерное представление. Матрицу $\mathbf{C}(\phi)$ удастся факторизовать на одномерные компоненты лишь в особом случае, когда $\phi = n\pi$.

Мы уже указывали, что характером представления называется след соответствующей ему матрицы (сумма ее диагональных элементов). Характеры одномерного, двумерного и трехмерного представлений для тождественного преобразования равны 1, 2 и 3, а для операции вращения — соответственно 1, $2\cos\phi$ и $1 + 2\cos\phi$. Последние соответствуют характерам представлений вращения в одномерном, двумерном и трехмерном пространствах. В трехмерном пространстве наряду с вращениями вокруг оси z имеются еще вращения вокруг осей x и y . Матричные представления для каждого индивидуального вращения можно факторизовать на одно- и двумерные матрицы. Однако матрицы всех трех вращений не поддаются одновременной факторизации на одномерную и двумерную матрицы.

Обсуждавшиеся до сих пор матричные представления относились к трехмерному вектору. Если рассматриваемая система обладает сферической симметрией, то коэффициенты при x , y и z должны быть одинаковыми; следовательно, представление, описывающее поведение координат x , y и z , должно быть единым трехмерным представлением. Чтобы получить общее выражение для функции со сферической симметрией в трехмерном пространстве, воспользуемся полиномиальным разложением произвольной функции переменных x , y и z :

$$f(x, y, z) = \sum_k \sum_l \sum_m a_{klm} x^k y^l z^m \quad (3.A9)$$

Показатели степени k , l и m могут принимать любые целочисленные значения, включая нулевые. Свойства симметрии для членов с отрицательными показателями степени должны быть такими же, как и для членов с соответствующими положительными показателями степени. Это позволяет нам сосредоточить внимание только на неотрицательных значениях k , l и m . Чтобы система сохраняла сферическую симметрию, коэффициенты при всех членах разложения с одинаковыми значениями суммы $k + l + m$ должны быть одинаковыми. Перепишем выражение (3.A9) следующим образом:

$$f(x, y, z) = \sum_{j=0} a_j x^k y^l z^m \quad (3.A10)$$

где $j = (k + l + m)$.

Значению $j = 0$ в выражении (3.A10) отвечает единственный член, который представляет собой постоянную, а следовательно, не изменяется при вращениях. Поведение этой постоянной при тождественном преобразовании и при вращениях $C(\phi)$ может быть описано при помощи одномерной матрицы, единственный элемент которой равен $+1$. Характеры этих преобразований также равны $+1$. Соответствующее представление является одномерным. Как уже было указано выше, представление, которое соответствует значению $j = 1$, является трехмерным. Характер тождественного преобразования в этом представлении равен 3, а характер преобразования $C(\phi)$ равен $1 + 2 \cos \phi$. Если $j = 2$, то в выражении (3.A10) ему соответствуют шесть членов: x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz и yz . Однако не все они независимы, так как $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$. В наличии имеется шесть членов с одним соотношением между ними. Следовательно, соответствующее представление должно быть пятимерным. Представление для $j = 2$ (которое мы обозначим как D^2) можно вывести из представления для $j = 1$ (обозначаемого как D^1), поскольку члены, приводящие к D^2 , являются парными произведениями членов, приводящих к D^1 . Это можно сделать, взяв прямые произведения (см. приложение 2) матриц (3.A1) и (3.A2) самих с собой и выполнив приведение полученного результата. Однако вместо этого достаточно воспользоваться характеристиками, поскольку след прямого произведения двух матриц представляет собой произведение их следов. Если характеры обозначить символом χ , то можно записать

$$\chi(E \otimes E) = 3 \times 3 = 9 \quad (3.A11)$$

$$\begin{aligned} \chi(C(\phi) \otimes C(\phi)) &= (1 + 2 \cos \phi)(1 + 2 \cos \phi) \\ &= 1 + 4 \cos \phi + 4 \cos^2 \phi \\ &= 3 + 4 \cos \phi + 2 \cos 2\phi \end{aligned} \quad (3.A12)$$

Результат (3.A11) не равен 5; это показывает, что полученное представление должно быть приводимым. Его приведение не трудно выполнить, обратившись к результату (3.A12). Очевидно, последний содержит (возможно, дважды) характер операции вращения в представлении D^1 . Если вычесть характеры представления D^1 из полученных характеров, то найдем

	E	$C(\phi)$	
$D^1 \otimes D^1$	9	$3 + 4 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	(3.A13a)
D^1	3	$1 + 2 \cos \phi$	
$D^1 \otimes D^1 - D^1$	6	$2 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	

Это представление является шестимерным. Если вычесть из него D^0 , то получится представление требуемой размерности:

	E	$C(\phi)$	
$D^1 \otimes D^1 - D^1$	6	$2 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	(3.A13b)
D^0	1	1	
$D^1 \otimes D^1 - D^1 - D^0 \equiv D^2$	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	

В действительности мы проделали две вещи: нашли характеры представления D^2 и показали, что

$$D^1 \otimes D^1 = D^0 + D^1 + D^2 \quad (3.A14)$$

Вообще говоря, для каждого заданного значения j существует $2j + 1$ независимых членов разложения (3.A10), преобразующихся по $(2j + 1)$ -мерному неприводимому представлению. В каждом из этих представлений характер тождественного преобразования равен

$$\chi(E) = 2j + 1 \quad (3.A15)$$

Составляя последовательные прямые произведения D^1 с D^j , можно убедиться, что характер произвольного преобразования $C(\phi)$ равен

$$\chi[C(\phi)] = 1 + \sum_{k=1}^j 2 \cos k\phi \quad (3.A16)$$

Таким путем мы получим набор представлений, обладающих только нечетными размерностями. Представления с четными размерностями можно получить, придавая j полуцелые значения. Эти представления полезны для описания свойств электронов и других частиц, обладающих полуцелыми «спинами». Для таких представлений характер тождественного преобразования по-прежнему равен $2j + 1$, но характер преобразования враще-

ния определяется выражением

$$\chi [C(\phi)] = \sum_{k=1/2}^J 2 \cos k\phi \quad (\text{при полуцелом } j) \quad (3.A17)$$

(Характеры вращений можно вывести иными способами и получить при этом другие выражения, но для интересующих нас целей удобнее пользоваться выведенными здесь выражениями.) Характеры преобразований группы $R(3)$ приведены в табл. 3.5.

Литература

1. *Anderson J. M.*, Introduction to Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
2. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
3. *Фларри Р.* Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
4. *Levine I. N.*, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 2d ed., 1974.
5. *Linnett J. W.*, Wave Mechanics and Valency, Methuen and Co., London, 1960.
6. *Pauling L., Wilson E. B., Jr.*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.

Задачи

3.1*. Вращательная постоянная B для молекул $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ и $^1\text{H}^{80}\text{Br}$ принимает значения $10,5909$ и $8,473 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Вычислите для каждой из них: а) момент инерции; б) длину связи; в) относительную заселенность уровней с $0 \leq J \leq 10$ при 300 К , используя для этого функцию распределения Больцмана.

3.2*. Несколько первых вращательных линий в микроволновом спектре линейной молекулы OCS имеют для указанных ниже изотопных составов следующие энергии (в волновых числах, см^{-1}):

$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$
0,81142	0,79162
1,21713	—
1,62284	1,58317
2,02854	—

а) Вычислите момент инерции каждой молекулы.

б) Определите длины связей в молекуле OCS . (Указание. Сдвиг оси вращения от центра масс на расстояние d изменяет момент инерции на величину $\sum_i m_i d^2$.)

3.3*. Постройте указанные ниже произведения представлений в пределах групп $O(3)$ или $R(3)$ (соответственно обозначениям):

- а) $D_g^1 \times D_u^2$; б) $D_g^{3/2} \times D_g^{1/2}$; в) $D_u^{3/2} \times D_u^1 \times D_g^{1/2}$; г) $D_g^{1/2} \times D_u^{3/2} \times D_g^{5/2}$;
 д) $D_g^0 \times D_u^1 \times D_g^2 \times D_u^3$

3.4. В спектроскопии комбинационного рассеяния правило отбора зависит от оператора электрического квадрупольного момента. Оператор квадрупольного момента преобразуется в группе $O(3)$ по представлению D_g^2 . Покажите, что в спектроскопии вращательного комбинационного рассеяния для ΔJ должно выполняться правило отбора $\Delta J = \pm 2$.

3.5*. Для каждой из следующих молекул — цианида водорода, формальдегида, ацетилена, аммиака, воды, бензола, озона, этана (с шахматной конформацией), 1,1,1-трихлорэтана (с шахматной конформацией), гексафторида серы — укажите: а) к какому типу «волчка» она относится; б) возможно ли для нее наблюдение микроволнового спектра?

3.6*. Квадрату углового момента соответствует оператор

$$\hat{L}^2 = -\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \hbar^2$$

а z -компоненте углового момента — оператор

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Покажите, что функции $Y_{0,0}$, $Y_{1,-1}$ и $Y_{2,2}$ из табл. 3.2 являются собственными функциями операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$. Выразите через квантовые числа L и M собственные значения операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$.

3.7*. Для молекулы аммиака NH_3 найдены следующие структурные данные: $r(\text{N—H}) = 1,014 \cdot 10^{-10}$ м и угол $\text{H—N—H} = 106^\circ 47'$.

а) Вычислите моменты инерции и вращательные постоянные для NH_3 .

б) Вычислите относительные заселенности теплового распределения для нескольких первых уровней при 25°C , используя результаты, полученные в предыдущем пункте, и функцию распределения Больцмана

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right)$$

КОЛЕБАНИЯ

4.1. Гармонический осциллятор
(гейзенберговское описание)

Колебания двухатомной молекулы могут быть в хорошем приближении описаны гармоническим осциллятором. Колебания многоатомных молекул могут быть описаны совокупностью связанных осцилляторов. Поэтому квантовомеханическая задача о гармоническом осцилляторе представляет интерес для химии. Кроме того, следует учесть еще и то обстоятельство, что эта задача может быть точно решена, и ее решение можно представить в аналитическом виде. Чтобы проиллюстрировать подход Гейзенберга, мы подробно проследим за решением задачи о гармоническом осцилляторе в рамках матричной механики. Хотя используемый при этом математический аппарат полностью отличается от применяемого в подходе Шредингера, степень трудности в обоих случаях приблизительно одинакова. (В то же время задачу о частице в потенциальном ящике гораздо проще решать при использовании подхода Шредингера.)

Типичный гармонический осциллятор можно представить себе как массу m , укрепленную на пружине, один конец которой связан с жесткой опорой (рис. 4.1). (Эту физическую модель следует идеализировать, т. е. пружина должна быть лишена массы и обладать идеально упругими свойствами.) Уравнения, описывающие механику такой системы, не изменяются, если заменить ее системой из двух масс, связанных между собой пружиной и находящихся в свободном пространстве (модель колеблющейся двухатомной молекулы), и если отдельную массу заменить приведенной массой μ , равной

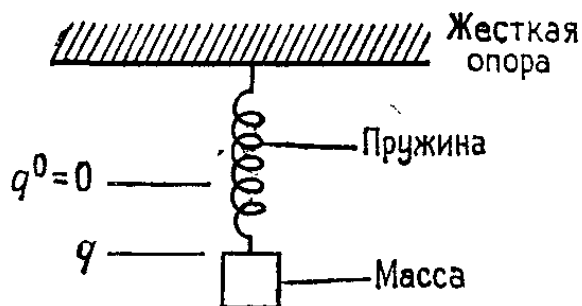


Рис. 4.1. Простейший гармонический осциллятор. Величина q обозначает смещение от равновесного положения q^0 .

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.1)$$

где m_1 и m_2 — две связанные между собой массы. При решении этой задачи вместо использования декартовых координат x , y

и z воспользуемся обобщенной координатой смещения q , описывающей смещение от положения равновесия.

На массу, подвешенную при помощи пружины к опоре, как показано на рис. 4.1, при растяжении пружины, вызванном смещением q , действует восстанавливающая сила F , равная (согласно закону Гука)

$$F = -kq \quad (4.2)$$

где k — постоянная закона Гука (или силовая постоянная). Классическое уравнение движения для осциллятора имеет вид

$$m\ddot{q} = -kq \quad (4.3)$$

где $\ddot{q}$ — сокращенное обозначение для d^2q/dt^2 . Потенциальная энергия описывается выражением $kq^2/2$, и, следовательно, классическое выражение для полной энергии можно записать в виде

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} \quad (4.4)$$

где p — импульс. Удобно выразить k через классическую частоту колебаний:

$$k = m\omega^2 \quad (4.5)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, а ν — классическая частота колебаний. Тогда

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \quad (4.6)$$

Согласно Гейзенбергу, каждая наблюдаемая величина E , p и q имеет соответствующую ей матрицу. Обозначим эти матрицы как $\mathbf{H}$, $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$. Гейзенберговский гамильтониан записывается так:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \mathbf{P}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{Q}^2 \quad (4.7)$$

Предполагается, что строки и столбцы этих матриц нумеруются по состояниям системы. Иначе говоря, эти состояния образуют *базис векторов* для *векторной алгебры*, согласно которой конструируются матрицы. Если матрица $\mathbf{H}$ имеет диагональную форму (все недиагональные элементы H_{ij} равны нулю при $i \neq j$), то ее диагональные элементы H_{ii} дают энергии допустимых состояний системы. (Грубо говоря, элементы H_{ii} имеют вклады только от состояния i ; однако, если какие-либо H_{ij} отличаются от нуля, состояния i и j смешиваются.) Таким образом, чтобы найти интересующие нас энергетические состояния, необходимо установить вид матрицы $\mathbf{H}$ и потребовать, чтобы она имела диагональную форму. С этой целью восполь-

зуемся двумя коммутационными соотношениями. С первым из них мы уже знакомы:

$$[A, H] = i\hbar \dot{A} \quad (4.8)$$

Его можно преобразовать к виду

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar} [H, A] \quad (4.8a)$$

Второе соотношение, которое можно вывести из первого (см. разд. 2.5 в книге Грина [1]), имеет вид

$$[Q^n, P] = ni\hbar Q^{n-1} \quad (4.9)$$

Уравнение движения, которое необходимо решить, является квантовомеханическим аналогом уравнения (4.3). В классической физике импульс p равен mv . Поскольку скорость представляет собой производную по времени от координаты q , можно записать

$$\dot{Q} = \frac{1}{m} P = \frac{i}{\hbar} [H, Q] \quad (4.10)$$

Это позволяет найти выражение для $\ddot{Q}$:

$$\ddot{Q} = \frac{i}{\hbar} [H, \dot{Q}] = \frac{i}{\hbar} \left[H, \left(\frac{1}{m} P \right) \right] = \frac{1}{m} \dot{P} \quad (4.11)$$

Однако

$$\dot{P} = \frac{i}{\hbar} [H, P] \quad (4.12a)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left[\left(\frac{1}{2m} P^2 + \frac{m\omega^2}{2} Q^2 \right), P \right] \quad (4.12б)$$

$$= \frac{i}{2m\hbar} [P^2, P] + \frac{im\omega^2}{2\hbar} [Q^2, P] \quad (4.12в)$$

$$= \frac{im\omega^2}{2\hbar} (2i\hbar Q) \quad (4.12г)$$

$$= -m\omega^2 Q \quad (4.12д)$$

и, согласно уравнению (4.11),

$$\ddot{Q} = -\omega^2 Q \quad (4.13)$$

[При переходе от (4.12в) к (4.12г) мы воспользовались тем, что любая величина коммутирует с произвольной степенью самой себя, и поэтому исключили первый член в (4.12в), а также использовали равенство (4.9) для второго члена.] Уравнение (4.13) является квантовомеханическим аналогом уравнения (4.3). Перепишем уравнение (4.13) в виде

$$\ddot{Q} + \omega^2 Q = 0 \quad (4.14)$$

где $\mathbf{0}$ — нулевая матрица, имеющая в качестве элементов только нули.

Рассмотрим вид матричных элементов в левой части уравнения (4.14). При этом воспользуемся гипотезой Гейзенберга об эволюции состояний во времени. Согласно его предположению, эволюция состояний представляет собой осцилляцию между состояниями. Это означает, что элементы матрицы $\mathbf{Q}$ должны иметь вид

$$q_{ij} = q_{ij}^0 \exp(i\omega_{ij}t) \quad (4.15)$$

где q_{ij}^0 — амплитуда, а экспоненциальный член определяет поведение матричного элемента во времени. В общем виде матричный элемент в левой части уравнения (4.14) можно записать как

$$(\ddot{\mathbf{Q}} + \omega^2 \mathbf{Q})_{ij} = \ddot{q}_{ij} + \omega^2 q_{ij} = 0 \quad (4.16)$$

Однако

$$\ddot{q}_{ij} = \frac{d^2}{dt^2} [q_{ij}^0 \exp(i\omega_{ij}t)] = -\omega_{ij}^2 q_{ij}^0 \exp(i\omega_{ij}t) \quad (4.17)$$

Подстановка выражений (4.15) и (4.17) в уравнение (4.16) дает

$$(\omega^2 - \omega_{ij}^2) q_{ij}^0 \exp(i\omega_{ij}t) = 0 \quad (4.18)$$

Поскольку экспоненциальное выражение вообще отличается от нуля, это уравнение может выполняться лишь при условии, что $q_{ij}^0 = 0$ или $\omega_{ij} = \pm \omega$. Мы остановимся на последнем, так как первое не дает нам никакой полезной информации. Индексы i и j могут принимать любые значения; однако для удобства выберем их так, чтобы $q_{j+1,j}^0$ было связано с $+\omega$, а $q_{j-1,j}^0$ было связано с $-\omega$ (т. е. чтобы i было равно $j+1$ и $j-1$ соответственно). Это приводит к матрице $\mathbf{Q}$ с ненулевыми элементами лишь в положениях, смежных с диагональными:

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 0 & q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Чтобы построить матрицу гамильтониана (4.7), необходимо еще иметь выражение для матрицы импульса $\mathbf{P}$. Согласно уравнению (4.10),

$$\mathbf{P} = m\dot{\mathbf{Q}} \quad (4.20)$$

или

$$p_{ij} = m \frac{d}{dt} q_{ij} \quad (4.21a)$$

$$= im\omega_{ij} q_{ij}^0 \exp(i\omega_{ij}t) \quad (4.21b)$$

$$= im\omega_{ij} q_{ij} \quad (4.21b)$$

Здесь мы воспользовались для q_{ij} выражением (4.15). Следовательно,

$$\mathbf{P} = im \begin{bmatrix} 0 & \omega_{01}q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ \omega_{10}q_{10} & 0 & \omega_{12}q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & \omega_{21}q_{21} & 0 & \omega_{23}q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

Но мы определили i таким образом, чтобы ω_{ij} было равно ω , если $i = j + 1$, и ω_{ij} было равно $-\omega$, если $i = j - 1$. Это дает

$$\mathbf{P} = im\omega \begin{bmatrix} 0 & -q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & -q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & -q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.23)$$

Возводя $\mathbf{P}$ в квадрат, получаем

$$\mathbf{P}^2 = m^2\omega^2 \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & -q_{01}q_{12} & \dots \\ 0 & q_{01}q_{10} + q_{12}q_{21} & 0 & \dots \\ -q_{21}q_{10} & 0 & q_{12}q_{21} + q_{23}q_{32} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

Возводя $\mathbf{Q}$ в квадрат, находим

$$\mathbf{Q}^2 = \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & q_{01}q_{12} & \dots \\ 0 & q_{01}q_{10} + q_{12}q_{21} & 0 & \dots \\ q_{21}q_{10} & 0 & q_{12}q_{21} + q_{23}q_{32} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

Подстановка равенств (4.24) и (4.25) в выражение (4.7) дает

$$\mathbf{H} = m\omega^2 \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_{01}q_{10} + q_{12}q_{21} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_{12}q_{21} + q_{23}q_{32} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

Эта матрица, как и требовалось, имеет диагональный вид. Диагональные элементы матрицы $\mathbf{H}$ дают значения энергии. Их можно представить выражением общего вида

$$E_n = H_{nn} = m\omega^2 (q_{n, n+1}q_{n+1, n} + q_{n, n-1}q_{n-1, n}) \quad (4.27)$$

Таким образом, вычисление энергий требует нахождения величин q_{ij} . Для этого можно воспользоваться коммутационным соотношением [см. (4.9)]

$$[\mathbf{Q}, \mathbf{P}] = i\hbar \mathbf{I} \quad (4.28)$$

где $\mathbf{I}$ — единичная матрица, все диагональные элементы которой равны единице, а все недиагональные элементы — нулю. Под-

ставляя в соотношение (4.28) выражения (4.19) и (4.23) для $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{P}$, находим

$$\begin{aligned} \mathbf{QP} &= im\omega \begin{bmatrix} 0 & q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & -q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & -q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\ &= im\omega \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & -q_{01}q_{12} & \dots \\ 0 & q_{12}q_{21} - q_{10}q_{01} & 0 & \dots \\ q_{21}q_{10} & 0 & q_{23}q_{32} - q_{21}q_{12} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{PQ} &= im\omega \begin{bmatrix} 0 & -q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & -q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & -q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & q_{01} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10} & 0 & q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{21} & 0 & q_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\ &= im\omega \begin{bmatrix} -q_{01}q_{10} & 0 & -q_{01}q_{12} & \dots \\ 0 & q_{10}q_{01} - q_{12}q_{21} & 0 & \dots \\ q_{21}q_{10} & 0 & q_{21}q_{12} - q_{23}q_{32} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} [\mathbf{Q}, \mathbf{P}] &= 2im\omega \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_{12}q_{21} - q_{10}q_{01} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_{23}q_{32} - q_{21}q_{12} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\ &= i\hbar \mathbf{I} \end{aligned} \quad (4.31) \quad (4.31a)$$

Другими словами, матрица в правой части выражения (4.31), равная $(-i/2m\omega) [\mathbf{Q}, \mathbf{P}]$, совпадает с $\hbar \mathbf{I}/2m\omega$. Следовательно, каждый ее диагональный элемент равен $\hbar/2m\omega$, поэтому можно записать

$$q_{01}q_{10} = \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad q_{12}q_{21} - q_{10}q_{01} = \frac{\hbar}{2m\omega} \quad (4.32, 4.32a)$$

Подстановка (4.32) в (4.32a) (с учетом того, что матричные элементы q_{01} и q_{10} матрицы $\mathbf{Q}$ коммутируют) дает

$$q_{12}q_{21} = \frac{2\hbar}{2m\omega} \quad (4.33)$$

Рассмотрение третьего диагонального элемента приводит к равенству

$$q_{23}q_{32} - q_{21}q_{12} = \frac{\hbar}{2m\omega} \quad (4.34)$$

Его подстановка в выражение (4.33) дает

$$q_{23}q_{32} = \frac{3\hbar}{2m\omega} \quad (4.35)$$

Нетрудно сообразить, что в общем случае

$$q_{n, n+1}q_{n+1, n} = \frac{(n+1)\hbar}{2m\omega} \quad (4.36)$$

Следовательно, уравнение (4.27) можно записать как

$$E_n = m\omega^2 \left[\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega} + \frac{n\hbar}{2m\omega} \right] = \frac{(2n+1)\hbar\omega}{2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (4.37)$$

Последнее равенство принято чаще записывать через частоту ν , а не через угловую скорость ω :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (4.38)$$

(Причина обозначения частоты как ν_0 вскоре станет очевидной.) Заметим, что при $n = 0$ колебательная энергия все же отличается от нуля и равна $h\nu_0/2$. Эта величина называется *энергией нулевых колебаний*. Физический смысл этой энергии заключается в том, что квантовомеханический гармонический осциллятор никогда не находится в покое, а всегда колеблется по крайней мере с энергией нулевых колебаний. (Если бы осциллятор находился в покое, то это означало бы нарушение принципа неопределенности. При таком состоянии положение и импульс осциллятора были бы одновременно точно известны.) Применительно к двухатомной молекуле рассмотренная теория позволяет сделать вывод, что существование фиксированного, строго определенного межъядерного расстояния между ее атомами, строго говоря, невозможно. То, что называется межъядерным расстоянием, на самом деле представляет собой среднее расстояние между атомами.

При выводе понятия абсолютного нуля температуры, основанного на кинетической теории газов, утверждается, что при абсолютном нуле все виды молекулярного движения исчезают. Уравнение (4.38) указывает, что этого не может быть. При абсолютном нуле температуры колебания кристалла все еще происходят с частотой, соответствующей энергии нулевых колебаний. Один из методов получения температур, близких к 0 К, заключается в использовании кристаллических веществ, имеющих какой-либо фазовый переход вблизи 0 К. Если этот фазо-

вый переход эндотермический (вследствие различия в энергиях нулевых колебаний двух кристаллических фаз), то удастся добиться дальнейшего понижения температуры.

4.2. Колебательные спектры двухатомных молекул

Разность энергий между двумя уровнями гармонического осциллятора равна

$$\Delta E = h\nu_0 (n_2 - n_1) \quad (4.39)$$

Это выражение показывает, что в приближении, соответствующем описанию колебаний двухатомной молекулы гармоническим осциллятором, колебательные спектральные переходы (происходящие в инфракрасной области спектра) могут иметь лишь те энергии, которые являются целочисленными кратными величины $h\nu_0$. Понятно, что переходы с различными значениями $n_2 - n_1$ должны происходить при разных частотах. Именно поэтому основная частота обозначается символом ν_0 . Согласно приведенному выше определению силовой постоянной через частоту колебаний [выражение (4.5)], основную частоту колебаний можно записать как

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.40)$$

где μ — приведенная масса, определяемая формулой (4.1). Для молекул силовую постоянную обычно выражают в единицах 10^2 Н/м (10^5 дин/см или в мдин/Å), а μ — в атомных единицах массы. Подстановка численных значений постоянных, входящих в формулу (4.40), дает

$$\nu_0 = 3,906 \cdot 10^{13} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \text{ с}^{-1}, \quad \bar{\nu}_0 = 1302,8 \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \text{ см}^{-1} \quad (4.41a, 4.41b)$$

$$h\nu_0 = 2,59 \cdot 10^{-13} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \text{ эрг} = 2,59 \cdot 10^{-20} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \text{ Дж} \quad (4.41b)$$

$$k = \left(\frac{\bar{\nu}_0}{1302,8}\right)^2 \mu \cdot 10^2 \text{ Н/м} \quad (4.42)$$

В табл. 4.1 приведены данные колебательных спектров для ряда двухатомных молекул.

В спектроскопии правила отбора указывают, что некоторые переходы теоретически допустимы, тогда как другие переходы теоретически запрещены. Эти правила зависят от конкретного типа эксперимента. Например, инфракрасная спектроскопия основана на прямом поглощении электромагнитного излучения. Правило отбора для переходов в инфракрасном спектре точно

Таблица 4.1. Данные колебательных спектров для некоторых двухатомных молекул

Молекулы и их изотопный состав	ν_0 , см^{-1}	k , 10^3 Н/м
$^1\text{H}_2$	4401,21	5,7510 ^a
$^1\text{H}^2\text{H}$	3813,15	5,7543 ^a
$^2\text{H}_2$	3115,50	5,7588 ^a
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2990,95	5,1631
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2169,81	19,0185
$^{14}\text{N}_2$	2358,57	22,9478
$^{16}\text{O}_2$	1580,19	11,7658

^a Обратите внимание на небольшие различия в этих силовых постоянных. Такой эффект характерен для изотопного замещения.

так же зависит от переходного диполя, как в уравнении

$$\mu_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\mu} \psi_j dv \quad (3.98)$$

Это правило отбора утверждает, что для наблюдения перехода между некоторыми двумя состояниями соответствующий переходный диполь должен иметь хотя бы одну ненулевую компоненту (либо координату, так как $\hat{\mu} = e\mathbf{r}$ или, в других обозначениях, $e\mathbf{q}$). В отличие от ситуации в микроволновой спектроскопии координаты атомов (а следовательно, и диполь молекулы) изменяются в процессе колебаний. Поскольку мы уже получили выражение для гейзенберговской матрицы $\mathbf{Q}$, нам известно, какие колебательные состояния имеют компоненты координат, связывающие их, и это сразу же позволяет вывести правила отбора для инфракрасных спектров в приближении гармонического осциллятора. Из уравнения (4.19) следует, что $\mathbf{Q}$ имеет ненулевые недиагональные элементы, связывающие только соседние состояния. Следовательно, чтобы переход был разрешен в инфракрасном спектре, должно выполняться условие

$$n_2 = n_1 \pm 1 \quad (4.43)$$

Переходы со значениями Δn , не равными ± 1 , наблюдаются экспериментально (но лишь с небольшой интенсивностью) вследствие того, что колебания реальных молекул обладают ангармоничностью.

Колебательная спектроскопия включает также метод *комбинационного рассеяния*. Спектроскопия комбинационного рассеяния основана на явлении неупругого рассеяния света. Энергия рассеиваемого света отличается от энергии падающего света на величину, соответствующую энергии колебательного возбуждения. Взаимодействие между светом и колеблющейся молекулой зависит от ее *поляризуемости*. Соответствующий оператор, по которому определяется правило отбора, представляет собой оператор *квадрупольного момента*, включающий квадраты координат. Уравнение (4.25) определяет гейзенберговскую матрицу для Q^2 . Эта матрица имеет ненулевые элементы на диагонали и на расстоянии двух элементов от нее. На первый взгляд может показаться, что Δl должно быть равно ± 2 , однако исследование матричных элементов показывает, что они зависят только от ненулевых элементов матрицы Q . Поэтому правило отбора в спектроскопии комбинационного рассеяния, выраженное через Δl , в приближении гармонического осциллятора должно было бы совпадать с правилом отбора в спектроскопии инфракрасного поглощения. Однако в дальнейшем мы убедимся, что существуют налагаемые симметрией правила отбора, которые неодинаковы для инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

4.3. Колебания многоатомных молекул

Рассмотрим совокупность из N не связанных между собой атомов. Каждый из атомов должен обладать тремя степенями свободы поступательного движения в направлении осей x , y и z локальной системы координат, связанной с данным атомом. Следовательно, вся совокупность из N несвязанных атомов имеет в целом $3N$ независимые степени свободы. Допустим теперь, что эти атомы жестко связаны между собой, образуя единую трехмерную структуру. Как целое, она обладает тремя степенями свободы поступательного движения. Кроме того, такая система обладает тремя степенями свободы вращательного движения, если она имеет трехмерную структуру, либо двумя степенями свободы вращательного движения, если ее структура линейна. Любая молекула относится к одному из этих двух частных случаев. Однако связи между атомами молекулы не являются идеально жесткими. Они могут совершать колебания относительно друг друга. В молекуле, состоящей из N атомов, существует $3N$ независимых типов движений. Три из них соответствуют поступательным движениям всей молекулы в целом, три других (или два, если молекула имеет линейную структуру) — вращательным движениям всей молекулы как целого, а остальные $3N - 6$ движений (или $3N - 5$ для линейной мо-

лекулы) — внутренним колебаниям молекулы. Например, у двухатомной молекулы имеется $3 \times 2 - 5 = 1$ колебательная степень свободы. Нелинейная трехатомная молекула, как, например, H_2O , имеет $3 \times 3 - 6 = 3$ колебательные степени свободы. Линейная трехатомная молекула (например, CO_2) имеет четыре степени свободы колебательного движения. Эти случаи проиллюстрированы на рис. 4.2.

Квантовомеханическое описание колебаний простых молекул, наподобие показанных на рис. 4.2, сравнительно несложно.

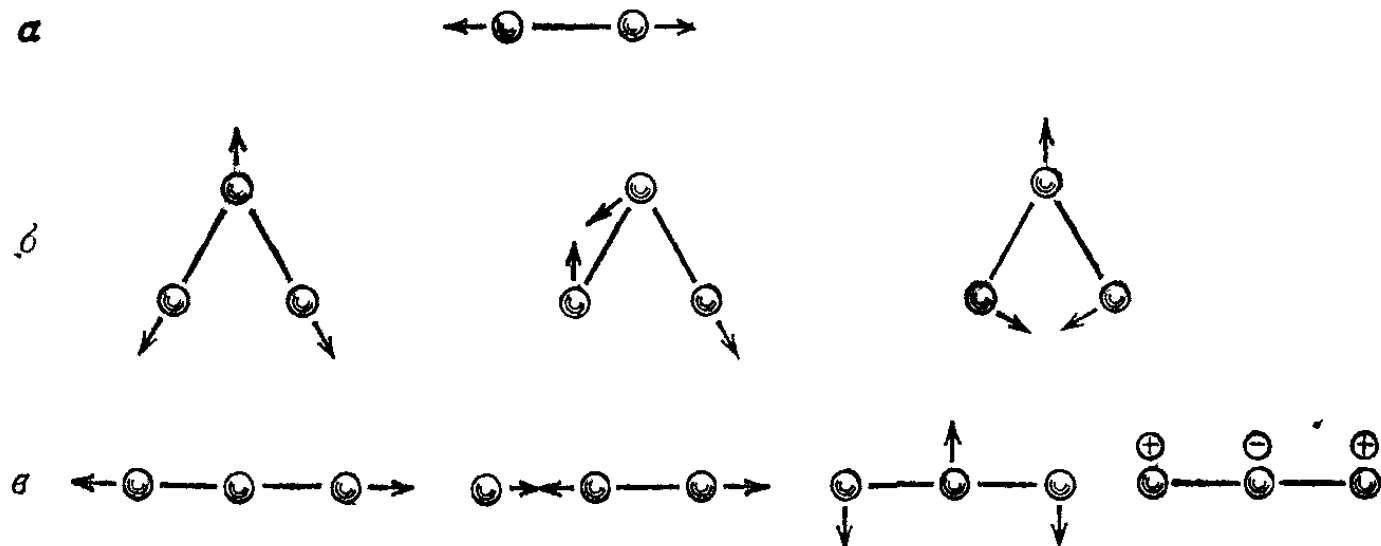


Рис. 4.2. Независимые колебания двухатомной молекулы (а), нелинейной трехатомной молекулы (б) и линейной трехатомной молекулы (в). Четвертое колебание линейной трехатомной молекулы перпендикулярно третьему колебанию и происходит так, что атомы выходят из плоскости чертежа.

Двухатомная молекула рассматривается как одномерный гармонический осциллятор. Валентные колебания (соответствующие только растяжению и сокращению связей) трехатомных молекул могут в хорошем приближении рассматриваться просто как линейные комбинации двухцентровых гармонических осцилляторов, а деформационные колебания (с изменениями валентных углов) — при помощи единого гармонического потенциала, соответствующего деформации. Например, когда линейная молекула A—B—A совершает симметричное валентное колебание, центральный атом не смещается из своего положения (см. рис. 4.2, в). Задача в данном случае сводится к задаче о двух простых гармонических осцилляторах. Волновую функцию такого колебательного движения молекулы можно записать в виде

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (4.44)$$

где ψ_1 и ψ_2 — волновые функции одномерных гармонических осцилляторов. Гамильтониан рассматриваемого колебания представляет собой сумму двух гамильтонианов одинаковых гармо-

нических осцилляторов. Энергия молекулы, совершающей колебание, выражается как

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dv \quad (4.45a)$$

$$= \int \psi^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi dv \quad (4.45б)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 dv + \int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 dv \right) \quad (4.45в)$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (4.45г)$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.45д)$$

где μ — приведенная масса атомов АВ. [Перекрестные члены в уравнении (4.45в) исчезают, так как ψ_1 и ψ_2 являются функциями разных координат.]

В других случаях дело обстоит сложнее, поскольку в колебаниях принимают участие все атомы молекулы. При этом потенциальные функции зависят от координат более чем одного атома. Поэтому уравнение для энергии не удастся представить в виде суммы одноатомных членов. Общие методы описания колебаний многоатомных молекул рассматриваются в гл. 16.

Литература

1. *Green H. S.*, Matrix Mechanics, P. Noordhoff, Ltd., Groningen, Netherlands, 1965.
2. *Lawden D. F.*, The Mathematical Principles of Quantum Mechanics, Methuen and Co., London, 1967.
3. *Troup G.*, Understanding Quantum Mechanics, Methuen and Co., London, 1968.

Задачи

4.1*. Вычислите силовые постоянные и энергии нулевых колебаний для следующих молекул:

Молекула	$\bar{\nu}_0$, см ⁻¹	Молекула	$\bar{\nu}_0$, см ⁻¹
а) H ₂	4401,21	з) O ₂	1580,19
б) ² H ₂ (дейтерий)	3115,50	и) N ₂	2358,57
в) ³ H ₂ (третий)	2546,47	к) ¹ H ¹⁹ F	4138,32
г) Li ₂	351,43	л) ¹ H ³⁵ Cl	2990,95
д) Na ₂	159,12	м) ¹ H ⁸⁰ Br	2648,98
е) K ₂	92,02	н) ¹ H ¹⁷⁷ I	2309,01
ж) F ₂	916,64		

4.2*. Проанализируйте значения силовых постоянных для четырех типов молекул а — в, г — е, ж — и и к — н, приведенные в предыдущей задаче. Какая корреляция между прочностью связи и силовой постоянной обращает на себя внимание? Существует ли соотношение между частотой (или волновым числом) колебаний и прочностью связи?

4.3*. Пользуясь распределением Больцмана, вычислите относительные заселенности колебательных уровней с $v = 0$ и $v = 1$ для молекул H_2 , N_2 , F_2 , Na_2 и K_2 .

4.4*. Пользуясь коммутационными соотношениями, найдите выражение для $\dot{P}$, если гамильтониан имеет следующие формы: а) $H = p^2/2m + 1/q$; б) $H = p^2/2m + q$.

4.5*. Вычислите энергетические уровни для кубического трехмерного гармонического осциллятора.

4.6*. Вычислите энергетические уровни для изотропного (сферически-симметричного) трехмерного гармонического осциллятора с потенциалом $V(r) = (k/2)r^2$.

4.7*. В спектроскопических экспериментах электронные переходы обычно происходят при более высоких энергиях, чем колебательные, которые в свою очередь имеют более высокие энергии, чем вращательные переходы. Реальные спектральные переходы происходят между состояниями, в которых следует различать все три типа возбуждений (электронный, колебательный и вращательный). При таких переходах может изменяться любой тип возбуждения. Поэтому общие правила отбора представляют собой комбинацию правил отбора для переходов всех трех типов. Выведите общие правила отбора для переходов в инфракрасной области спектра двухатомной молекулы.

АТОМ ВОДОРОДА

5.1. Введение

Теперь мы переходим к квантовомеханическому решению задачи об атоме водорода. Эта задача имеет точное решение, выражаемое в аналитической форме, и его можно получить как в гейзенберговском, так и в шредингеровском представлении. Здесь мы продемонстрируем шредингеровский подход. Атом водорода состоит из одного электрона и ядра. Заряд электрона равен $-e$. Для общности рассмотрения предположим, что ядро имеет заряд $+Ze$, где Z — атомный номер. Потенциальная энергия одноэлектронного атома является функцией только расстояния между ядром и электроном:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5.1)$$

Поскольку такой потенциал обладает сферической симметрией (т. е. не имеет угловой зависимости), решение задачи удобнее проводить в полярных координатах, как мы уже делали это для жесткого ротатора. Оператор Гамильтона для атома водорода можно записать в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (5.2)$$

Заметим, что в него входит приведенная масса μ электрона и ядра, а не просто масса электрона, так как при движении электрона ядро несколько смещается относительно центра масс системы. Если бы мы в гамильтониане использовали просто массу электрона, это привело бы к значению энергии, содержащему погрешность в 0,05 %.

5.2. Разделение переменных

Для решения рассматриваемой задачи следует решить уравнение Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (5.3)$$

В гл. 3 мы уже записывали оператор Лапласа в сферических полярных координатах [см. выражение (3.13)]. Подставляя его

в уравнение (5.3), после некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

где $V(r) = -Ze^2/r$. Решение задачи о жестком ротаторе было получено нами путем разделения переменных. Воспользуемся и здесь таким же подходом. Положим

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) T(\theta) F(\phi) \quad (5.5)$$

Подставляя это выражение для волновой функции в уравнение (5.4), найдем

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) TF + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) RF + \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} RT + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] RTF = 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Разделим теперь уравнение (5.6) слева и справа на RTF :

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] + \\ + \frac{1}{F} \left(\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

а затем умножим результат на $r^2 \sin^2 \theta$; это дает уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{T} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \\ + \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Соберем в одной части равенства члены, зависящие от ϕ , а в другой — все члены, не зависящие от ϕ :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \\ + \frac{\sin \theta}{T} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [E - V(r)] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Как и в случае жесткого ротатора, такое уравнение может выполняться при любых значениях всех переменных только в том случае, если каждая часть уравнения равна одной и той же постоянной. В данном случае такую постоянную удобно обозначить как m^2 . Это позволяет записать

$$\frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = -m^2 \quad (5.10)$$

Подставляя последнее равенство в уравнение (5.7), найдем

$$\frac{1}{R} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{T} \left[-\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] - \\ - \frac{m^2}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0 \quad (5.11)$$

Если умножить уравнение (5.11) на r^2 , то после некоторых преобразований получим

$$\frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \\ = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{T} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] \quad (5.12)$$

Теперь левая часть уравнения (5.12) зависит только от r и не зависит от θ , а правая часть — наоборот. Это может выполняться при любых значениях переменных лишь при условии, что обе части уравнения равны одной и той же постоянной, которую в данном случае обозначим β . Итак, исходное уравнение полностью разделилось на три независимых уравнения, каждое из которых содержит только одну переменную.

5.3. Уравнения в переменных θ и ϕ ; сферические гармоники

Запишем все три уравнения, которые нам предстоит решить:

$$\frac{d^2 F(\phi)}{d\phi^2} = -m^2 F(\phi) \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \left\{ \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{dT(\theta)}{d\theta} \right] \right\} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} T(\theta) + \beta T(\theta) = 0 \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) - \frac{\beta}{r^2} R(r) = 0 \quad (5.15)$$

С уравнениями вида (5.13) и (5.14) мы уже встречались при решении задачи о жестком ротаторе [см. уравнения (3.22) и (3.29) соответственно]. В данном случае решения этих уравнений будут различаться только тем, что мы примем

$$\beta = l(l+1) \quad (5.16)$$

тогда как в задаче о жестком ротаторе соответствующая постоянная полагалась равной $J(J+1)$; другими словами, мы просто обозначаем новыми символами m и l квантовые числа, относящиеся к угловым переменным. Квантовое число l называется *орбитальным квантовым числом* или *квантовым числом орбитального углового момента*, а квантовое число m — *магнитным квантовым числом*. Квантовым числом углового мо-

мента часто дают буквенные обозначения (s, p, d и т. д.), которые восходят к атомной спектроскопии.

Произведение угловых функций

$$T_{lm}(\theta) F_m(\phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.17)$$

и в данном случае определяет сферическую гармонику. Полную волновую функцию можно рассматривать как произведение зависящей от r (радиальной) функции $R(r)$ и сферической гармоники:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.18)$$

Со сферическими гармониками мы познакомимся подробнее при обсуждении симметрии атомных систем.

5.4. Уравнение, зависящее от переменной r ; энергия

Уравнение (5.15) представляет для нас новую проблему; его решение можно получить, снова прибегая к разложению в ряд. Однако на этот раз вместо того, чтобы проследивать подробно все выкладки, мы лишь изложим схему этой процедуры. Читатель, интересующийся подробностями, может найти их в книгах, указанных в списке литературы в конце главы.

Если подставить $l(l+1)$ вместо β и функциональную форму потенциала $V(r)$ в уравнение (5.15), получим

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \right] R = 0 \quad (5.19)$$

Чтобы не переносить множество постоянных из одного уравнения в другое и упростить вид рассматриваемого уравнения, примем

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad \lambda = \frac{\mu Ze^2}{\hbar^2 \alpha} \quad (5.20, 5.21)$$

$$\rho = 2\alpha r, \quad S(\rho) = R(r) \quad (5.22, 5.23)$$

Тогда уравнение (5.19) приобретает вид

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left[\rho^2 \frac{dS(\rho)}{d\rho} \right] + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} \right] S(\rho) = 0 \quad (5.24)$$

Переменная r , а следовательно, и ρ могут принимать любое значение от нуля до бесконечности. Посмотрим, какой вид приобретает уравнение (5.24), когда ρ становится очень большим. Прежде всего, выполнив дифференцирование, находим

$$\frac{2}{\rho} \frac{dS}{d\rho} + \frac{d^2 S}{d\rho^2} + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} \right] S = 0 \quad (5.25)$$

При достаточно больших значениях ρ все члены, имеющие ρ в знаменателе, становятся пренебрежимо малыми, и это позво-

ляет записать

$$\frac{d^2 S}{d\rho^2} \simeq \frac{1}{4} S \quad (\text{при больших } r) \quad (5.26)$$

Последнее уравнение имеет решения вида

$$S(\rho) \sim e^{\pm \rho/2} \quad (\text{при больших } r) \quad (5.27)$$

Экспонента с положительным показателем обращается в бесконечность при $\rho \rightarrow \infty$. Поскольку волновая функция должна оставаться конечной во всем пространстве, такое решение было бы неприемлемым; следовательно, приходится ограничиться только решением с отрицательным показателем экспоненты. Таким образом, асимптотическое поведение функции $S(\rho)$ при больших ρ имеет форму $e^{-\rho/2}$. Во всей области изменения значений ρ следует предположить для $S(\rho)$ форму

$$S(\rho) = P(\rho) e^{-\rho/2} \quad (5.28)$$

Следующий шаг заключается в разложении $P(\rho)$ в ряд по степеням ρ . Не будем вдаваться в подробности, укажем лишь, что это приводит к следующему рекуррентному соотношению для коэффициентов разложения (см. разд. 18d в книге [2]):

$$a_{\nu+1} = \frac{-(\lambda - l - 1 - \nu)}{2(\nu + 1)(l + 1) + \nu(\nu + 1)} a_{\nu} \quad (5.29)$$

При больших ν эти коэффициенты ведут себя как коэффициенты разложения в ряд функции e^{ρ} . При больших значениях ρ произведение

$$e^{\rho} e^{-\rho/2} = e^{\rho/2} \quad (5.30)$$

стремится к бесконечности. Следовательно, разложение в ряд, коэффициенты которого подчиняются рекуррентному соотношению (5.29), необходимо оборвать после определенного числа членов, чтобы обеспечить конечные значения волновой функции. Это осуществляется подобно тому, как было показано выше, т. е. наложением условия, чтобы числитель рекуррентного соотношения обращался в нуль при некотором значении ν . Ограничение ряда с коэффициентами (5.29) определенным ν -м членом достигается при условии, что

$$\lambda = l + 1 + \nu \quad (5.31)$$

Поскольку l и ν являются целочисленными величинами, λ тоже должно быть целочисленной величиной, которую мы обозначим как n . Выражая l через n , находим

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (5.32)$$

На величину n накладывается только то ограничение, что она должна быть положительной. Величина n называется *главным квантовым числом*.

Если учесть, что n равно λ , а последняя величина определяется формулой (5.21), то можно записать

$$n = \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 \alpha} \quad (5.33)$$

откуда

$$\alpha = \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 n} \quad (5.34)$$

Используя теперь выражение (5.20), связывающее α^2 с энергией E , получаем

$$\alpha^2 = \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{\hbar^4 n^2} = - \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (5.35)$$

Из этого уравнения нетрудно определить энергию:

$$E = - \frac{\mu Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2} \quad (5.36a)$$

$$= - \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (5.36b)$$

Уравнение (5.36b) совпадает с полученным в теории Бора (правда, в данном случае в него входит приведенная масса атома водорода, а не масса электрона). Может показаться странным, зачем понадобился более сложный вывод при получении уже известного решения, однако, как мы убедимся позже, современная квантовая теория приводит к удовлетворительному описанию многоэлектронных атомов и химической связи как на качественном, так и на количественном уровне, тогда как теория Бора не в состоянии сделать ни того, ни другого.

Полином $P(\rho)$, введенный в уравнение (5.28), называется *присоединенным полиномом Лагерра* и часто обозначается символом $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$. В этих обозначениях радиальную часть волновой функции атома водорода можно записать как

$$R_{nl}(r) = \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (5.37)$$

где член в фигурных скобках представляет собой нормировочный множитель [a_0 — радиус Бора, определенный выражением (1.27)]. Отметим, что эта функция зависит от квантовых чисел n и l , хотя соответствующая ей энергия зависит только от n . В табл. 5.1 указан вид нескольких первых радиальных функций для атома водорода. Часть из них графически изображена на рис. 5.1, где кроме самих функций $R_{nl}(r)$ приведены также функции $R'_{nl}(r)$ и $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$. Первые две из них имеют ука-

Таблица 5.1. Радиальная часть водородоподобных волновых функций^a

n	l	
1	0	$R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$R_{21}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3	1	$R_{31}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
3	2	$R_{32}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/2}$
4	0	$R_{40}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3) e^{-\rho/2}$
4	1	$R_{41}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20 - 10\rho + \rho^2) \rho e^{-\rho/2}$
4	2	$R_{42}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{5}} (6 - \rho) \rho^2 e^{-\rho/2}$
4	3	$R_{43}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/2}$

^a Обозначения: a_0 — боровский радиус, $\rho = 2\mu Ze^2 r / n\hbar^2$ [см. выражения (5.22) и (5.34)].

занный выше смысл. Третья определяет вероятность того, что электрон может быть обнаружен в сферическом слое толщиной dr с радиусом r (выражение $4\pi r^2$ определяет площадь поверхности сферы радиусом r). Функция $R_{nl}(r)$ представляет собой функцию электронной плотности, а $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$ — функцию радиального распределения, которая определяет полную вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра (т. е. в интервале от r до $r + dr$).

Рассматривая табл. 5.1 и рис. 5.1, можно прийти к двум интересным выводам. Во-первых, каждая волновая функция имеет один или несколько узлов (мест, где волновая функция принимает нулевые значения), исключение составляют лишь функции с максимальным значением l при заданном значении n .

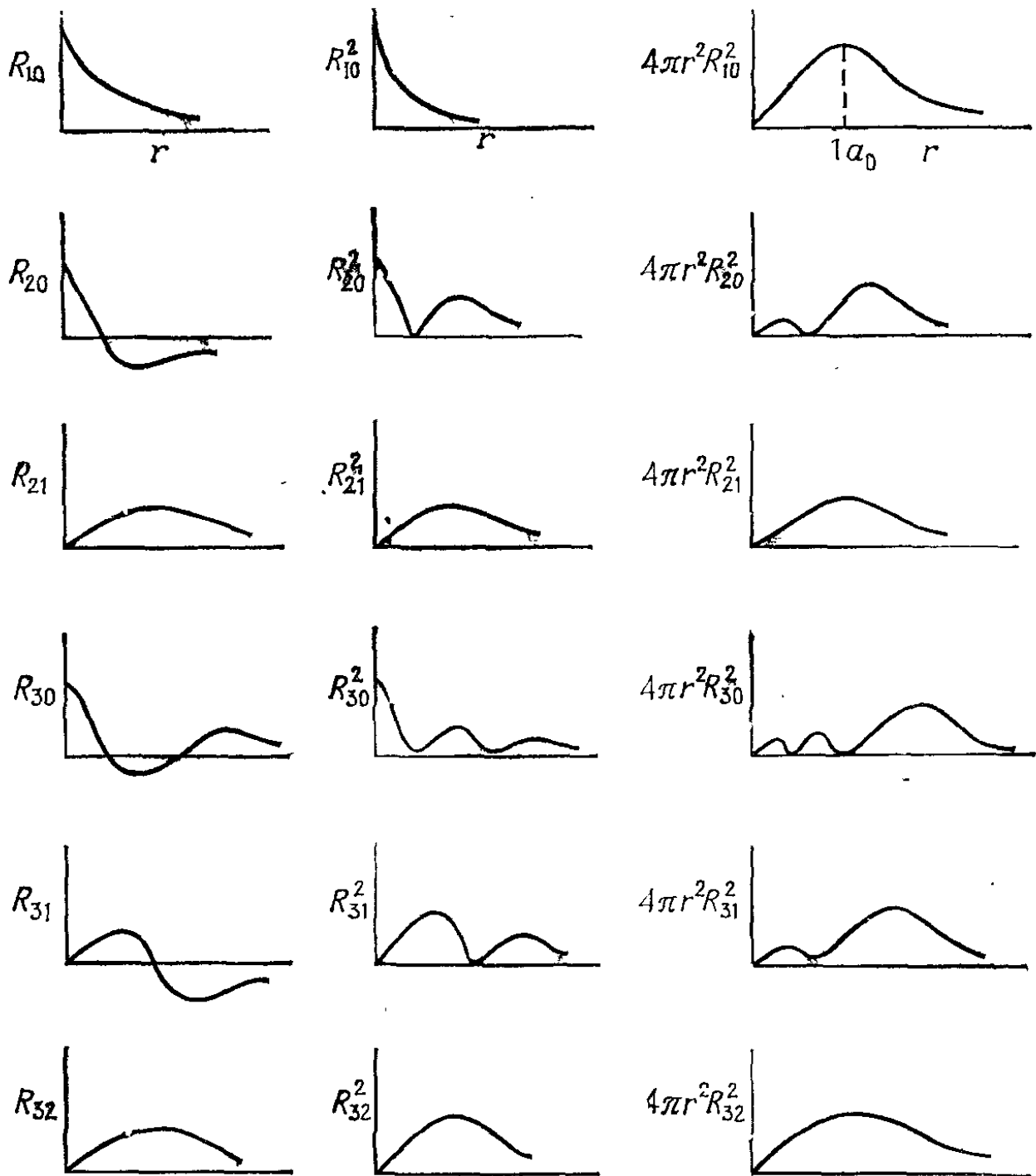


Рис. 3.1. Радиальные свойства водородоподобных волновых функций $R_{nl}(r)$, электронной плотности $R_{nl}^2(r)$ и функции радиального распределения $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$.

Этим свойством обладают также функции электронной плотности и радиального распределения. В узловых положениях вероятность обнаружения электрона равна нулю. Во-вторых, при $Z=1$ и $n=1$ максимум функции радиального распределения соответствует радиусу Бора. Другими словами, хотя в квантовой механике для описания электрона используется волновая функция и невозможно локализовать электрон на какой-либо орбите, наиболее вероятное значение r для электрона, находящегося в низшем по энергии состоянии атома водорода,

совпадает со значением радиуса соответствующей бордовской орбиты.

Узловые свойства волновой функции важны для ее качественной интерпретации. Чем больше узлов у волновой функции заданного типа, тем выше соответствующая ей энергия. Сравним, например, различные волновые функции s -типа. Та из них, которая соответствует значению n , равному 1, не имеет узлов. s -Функция с $n = 2$ имеет один узел, функция s -типа с $n = 3$ — два узла и т. д. Число узлов и энергия увеличиваются с возрастанием n . В атоме водорода всем значениям l при заданном значении n соответствуют орбитали с одинаковой энергией. Функция с $n = 2, l = 1$ не имеет узлов в своей радиальной части, но все p -функции имеют по одному узлу в своей угловой части (см. рис. 3.2). Следовательно, функции $2s$ и $2p$ характеризуются одинаковым полным числом узлов. То же самое справедливо в отношении функций с главным квантовым числом $n = 3$ и для всех остальных уровней атома водорода.

5.5. Полная волновая функция

Полная волновая функция атома водорода представляет собой произведение $R_{nl}(r)T_{lm}(\theta)F_m(\phi)$ [см. уравнение (5.18)]. Такие одноэлектронные функции принято называть *орбиталями*. (Термин «орбиталь» используется для произвольной одноэлектронной волновой функции. В случае атома водорода одноэлектронная волновая функция совпадает с полной волновой функцией системы. Однако очевидно, что это не так в случае многоэлектронных систем.) В табл. 5.1 указан вид некоторых функций $R_{nl}(r)$. Функции $T_{lm}(\theta)$ приведены в табл. 3.1, если только учесть, что мы используем теперь вместо квантовых чисел J и M квантовые числа l и m . Функция $F_m(\phi)$ представляет собой просто $e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$. Мы можем записать полные волновые функции. Например, при $n = 2$ и $l = m = 1$ имеем

$$\psi_{211}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r \sin \theta e^{-(Z/2a_0)r} e^{i\phi} \quad (5.38)$$

а при тех же значениях n и l , но при $m = -1$

$$\psi_{21\bar{1}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r \sin \theta e^{-(Z/2a_0)r} e^{-i\phi} \quad (5.39)$$

Хотя эти функции являются правильными собственными функциями, соответствующими указанным значениям квантовых чисел n, l и m , неудобство их заключается в том, что они комплексные функции, поскольку содержат мнимую часть.

Для качественного описания химической связи удобнее выражать волновые функции в действительной форме. Для этого

следует поступить так, как мы уже делали со сферическими гармониками в гл. 3, взяв линейные комбинации вырожденных функций, которые соответствуют значениям магнитного квантового числа $+m$ и $-m$. Напомним, что

$$e^{im\phi} = \cos m\phi + i \sin m\phi \quad (5.40a)$$

и

$$e^{-im\phi} = \cos m\phi - i \sin m\phi \quad (5.40b)$$

Поэтому обе комбинации

$$\psi_{211}^+ = \frac{1}{2}(\psi_{211} + \psi_{21\bar{1}}) \quad (5.41a)$$

и

$$\psi_{211}^- = \frac{i}{2}(\psi_{21\bar{1}} - \psi_{211}) \quad (5.41b)$$

являются действительными функциями. Они имеют аналитический вид

$$\psi_{211}^+ = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} re^{-(Z/2a_0)r} \sin \theta \cos \phi \quad (5.42a)$$

и

$$\psi_{211}^- = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} re^{-(Z/2a_0)r} \sin \theta \sin \phi \quad (5.42b)$$

Угловая зависимость этих функций [о которой можно судить по формуле (3.2)] показывает, что функция ψ_{211}^+ ориентирована вдоль оси x , а функция ψ_{211}^- — вдоль оси y декартовой системы координат. Однако следует заметить, что для этих функций m уже не является правильным квантовым числом (хотя $|m|$ — правильное квантовое число), поскольку каждая из них представляет собой комбинацию функций с квантовыми числами $m = +1$ и $m = -1$. В отличие от этого функция с $n = 2$, $l = 1$ и $m = 0$, имеющая вид

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} re^{-(Z/2a_0)r} \cos \theta \quad (5.43)$$

является действительной. Квантовое число m (равное нулю в данном случае) — правильное квантовое число. Эта функция ориентирована вдоль оси z декартовой системы координат. На графиках угловой зависимости волновых функций, помещаемых с целью дать наглядное представление о последних, графически изображаются действительные формы волновых функций. Но лишь функции с нулевым значением квантового числа m (ориентированные вдоль оси z , за исключением функций с нулевым значением l) действительно соответствуют квантовому числу m . Этот вопрос может показаться тривиальным, поскольку

энергия атома водорода не зависит ни от l , ни от m . Однако, как мы убедимся в разд. 8.4, энергетические уровни атома в магнитном или электрическом поле зависят от квантового числа m . Действительные формы угловой зависимости волновых функций атома водорода идентичны действительным формам угловых функций жесткого ротатора (с той лишь разницей, что квантовые числа l и m в первых из них соответствуют квантовым числам J и M во вторых), простейшие из которых указаны в табл. 3.3 и графически изображены на рис. 3.2. Вообще говоря, эти функции описывают угловые свойства в трехмерном пространстве любой изолированной частицы с угловым моментом.

В атоме водорода одинаковая угловая зависимость орбиталей повторяется для каждого значения главного квантового числа. Более того, угловые зависимости орбиталей в многоэлектронных атомах имеют такой же вид, как и у орбиталей атома водорода. Некоторые спектральные свойства атомов существенно определяются угловой зависимостью орбиталей, между которыми осуществляются переходы электронов. Например, переходы, оканчивающиеся на орбиталях с нулевым значением квантового числа l , характеризуются довольно резкими спектральными линиями. Переходы с орбиталей, соответствующих нулевому значению l , на орбитали с $l=1$ характеризуются очень большой интенсивностью и в сущности являются главными линиями, наблюдаемыми в спектре атомов водорода и некоторых других атомов. Эти обстоятельства привели к возникновению номенклатуры, согласно которой орбитали с нулевым значением l получили символическое обозначение s (от англ. «sharp» — резкий), орбитали с $l=1$ называются p -орбиталями (от «principal» — главный), орбитали с $l=2$ — d -орбиталями (от «diffuse» — диффузный), а орбитали с $l=3$ — f -орбиталями (от «fine» — тонкий). Орбитали с более высокими значениями квантового числа углового момента обозначаются последовательно латинскими буквами g , h , i и т. д. При использовании такой номенклатуры главное квантовое число указывают при помощи цифры. Так, в основном состоянии атома водорода электрон находится на $1s$ -орбитали.

Энергетические уровни и волновые функции атома водорода, полученные нами, применимы также для описания любой центросимметричной одноэлектронной системы, как, например, одноэлектронные ионы He^+ , Li^{2+} и т. д., а также для описания позитрония (система, состоящая из позитрона и электрона); однако в этих случаях следует вводить в соответствующие формулы правильные значения заряда и приведенной массы. Эти формулы могут также служить отправным пунктом для обсуждения многоэлектронных атомов.

Литература

1. Karplus M., Porter R. N., Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
2. Pauling L., Wilson E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.
3. Pilar F. L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
4. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.

Задачи

- 5.1*. Определите значение r , соответствующее максимуму вероятности для электронной плотности у следующих орбиталей атома водорода, как функцию атомного номера Z (не забудьте о сферическом элементе объема $4\pi r^2$): а) $1s$; б) $2s$; в) $2p_0$; г) $2p_{\pm 1}$; д) $3d_0$; е) $3d_{\pm 1}$; ж) $3d_{\pm 2}$.
- 5.2. Какое соотношение между наиболее вероятным значением r и m , при заданных значениях n и l , обращает на себя внимание?
- 5.3. Постройте контурные карты электронной плотности для следующих орбиталей атома водорода в плоскостях xz , xy и yz :

Орбиталь				Орбиталь			
	n	l	m		n	l	m
а)	2	1	0	в)	3	2	0
б)	3	1	0	г)	4	3	0

5.4*. Первый потенциал ионизации He равен 0,90355 ат. ед. Допустим, что атом He описывается моделью, в которой два совершенно независимых электрона находятся на водородоподобной $1s$ -орбитали (с энергией $E = -\zeta^2/2$).

а) Вычислите эффективное значение ζ по указанию потенциалу ионизации.

б) Вычислите полную энергию атома He, пользуясь этим эффективным значением ζ .

в) Определите значение r , соответствующее максимуму электронной плотности атома He, согласно предложенной модели.

5.5*. Пользуясь теорией групп, определите правило отбора для Δl , применимое к спектру поглощения атома водорода.

5.6*. При решении некоторых квантовомеханических задач в представлении Шредингера используются разложения функций в степенные ряды (так поступают в задачах об атоме водорода, о гармоническом осцилляторе, о жестком ротаторе). Укажите, как проявляется в этих случаях условие квантования.

5.7. Вычислите энергию основного состояния иона U^{91+} (атом урана, у которого остался только один электрон). Квантовомеханические системы удовлетворяют теореме вириала, согласно которой $E = -T = V/2$. Какова кинетическая энергия электрона на $1s$ -орбитали иона U^{91+} ? Какова среднеквадратичная скорость этого электрона? Для частиц, скорость которых мала по сравнению со скоростью света, можно пренебречь релятивистскими эффектами. Должны ли учитываться релятивистские эффекты для электрона на $1s$ -орбитали атома урана?

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

6.1. Введение

Водородоподобная система (атом водорода или любой одно-электронный ион) является единственной химической системой, для которой известно точное аналитическое квантовомеханическое решение. Проблемы, связанные с многоэлектронными атомами и молекулами, приходится решать другими методами. Наиболее очевидный из них заключается в прямом решении уравнения Шредингера численными способами. Многие исследователи посвятили массу времени и усилий для развития этого подхода. Однако проблема оказывается очень сложной. Хотя с помощью электронно-вычислительных машин удалось получить результаты для сравнительно простых систем, в большинстве работ, посвященных системам, которые представляют интерес для химии, используются приближенные методы. Наиболее распространенные методы, используемые в квантовой химии, основаны на применении либо *вариационного принципа*, либо *теории возмущений*.

В подходе, основанном на применении *вариационного принципа*, используется приближенная волновая функция, содержащая некоторые параметры, которые можно произвольно варьировать. Энергию представляют в виде функции этих параметров. Затем параметры варьируют, используя методику вариационного исчисления, так чтобы при этом минимизировать энергию. Можно показать, что энергия, определенная при помощи точного гамильтониана и произвольной волновой функции, всегда больше или равна истинной энергии, соответствующей этому гамильтониану. Следовательно, процедура минимизации приводит к наилучшей оценке энергии, которую можно получить с выбранной формой пробной функции. Если удастся найти новую пробную функцию, которая дает более низкое значение энергии, то последнее оказывается более точным приближением к истинной энергии для данного гамильтониана. В принципе, а часто и на практике в роли гамильтониана может выступать точный гамильтониан системы, хотя вместо него часто используется какой-нибудь приближенный гамильтониан. При использовании приближенного гамильтониана истинная энергия не обязательно должна служить нижней границей для оценки энергии при помощи этого гамильтониана.

Теория возмущений исходит из приближенного гамильтониана системы, который позволяет получить для нее точные решения. Решение задачи для истинного гамильтониана отыскивается в виде линейной комбинации точных решений, полученных для приближенного гамильтониана. При таком подходе разность между истинным и модельным гамильтонианами рассматривается как *возмущение* системы. Это позволяет выразить энергию и искомые волновые функции через интегралы, в которые входят оператор возмущений и невозмущенные волновые функции.

В данной главе будут рассмотрены как вариационный принцип, так и теория возмущений. Большая часть приложений, обсуждаемых в последующих главах, использует один из этих подходов.

6.2. Вариационный принцип

Если задано уравнение Шредингера, описывающее некоторую систему,

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (6.11)$$

где i — индекс, нумерующий состояния системы, то существует полный набор собственных значений энергии (называемый *спектром собственных значений*) и соответствующий набор собственных функций. Возможно, что мы не в состоянии не только вычислить эти решения, но даже подсчитать их число. (Например, для атома водорода существует бесконечно большое число связанных состояний, поскольку $1 \leq n \leq \infty$, а кроме того, существует еще континуум несвязанных состояний.) Однако, если уравнение Шредингера имеет реальный физический смысл, эти решения должны существовать.

Функции ψ_i , которые являются решениями уравнения (6.1), линейно-независимы. Это означает, что

$$\int \psi_i^* \psi_j dv = \delta_{ij} \quad (6.2)$$

где i и j указывают состояния, интегрирование проводится по всему пространству, а δ_{ij} представляет собой *дельта-функцию Кронекера*, равную единице при совпадении индексов i и j и нулю при несовпадающих значениях этих индексов. Рассматриваемые функции образуют полный *ортонормированный* (ортogonalный и нормированный) базисный набор, или полное ортонормированное функциональное пространство. (Полное функциональное пространство называется *гильбертовым пространством*.) Всякую другую произвольную функцию, скажем u , в этом же пространстве можно сконструировать в виде линейной

комбинации его базисного набора:

$$u = \sum_i a_i \psi_i \quad (6.3)$$

Условие нормированности функции u требует, чтобы

$$\sum_i a_i^* a_i = 1 \quad (6.4)$$

Вычислим теперь *ожидаемое значение* нашего гамильтониана (обозначим его $\langle H \rangle$), соответствующее функции u :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int u^* \hat{H} u dv = \sum_i \sum_j \int a_i^* \psi_i^* \hat{H} a_j \psi_j dv = \\ &= \sum_i \sum_j a_i^* a_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j dv \end{aligned} \quad (6.5)$$

Если учесть, что, согласно уравнению Шредингера (6.1), $\hat{H} \psi_j$ равно $E_j \psi_j$, то получим

$$\langle H \rangle = \sum_i \sum_j a_i^* a_j E_j \int \psi_i^* \psi_j dv = \sum_i \sum_j a_i^* a_j E_j \delta_{ij} = \sum_i a_i^* a_i E_i \quad (6.6)$$

Вычтем теперь из обеих частей равенства (6.6) низшее значение энергии (энергию основного состояния) E_0 . Это дает

$$\langle H \rangle - E_0 = \sum_i a_i^* a_i (E_i - E_0) \quad (6.7)$$

Каждое произведение $a_i^* a_i$ неотрицательно, и то же самое можно сказать о разностях $E_i - E_0$. Следовательно,

$$\langle H \rangle - E_0 \geq 0 \quad (6.8)$$

Этот очень важный результат указывает, что ожидаемое значение заданного гамильтониана, полученное с любой нормированной функцией $\int u^* \hat{H} u dv$, всегда превышает истинную энергию основного состояния системы. (Если функция u не нормирована, то ожидаемое значение нужно разделить на нормировочный множитель, равный $\int u^* u dv$) Такой результат открывает способ нахождения приближенных волновых функций. Если сконструировать приближенную волновую функцию, включающую некоторые вариационные параметры, скажем λ_k , то тогда набор вариационных уравнений

$$\frac{\partial \langle H(\lambda_k) \rangle}{\partial \lambda_k} = 0 \quad (6.9)$$

в сочетании с требованием, чтобы эти функции оставались нормированными, позволяет получить наилучшие значения энергии, возможные при использовании взятой системы параметров. Ожидаемое значение $\langle H \rangle$, соответствующее оптимальному вы-

бору значений параметров, дает низшую энергию, которую можно получить с выбранным типом пробной волновой функции. Следует еще указать, что, согласно соотношению (6.8), это значение энергии превышает истинную энергию основного состояния системы и равно ей, если u совпадает с истинной волновой функцией. Следовательно, пытаясь получить более низкое значение энергии, можно только улучшать пробную волновую функцию основного состояния системы (если судить об этой функции по энергии). Получив вариационную волновую функцию, можно использовать ее для вычисления не только энергии, но и других свойств системы, находя ожидаемые значения операторов, соответствующих этим свойствам.

Вариационный принцип, возможно, представляет собой самое полезное приближение в вычислительной квантовой химии. Однако этому подходу присуще одно серьезное ограничение. В общем случае он позволяет определить только низшее энергетическое состояние рассматриваемой системы при ее заданных спиновом моменте и симметрии. Кроме того, волновая функция, оптимальная для энергии, не обязательно является оптимальной в отношении других свойств.

6.3. Применение вариационного метода к атому гелия

Проиллюстрируем вариационный принцип применительно к рассмотрению основного состояния атома гелия. Во избежание переноса из одного уравнения в другое большого числа постоянных, как это пришлось делать при решении задачи об атоме водорода, введем новую систему единиц для квантовохимических расчетов. В этой системе в качестве единицы массы используется масса покоя электрона m_e , в качестве единицы заряда — заряд электрона e , в качестве единицы длины — радиус Бора a_0 , а в качестве единицы углового момента — постоянная Планка $\hbar$, деленная на 2π и обозначаемая как $\hbar$. При использовании этих единиц, называемых атомными, единицей энергии является атомная единица энергии — хартри — потенциальная энергия основного состояния атома водорода ($4,3598 \cdot 10^{-18}$ Дж, или 27,211652 эВ). В указанной системе единиц квантовомеханический оператор кинетической энергии электрона записывается как $-\nabla^2/2$, а оператор притяжения электрона к ядру имеет вид $-Z/r$. (Отметим, что эти единицы предполагают использование в операторе кинетической энергии массы электрона, а не приведенной массы электрона и ядра. При проведении высокоточных расчетов необходимо вводить поправку, учитывающую это обстоятельство.)

Гамильтониан атома гелия включает кинетическую энергию каждого из двух электронов, $-\nabla_i^2/2$, потенциал притяжения

каждого электрона к ядру, $-Z/r_i$, а также потенциал межэлектронного отталкивания, $1/r_{12}$:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (6.10)$$

Если бы не наличие члена межэлектронного отталкивания, то можно было бы разделить переменные для двух электронов и получить аналитическое решение задачи. В этом случае гамильтониан представлял бы собой сумму гамильтонианов двух водородоподобных атомов, а волновая функция — произведение двух водородоподобных волновых функций. Это соображение наталкивает на мысль, что в качестве пробной функции можно попытаться использовать произведение двух водородоподобных функций, включив в нее дополнительно некоторые вариационные параметры. Построение многочастичной волновой функции в виде произведения одночастичных волновых функций эквивалентно использованию *приближения независимых частиц* для волновой функции. Волновая функция приближения независимых частиц для атома гелия имеет вид

$$\psi(1, 2) = \chi(1)\chi(2) \quad (6.11)$$

где числа в скобках указывают, движение какого электрона описывается соответствующей функцией. Однако гамильтониан, который будет использоваться для решения задачи, представляет собой точный гамильтониан (6.10) рассматриваемой системы (точный в отношении тех эффектов, которые мы принимаем во внимание; следует отметить, что этот гамильтониан не учитывает релятивистский и другие малозначительные эффекты).

Поскольку мы интересуемся основным состоянием атома гелия, выберем в качестве пробных функций водородоподобные $1s$ -орбитали. Для введения вариационного параметра заменим заряд ядра в этих функциях эффективным зарядом ядра ζ , который и возьмет на себя роль вариационного параметра. Используя выражение (3.26) для функции $F_0(\phi)$, табл. 3.1 для определения вида функции $T_{00}(\theta)$ и табл. 5.1 для определения функции $P_{10}(r)$, пробную одночастичную функцию (в атомных единицах) можно записать как

$$\chi_{1s}(i) = \left(\frac{\zeta_i^2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta_i r_i} \quad (6.12)$$

Функция (6.12) представляет собой собственную функцию водородоподобного гамильтониана с зарядом ζ_i ядра (частично экранированного). Соответствующее ей собственное значение энергии равно $-\zeta_i^2/2$. Рассматривая основное состояние атома гелия, будем предполагать, что оба его электрона описываются

одинаковыми орбиталями 1s-типа. Следовательно, оба эффективных заряда ξ_i должны быть одинаковыми, и это позволяет опустить индекс при эффективном заряде. Чтобы избавить себя от части вычислений при нахождении ожидаемого значения гамильтониана, воспользуемся тем обстоятельством, что выбранная нами пробная функция имеет вид водородоподобной функции. Если прибавить и вычесть ξ/r_1 и ξ/r_2 в гамильтониане (6.10), то его можно записать следующим образом:

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{\xi}{r_1} \right] + \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{\xi}{r_2} \right] + (\xi - 2) \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \frac{1}{r_{12}} \quad (6.13)$$

(где вместо Z подставлено его значение 2). Два первых члена в квадратных скобках являются водородоподобными гамильтонианами, которые имеют собственную функцию (6.12), соответствующую собственному значению $-\xi^2/2$. Это обстоятельство избавляет нас от необходимости вычислять интеграл, который включает оператор кинетической энергии, не изменяя функционального вида остальных операторов.

Теперь следует найти ожидаемое значение гамильтониана с используемой пробной функцией. Пробная функция имеет вид (6.11), где в качестве функций χ применяются функции (6.12). Запишем ее сокращенно как

$$\psi(1, 2) = 1s(1) 1s(2) \quad (6.14)$$

Используя собственные значения водородоподобной функции, найдем ожидаемое значение гамильтониана (интегрирование проводится по пространству координат как электрона 1, так и электрона 2):

$$\begin{aligned} \iint 1s^*(1) 1s^*(2) \hat{H} 1s(1) 1s(2) dv_1 dv_2 = \\ = 2 \left[-\frac{\xi^2}{2} \right] \int 1s^*(1) 1s(1) dv_1 \int 1s^*(2) 1s(2) dv_2 + \\ + (\xi - 2) \left[\int 1s^*(1) \frac{1}{r_1} 1s(1) dv_1 \int 1s^*(2) 1s(2) dv_2 + \right. \\ \left. + \int 1s^*(2) \frac{1}{r_2} 1s(2) dv_2 \int 1s^*(1) 1s(1) dv_1 \right] + \\ + \iint 1s^*(1) 1s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1) 1s(2) dv_1 dv_2 \quad (6.15) \end{aligned}$$

Отметим, что все постоянные можно вынести из-под знака интегралов и что в отсутствие оператора, действующего на оба электрона, двухэлектронные интегралы поддаются разделению на одноэлектронные. Кроме того, интегралы, в которые входят только функции без операторов, представляют собой интегралы нормировки для соответствующих функций и, следовательно,

должны быть равны единице. Наконец, члены, содержащие операторы $1/r_i$, имеют идентичную форму, различаясь только индексом, а значит, соответствующие интегралы должны быть равны. Учитывая все сказанное, можно записать ожидаемое значение гамильтониана таким образом:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & -\zeta^2 + 2(\zeta - 2) \int 1s^*(1) \frac{1}{r_1} 1s(1) dv_1 + \\ & + \iint 1s^*(1) 1s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1) 1s(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (6.16)$$

Выбранные нами пробные функции имеют сферическую симметрию. Интегрируя сферический элемент объема $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

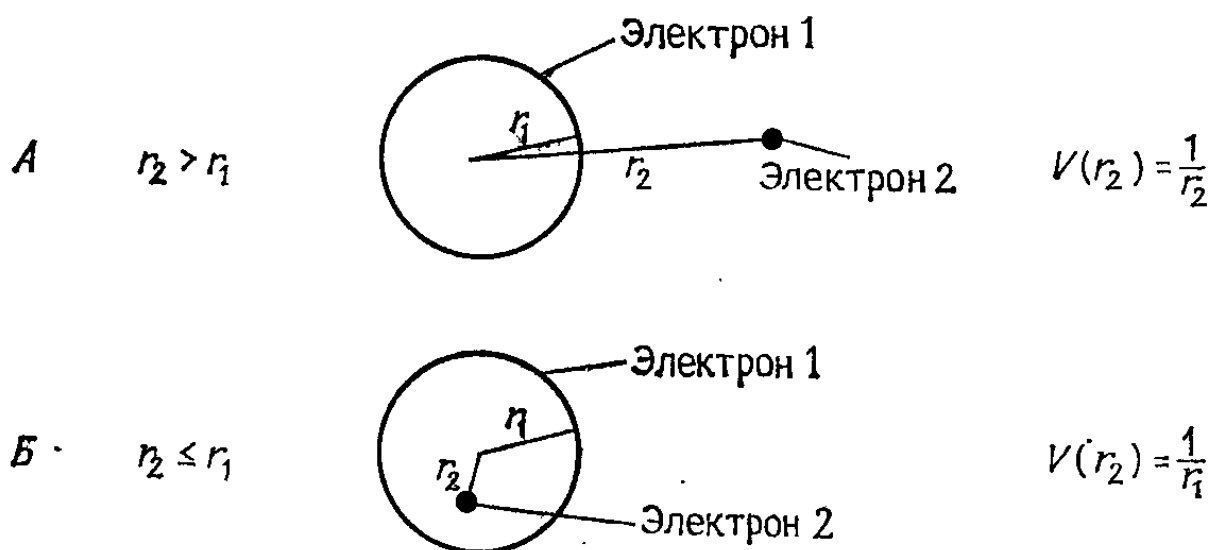


Рис. 6.1. Взаимодействие между электроном 2 и электроном 1, находящимися на фиксированном расстоянии r_1 друг от друга.

А — электрон 2 находится за пределами сферического распределения заряда электрона 1; Б — электрон 2 находится внутри сферического распределения заряда электрона 1.

по угловым переменным, получим

$$dv_i = 4\pi r_i^2 dr_i \quad (6.17)$$

Первый интеграл в равенстве (6.16) легко поддается вычислению:

$$\begin{aligned} \int 1s^*(1) \frac{1}{r_1} 1s(1) dv_1 &= \frac{\zeta^3}{\pi} 4\pi \int_0^\infty e^{-\zeta r_1} \frac{1}{r_1} e^{-\zeta r_1} r_1^2 dr_1 = \\ &= 4\zeta^3 \int_0^\infty r_1 e^{-2\zeta r_1} dr_1 = \frac{4\zeta^3}{4\zeta^2} = \zeta \end{aligned} \quad (6.18)$$

Вычисление второго интеграла сопряжено с несколько большими трудностями, однако его можно рассчитать прямым способом. Проведем сначала интегрирование по координатам электрона 2, а затем по координатам электрона 1. Если предположить, что значение r для электрона 1 фиксировано и равно r_1 , то это эквивалентно тому, что заряд данного электрона равномерно рас-

пределен в сферическом элементе объема радиусом r_1 , т. е. создает заряженную сферу радиусом r_1 . Классическое выражение для потенциала взаимодействия точечного заряда (в данном случае электрон 2) с заряженной сферой (электрон 1) хорошо известно. Когда точечный заряд находится вне сферы, потенциал их взаимодействия не изменится, если заряд сферы локализовать в ее центре. Когда точечный заряд находится в пределах сферы, потенциал их взаимодействия принимает постоянное значение, которое он имеет, если заряд расположен на поверхности сферы.

Поэтому удобно разбить интегрирование по r_2 на две области: $0 \leq r_2 \leq r_1$ и $r_1 < r_2 < \infty$ (рис. 6.1). Это приводит к двум интегралам:

$$\int_{r_1}^{\infty} 1s^*(2) \frac{1}{r_2} 1s(2) r_2^2 dr_2 = 4\zeta^3 \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 \quad (6.19)$$

$$\text{и} \quad \int_0^{r_1} 1s^*(2) \frac{1}{r_1} 1s(2) r_2^2 dr_2 = \frac{4\zeta^3}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 \quad (6.20)$$

или

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} 1s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(2) dv_2 = \\ = 4\zeta^3 \left[\int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 + \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 \right] \end{aligned} \quad (6.21)$$

Интегрируя теперь по r_1 , получим

$$\begin{aligned} \iint 1s^*(1) 1s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1) 1s(2) dv_1 dv_2 = 16\zeta^6 \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-2\zeta r_1} \left[\int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 \right] dr_1 \end{aligned} \quad (6.22)$$

Вычисление интегралов по r_2 в квадратных скобках дает

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 = \frac{e^{-2\zeta r_1}}{4\zeta^2} (-2\zeta r_1 - 1) \Big|_{r_1}^{\infty} = \\ = \frac{e^{-2\zeta r_1}}{2\zeta} r_1 + \frac{e^{-2\zeta r_1}}{4\zeta^2} \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 = -r_2^2 \frac{e^{-2\zeta r_2}}{2\zeta} \Big|_0^{r_1} + \frac{1}{\zeta} \int_0^{r_1} r_2 e^{-2\zeta r_2} dr_2 = \\ = -r_2^2 \frac{e^{-2\zeta r_2}}{2\zeta} \Big|_0^{r_1} + \frac{1}{\zeta} \left[\frac{e^{-2\zeta r_2}}{4\zeta^2} (-2\zeta r_2 - 1) \right] \Big|_0^{r_1} = \\ = -r_1^2 \frac{e^{-2\zeta r_1}}{2\zeta} - \frac{e^{-2\zeta r_1}}{2\zeta^2} - \frac{e^{-2\zeta r_1}}{4\zeta^3} + \frac{1}{4\zeta^3} \end{aligned} \quad (6.24)$$

Разделим уравнение (6.24) на r_1 и, скомбинировав его с уравнением (6.23), получим вместо (6.22)

$$\begin{aligned} \iint 1s^*(1) 1s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1) 1s(2) dv_1 dv_2 &= \frac{16\zeta^6}{4\zeta^3} \int_0^\infty r_1 e^{-2\zeta r_1} \times \\ &\times [1 - e^{-2\zeta r_1} (2\zeta r_1 + 1)] dr_1 = 4\zeta^3 \left(\int_0^\infty r_1 e^{-2\zeta r_1} dr_1 - 2\zeta \int_0^\infty r_1^2 e^{-4\zeta r_1} dr_1 - \right. \\ &\left. - \int_0^\infty r_1 e^{-4\zeta r_1} dr_1 \right) = 4\zeta^3 \left(\frac{1}{4\zeta^2} - \frac{2\zeta}{64\zeta^3} - \frac{1}{16\zeta^2} \right) = \frac{5}{8}\zeta \quad (6.25) \end{aligned}$$

Подставляя результаты (6.18) и (6.25) в уравнение (6.16), мы найдем приближенное значение энергии $E(\zeta)$ в виде функции параметра ζ :

$$E(\zeta) = \langle H \rangle = -\zeta^2 + 2(\zeta - 2)\zeta + \frac{5}{8}\zeta = \zeta^2 - \frac{27}{8}\zeta \quad (6.26)$$

Вычислим теперь производную от $E(\zeta)$ по ζ и приравняем результат к нулю с целью минимизации; это дает

$$\frac{dE(\zeta)}{d\zeta} = 2\zeta - \frac{27}{8} = 0 \quad \text{или} \quad \zeta = \frac{27}{16} = 1,6875 \quad (6.27, 6.28)$$

Вариационная энергия равна

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{27}{16}\right)^2 - \left(\frac{27}{8}\right)\left(\frac{27}{16}\right) = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2,84766 \text{ хартри} = \\ &= -77,48943 \text{ эВ} \quad (6.29) \end{aligned}$$

(Заметим, что полученное значение энергии удовлетворяет теореме вириала, т. е. соотношению (1.17), поскольку $E = -T = = V/2$.) Экспериментальное значение электронной энергии основного состояния атома гелия равно $-79,02$ эВ. Абсолютная погрешность вариационной оценки энергии составляет всего $\approx 1,9\%$. Однако в единицах, принятых в химии, эта погрешность достаточно велика, так как она превышает 35 ккал/моль. Более точные результаты могут быть получены при использовании пробной функции с большим числом вариационных параметров. Между тем даже наилучшая волновая функция в приближении независимых частиц дает значение энергии, превышающее экспериментальное на 26 ккал/моль. Эта погрешность в энергии, называемая *корреляционной энергией*, возникает вследствие того, что используемый тип пробной волновой функции не позволяет учесть корреляцию движений электронов. Чтобы вариационным методом получить точное значение энергии, необходимо использовать пробную волновую функцию, каким-то образом включающую зависимость от r_{12} . (Наши замечания относительно ограниченности квантовохимических результатов следует рассматривать только как предостережения про-

тив их идеализации, но вовсе не как признание их непригодности.)

Необходимо обратить внимание еще на одно обстоятельство, касающееся двухэлектронного интеграла при решении задачи об атоме гелия. Если подставить в формулу (6.22) только равенство (6.23) (соответствующее расположению электронов, которое изображено на рис. 6.1, А) либо только равенство (6.24) (соответствующее расположению электронов на рис. 6.1, Б) и провести интегрирование по r_1 , то при этом получится прежнее значение $5\zeta/16$. Изменив способ вычисления интеграла межэлектронного взаимодействия, можно рассматривать электрон 1 в качестве внутреннего электрона, а электрон 2 в качестве внешнего и вычислить энергию отталкивания между ними. Затем можно поменять электроны местами и повторить вычисления; результат окажется прежним. Полная энергия отталкивания должна представлять собой сумму этих двух вкладов. Поскольку номера электронов лишены физического смысла, указанная процедура (известная под названием преобразования Эвальда) должна приводить к такому же результату, как и при использованном выше сохранении постоянной нумерации электронов.

6.4. Теория возмущений

В теории возмущений решение задачи основывается на использовании приближенного гамильтониана системы, для которого может быть получено точное решение уравнения Шредингера. Предположим, что

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (6.30)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан исследуемой системы, $\hat{H}^0$ — приближенный гамильтониан, для которого можно найти точное решение, а $\hat{H}'$ — возмущение. Например, в случае атома гелия $\hat{H}^0$ можно выбрать в виде суммы двух водородоподобных гамильтонианов, а роль возмущения $\hat{H}'$ играет член $1/r_{12}$.

Выразим $\hat{H}'$ через произвольный параметр λ и некоторый другой оператор $\hat{V}$:

$$\hat{H}' = \lambda \hat{V} \quad (6.31)$$

считая, что $\lambda < 1$. Тогда волновую функцию и энергию произвольного состояния N системы можно разложить по степеням λ :

$$\psi_N = \psi_N^0 + \lambda \psi_N' + \lambda^2 \psi_N'' + \dots \quad (6.32)$$

$$E_N = E_N^0 + \lambda E_N' + \lambda^2 E_N'' + \dots \quad (6.33)$$

где величины с нулевыми индексами отвечают решениям в приближении нулевого порядка (полученном с гамильтонианом $\hat{H}^0$), а штрихованные величины отвечают поправкам последовательно повышающихся порядков к соответствующим величинам. (Если $\lambda < 1$, то указанные ряды должны сходиться.) Используя разложение (6.30) — (6.33), уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_N &= E_N\psi_N \\ (\hat{H}^0 + \lambda\hat{V})(\psi_N^0 + \lambda\psi_N' + \lambda^2\psi_N'' + \dots) &= \\ &= (E_N^0 + \lambda E_N' + \lambda^2 E_N'' + \dots)(\psi_N^0 + \lambda\psi_N' + \lambda^2\psi_N'' + \dots) \end{aligned} \quad (6.34)$$

Раскрывая входящие сюда члены и собирая вместе члены с одинаковыми степенями параметра λ , получим

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0\psi_N^0 - E_N^0\psi_N^0) + (\hat{H}^0\psi_N' + \hat{V}\psi_N^0 - E_N^0\psi_N' - E_N'\psi_N^0)\lambda + \\ + (\hat{H}^0\psi_N'' + \hat{V}\psi_N' - E_N^0\psi_N'' - E_N'\psi_N' - E_N''\psi_N^0)\lambda^2 + \dots = 0 \end{aligned} \quad (6.35)$$

Поскольку λ — произвольный параметр, левая часть уравнения (6.35) может обращаться в нуль при необходимом и достаточном условии, что коэффициент при каждой степени λ равен нулю. Это требование дает для члена нулевого порядка

$$\hat{H}_N^0\psi_N^0 = E_N^0\psi_N^0 \quad (6.36)$$

другими словами, получаем уравнение Шредингера с приближенным гамильтонианом, для которого известно точное решение. Для члена первого порядка по λ имеем

$$\hat{H}_N^0\psi_N' + \hat{V}\psi_N^0 = E_N^0\psi_N' + E_N'\psi_N^0 \quad (6.37)$$

Это уравнение приводит к *приближению первого порядка теории возмущений*. Для члена второго порядка по λ находим

$$\hat{H}_N^0\psi_N'' + \hat{V}\psi_N' = E_N^0\psi_N'' + E_N'\psi_N' + E_N''\psi_N^0 \quad (6.38)$$

что приводит к *приближению второго порядка теории возмущений*. Указанный подход может быть в принципе продолжен до любого порядка, однако на практике часто вполне достаточно ограничиться приближением второго порядка.

Введем теперь новое сокращенное обозначение для интегрирования, называемое *дираковским обозначением*. Это обозначение первоначально было принято для векторной записи, но впоследствии было обобщено на интегралы. Обозначение $\langle\psi_i|\hat{O}|\psi_j\rangle$ имеет тот же смысл, что и $\int\psi_i^*\hat{O}\psi_j dv$, где интегрирование осуществляется по всему пространству.

Умножим теперь уравнение первого порядка (6.37) на функцию ψ_N^{0*} и проинтегрируем результат по всему пространству. Используя дираковское обозначение, можно записать

$$\langle \psi_N^0 | \hat{H}^0 | \psi_N' \rangle + \langle \psi_N^0 | \hat{V} | \psi_N^0 \rangle = E_N^0 \langle \psi_N^0 | \psi_N' \rangle + E_N' \langle \psi_N^0 | \psi_N^0 \rangle \quad (6.39)$$

Оператор Гамильтона обладает эрмитовыми свойствами. Это означает, что

$$\langle \psi_N^0 | \hat{H}^0 | \psi_N' \rangle = \langle \psi_N' | \hat{H}^0 | \psi_N^0 \rangle = E_N^0 \langle \psi_N' | \psi_N^0 \rangle = E_N^0 \langle \psi_N^0 | \psi_N' \rangle \quad (6.40)$$

Если учесть также, что при нормированности волновых функций нулевого приближения последний интеграл в уравнении (6.39) оказывается равным единице, то получим

$$E_N' = \langle \psi_N^0 | \hat{V} | \psi_N^0 \rangle \text{ или } \lambda E_N' = \langle \psi_N^0 | \hat{H}' | \psi_N^0 \rangle \quad (6.41, 6.42)$$

Таким образом, поправка первого порядка к энергии представляет собой просто ожидаемое значение оператора возмущения, вычисленное с волновой функцией нулевого приближения. В приближении первого порядка теории возмущений энергия равна

$$E_N \simeq E_N^0 + \langle \psi_N^0 | \hat{H}' | \psi_N^0 \rangle \quad (6.43)$$

Чтобы получить поправку первого порядка к волновой функции, представим ψ_N' в виде линейной комбинации волновых функций нулевого порядка (невозмущенных волновых функций):

$$\psi_N' = \sum_K c_{KN} \psi_K^0 \quad (6.44)$$

Уравнение (6.37) можно преобразовать к виду

$$(\hat{H}^0 - E_N^0) \psi_N' = (E_N' - \hat{V}) \psi_N^0 \quad (6.45)$$

Подставляя сюда соотношение (6.44), находим

$$\sum_K c_{KN} (\hat{H}^0 - E_N^0) \psi_K^0 = (E_N' - \hat{V}) \psi_N^0 \quad (6.46)$$

Если теперь умножить последнее равенство на ψ_M^0 , где M означает конкретную собственную функцию, и проинтегрировать результат, то получим

$$\sum_K c_{KN} \langle \psi_M^0 | \hat{H}^0 - E_N^0 | \psi_K^0 \rangle = \langle \psi_M^0 | E_N' - \hat{V} | \psi_N^0 \rangle \quad (6.47)$$

Из-за ортогональности функций все члены суммы, за исключением того, в котором $K = M$, должны исчезнуть. Результат действия оператора $\hat{H}^0$ на функцию ψ_M^0 сводится к умножению функции ψ_M^0 на величину E_M^0 . Член с E_N' в правой части равенства исчезает, поскольку E_N' — скалярная величина, а функ-

ции, входящие в интеграл, ортогональны. Остающиеся члены равенства придают ему вид

$$c_{MN}(E_M^0 - E_N^0) = -\langle \psi_M^0 | \hat{V} | \psi_N^0 \rangle \quad (6.48)$$

откуда

$$c_{MN} = \frac{\langle \psi_M^0 | \hat{V} | \psi_N^0 \rangle}{E_N^0 - E_M^0} \quad (6.49)$$

Следовательно,

$$\psi'_N = \sum_{M \neq N} \frac{\langle \psi_M^0 | \hat{V} | \psi_N^0 \rangle}{E_N^0 - E_M^0} \psi_M^0 \quad (6.50)$$

а поскольку поправка первого порядка к волновой функции равна $\lambda \psi'_N$, саму волновую функцию в приближении первого порядка теории возмущений можно записать так:

$$\psi_N \simeq \psi_N^0 + \sum_{M \neq N} \frac{H'_{MN}}{E_N^0 - E_M^0} \psi_M^0 \quad (6.51)$$

где вместо $\langle \psi_M^0 | \hat{H}' | \psi_N^0 \rangle$ использовано сокращенное обозначение H'_{MN} .

Рассмотрим снова уравнение приближения второго порядка. Если умножить уравнение (6.38) на ψ_N^{0*} и затем проинтегрировать результат, то получим

$$\begin{aligned} \langle \psi_N^0 | \hat{H} | \psi_N'' \rangle + \langle \psi_N^0 | \hat{V} | \psi'_N \rangle &= E_N^0 \langle \psi_N^0 | \psi_N'' \rangle + \\ &+ E'_N \langle \psi_N^0 | \psi'_N \rangle + E''_N \langle \psi_N^0 | \psi_N^0 \rangle \end{aligned} \quad (6.52)$$

По тем же соображениям, которые были изложены при обсуждении уравнения (6.40), первые члены в левой и правой частях уравнения (6.52) совпадают. Второй член в правой части исчезает, если учесть, что разложение (6.50) для ψ'_N не содержит ψ_N^0 . Интеграл в последнем члене равен единице, и, таким образом, можно записать

$$E''_N = \langle \psi_N^0 | \hat{V} | \psi'_N \rangle \quad (6.53)$$

Поправка второго порядка к энергии зависит от поправки первого порядка к волновой функции. Подставляя вместо ψ'_N выражение (6.50) и $\lambda^2 E''_N$ в качестве поправки второго порядка к энергии, получаем выражение для энергии в приближении второго порядка теории возмущений:

$$E_N \simeq E_N^0 + H'_{NN} + \sum_{M \neq N} \frac{H'_{NM} H'_{MN}}{E_N^0 - E_M^0} \quad (6.54)$$

Суммирование в формуле (6.54) может быть бесконечным (как это имеет место в атомных задачах, использующих в качестве нулевого приближения водородоподобный атом, а также во многих других случаях). В этом заключена одна из причин, по которым теория возмущений часто используется лишь в рамках приближения второго порядка. Если не удастся получить полное решение для приближения второго порядка, то переходить к приближениям более высокого порядка нет смысла.

В расчетах, основанных на использовании теории возмущений, большую помощь оказывает применение теории групп. На основе теоретико-группового рассмотрения, или учета симметрии, удастся показать, что многие интегралы оказываются тождественно равными нулю. Всякое «наблюдаемое» свойство системы должно быть инвариантным при любом преобразовании симметрии системы. Другими словами, наблюдаемые величины должны быть скалярными, а не векторными, операторными и т. д. С теоретико-групповой точки зрения это означает, что любой интеграл (или любая другая функция, представляющая наблюдаемую величину) должен преобразовываться по полносимметричному неприводимому представлению группы, к которой относится данная система. (Полносимметричное представление является единственным скалярным представлением группы и таким, в котором каждый элемент группы отображается на скаляр, равный $+1$.) Поскольку каждую функцию или оператор, входящие в интеграл, можно отнести к некоторому неприводимому представлению (или к комбинации неприводимых представлений) группы и поскольку известны правила умножения для представлений, нетрудно определить представление, по которому преобразуется любая подынтегральная функция. Если это представление не совпадает с полносимметричным представлением или не содержит его в себе, то нет никакой необходимости проводить вычисление интеграла, так как заведомо известно, что он должен быть равен нулю. В расчетах по теории возмущений на основании такого анализа можно, например, установить, равна ли нулю поправка первого приближения к энергии и какие коэффициенты в разложении первого порядка для волновой функции или в разложении второго порядка для энергии оказываются равными нулю.

6.5. Рассмотрение атома гелия в рамках теории возмущений первого порядка

Воспользуемся теорией возмущений в приближении первого порядка для рассмотрения основного состояния атома гелия. Как уже упоминалось при обсуждении вариационного решения задачи об атоме гелия, если бы гамильтониан этого атома (6.10)

не включал член $1/r_{12}$, то он представлял бы собой сумму двух водородоподобных гамильтонианов и задачу можно было решить точно. Поэтому при использовании теории возмущений целесообразно рассматривать в качестве возмущения именно этот член. Гамильтониан нулевого приближения можно записать в виде суммы водородоподобных гамильтонианов

$$\hat{H}^0 = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \quad (6.55)$$

а гамильтониан возмущения — в виде

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}} \quad (6.56)$$

Решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (6.55) являются просто произведениями одноэлектронных водородоподобных волновых функций. В частности, приближение нулевого порядка к энергии основного состояния должно быть равно удвоенной энергии $1s$ -уровня водородоподобного атома:

$$E_1^0 = -\frac{2Z^2}{2} = -4 \text{ хартри} = -108,84 \text{ эВ} \quad (6.57)$$

(Напомним, что в атомных единицах энергия основного состояния одноэлектронного атома равна $-Z^2/2$ хартри.) Это значение намного ниже экспериментального значения $-79,02$ эВ. Очевидно, истинная энергия не является нижней границей для оценки энергии при помощи теории возмущений, как это имеет место в рамках вариационного подхода.

Волновая функция основного состояния в приближении нулевого порядка должна быть простым произведением двух водородоподобных $1s$ -функций, соответствующих правильному значению заряда ядра:

$$\psi_1^0 = 1s(1) 1s(2) = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right) e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} \quad (6.58)$$

Поправка первого порядка к энергии ($\lambda E_1'$) определяется выражением

$$\lambda E_1' = \langle \psi_1^0 | \hat{H}' | \psi_1^0 \rangle = \left\langle 1s(1) 1s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(1) 1s(2) \right\rangle \quad (6.59)$$

Этот интеграл в точности совпадает с вычисленным выше при вариационном рассмотрении атома гелия; различие заключается лишь в том, что в данном случае необходимо использовать истинное значение заряда ядра (вместо эффективного заряда ядра). Таким образом, полагая $Z = 2$, получаем

$$\lambda E_1' = \frac{5}{8} Z = 1,25 \text{ хартри} \quad (6.60)$$

Энергия в приближении первого порядка равна

$$E_1 \simeq E_1^0 + \lambda E_1' = -4 + 1,25 = -2,75 \text{ хартри} = -74,83 \text{ эВ} \quad (6.61)$$

Относительная погрешность этого результата достигает 5,3 %. (Отметим, что энергия в приближении первого порядка теории возмущений превышает истинную энергию атома гелия, тогда как энергия в нулевом приближении оказывается ниже истинного значения.) Приближение второго порядка приводит к гораздо более точному результату для энергии, но требует бесконечного суммирования для полного вычисления поправки $\lambda^2 E_1''$

$$\lambda^2 E_1'' = \sum_{N \neq 1} \frac{H'_{1N} H'_{N1}}{E_1^0 - E_N^0} \quad (6.62)$$

На практике, однако, достаточно воспользоваться в этой сумме ограниченным числом членов, поскольку она довольно быстро сходится.

Чтобы выяснить вопрос об относительной важности членов в разложении второго порядка теории возмущений, следует учитывать два соображения. Наиболее очевидное из них основывается на рассмотрении знаменателя в членах суммы выражения (6.62). Если числители в членах этого выражения принимают сравнимые значения, то те из этих членов, которые отвечают более низким значениям E_N^0 , т. е. меньшим значениям знаменателя, должны давать больший вклад, чем члены, соответствующие более высоким значениям энергии E_N^0 . Второе соображение основано на учете симметрии и теории групп. Возмущение в данном случае имеет сферическую симметрию и поэтому преобразуется по полносимметричному неприводимому представлению группы $O(3)$. Следовательно, только возбужденные состояния, обладающие такой же полной симметрией, как и волновая функция нулевого приближения, должны приводить к ненулевым значениям матричных элементов H'_{1N} или H'_{N1} . В общем виде волновые функции нулевого приближения можно записать так:

$$\psi_N^0(1, 2) = n l(1) n' l'(2) \quad (6.63)$$

где n и n' — главные квантовые числа, а l и l' — квантовые числа орбитального углового момента. Значения n не играют роли при учете свойств симметрии, однако значения l являются индексами неприводимых представлений $D_{g,u}^l$ группы $O(3)$, описывающей сферическую симметрию. Важное правило умножения неприводимых представлений заключается в том, что произведение двух неприводимых представлений содержит полносимметричное неприводимое представление в том и только в

том случае, если перемножаются одинаковые представления. Рассматриваемая нами волновая функция основного состояния атома гелия в приближении нулевого порядка имеет вид

$$\psi_1^0(1, 2) = 1s(1)1s(2) \quad (6.64)$$

Функции s -типа являются полносимметричными. Следовательно, чтобы матричные элементы H'_{1N} и H'_{N1} отличались от нуля, квантовые числа l и l' в выражении (6.63) должны совпадать.

6.6. Сопоставление вариационного метода с методом возмущений

Как видно из предыдущих разделов, энергия атома гелия может быть вычислена точнее (и лишь с несколько большими усилиями) вариационным методом, чем в рамках приближения первого порядка теории возмущений. Кроме того, вариационная волновая функция, которая автоматически получается одновременно с энергией, тоже обладает сравнительно хорошей точностью. (Заметим, однако, что «лучшая» волновая функция для вычисления энергии может оказаться не «лучшей» для вычисления какого-либо другого свойства.) Вариационный подход позволяет также получить решение, удовлетворяющее теореме вириала, между тем этого нельзя сказать о приближении первого порядка теории возмущений (где кинетическая энергия равна отрицательной величине энергии нулевого приближения). Наконец, мы убедились, что для получения поправки первого порядка к волновой функции теории возмущений приходится проводить бесконечное суммирование.

На основании этих соображений можно было бы усомниться в том, имеет ли не зависящая от времени теория возмущений реальную применимость в квантовой химии. Однако на самом деле в некоторых ситуациях она оказывается более применимой, чем вариационный метод.

Большим недостатком вариационного метода является то, что он, в своей обычной форме, позволяет получить только низшее по энергии состояние [имеющее заданную спиновую мультиплетность (см. разд. 7.6) и симметрию] системы и поэтому чаще всего используется лишь для определения энергий основного состояния. Энергии возбужденных состояний, получаемые непосредственно как ожидаемые значения при помощи вариационных волновых функций основного состояния, имеют варьирующую точность, которую нельзя надежно оценить. (Существуют и другие способы получения сравнительно больших энергий возбужденных состояний. Наилучшая современная методика включает одновременную оптимизацию основного и возбужденных

состояний при помощи *многоконфигурационного метода самосогласованного поля*.) Вместе с тем расчеты с применением теории возмущений не ограничены какими-либо условиями относительно рассматриваемых состояний системы. В рамках выбранного порядка приближения результаты расчетов методом возмущений для возбужденного состояния должны иметь точность, сопоставимую с результатами расчетов для основного состояния системы. Кроме того, качественные ответы на вопросы типа «Должно ли возмущение заданного вида влиять на некоторый энергетический уровень?» часто настолько же важны, как и количественные оценки. В таких случаях теория возмущений, особенно при использовании совместно с теорией групп, нередко позволяет получить быстрые и простые ответы.

В вычислительных задачах квантовой химии вариационный метод почти всегда используется для получения энергии и волновых функций основного состояния. С его помощью часто удается непосредственно получить энергии и волновые функции определенных возбужденных состояний, если предварительно заданы мультиплетность и симметрия. Теорию возмущений обычно проще использовать в задачах, требующих только качественных ответов. Кроме того, для задач, к которым неприменим вариационный подход, теория возмущений может служить единственным средством решения. В дальнейшем мы столкнемся с проблемами, которые подпадают под все эти категории. Одним из очень важных применений теории возмущений являются зависящие от времени задачи, поскольку вариационный метод, в том виде, как мы его изложили выше, может быть применен только к стационарным состояниям.

6.7. Теория зависящих от времени возмущений и спектральные интенсивности

Многие разделы химии связаны с изучением процессов, протекающих во времени; в качестве примера укажем химическую кинетику и исследования явлений рассеяния и спектральных переходов. Для описания таких процессов приходится решать зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (6.65)$$

Решение этого уравнения было приведено в гл. 1, где для него получено выражение (1.47), согласно которому волновая функция $\Psi(x, t)$ представляет собой произведение не зависящей от времени части $\psi(x)$ и зависящей от времени части:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp(-2\pi i \nu t) = \psi(x) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (6.66)$$

Конкретный вид функции $\Psi(x, t)$ может быть установлен лишь в ограниченном числе случаев. Обычно для ее нахождения приходится использовать теорию возмущений, зависящих от времени.

Если изучаемая система имеет стационарные состояния, то для их описания можно воспользоваться не зависящим от времени уравнением Шредингера

$$\hat{H}^0 \psi_i = E_i^0 \psi_i \quad (6.67)$$

где $\hat{H}^0$ — не зависящий от времени гамильтониан, ψ_i^0 — не зависящая от времени волновая функция, а E_i^0 — энергия i -го стационарного состояния. Истинный гамильтониан для описания зависящих от времени процессов в рассматриваемой системе можно выразить через не зависящий от времени ($\hat{H}^0$) и зависящий от времени ($\hat{H}'$) гамильтонианы:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (6.68)$$

Для решения уравнения Шредингера с таким гамильтонианом разложим зависящую от времени волновую функцию в ряд по функциям вида (6.66), используя в качестве не зависящих от времени функций решения уравнения (6.67):

$$\Psi_i = \sum_j c_j \psi_j^0(x) \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) \quad (6.69)$$

Если подставить в уравнение (6.65) разложения (6.68) и (6.69), то зависящее от времени уравнение Шредингера можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \hat{H}') \sum_j c_j \psi_j^0 \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j c_j \psi_j^0 \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) = \\ &= i\hbar \sum_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial t} - \frac{iE_j^0}{\hbar} c_j\right) \psi_j^0 \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (6.70)$$

Умножая обе части уравнения (6.70) слева на функцию, комплексно-сопряженную одной из не зависящих от времени волновых функций, скажем ψ_m^0 , и затем интегрируя результат, получим

$$\begin{aligned} \int \psi_m^{0*} (\hat{H}^0 + \hat{H}') \sum_j c_j \psi_j^0 \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) dv &= \\ &= \int \psi_m^{0*} \sum_j \left(i\hbar \frac{\partial c_j}{\partial t} + E_j^0 c_j\right) \psi_j^0 \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) dv \end{aligned} \quad (6.71)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} c_m E_m^0 \exp\left(-\frac{iE_m^0 t}{\hbar}\right) + \sum_j c_j \exp\left(-\frac{iE_j^0 t}{\hbar}\right) H'_{mj} = \\ = c_m E_m^0 \exp\left(-\frac{iE_m^0 t}{\hbar}\right) + i\hbar \frac{dc_m}{dt} \exp\left(-\frac{iE_m^0 t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (6.72)$$

или

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_j c_j \exp\left[-\frac{i(E_j^0 - E_m^0)t}{\hbar}\right] H'_{mj} = \\ = \sum_j c_j \exp(2\pi i \nu_{mj} t) H'_{mj} \end{aligned} \quad (6.73)$$

Уравнение (6.73) определяет зависимость от времени того вклада, который вносит функция ψ_m^0 в полную волновую функцию. Если m -е стационарное состояние системы является исходным или конечным состоянием для некоторого процесса, протекающего в этой системе (например, для спектрального перехода или явления рассеяния), то уравнение (6.73) позволяет установить скорость перехода из этого состояния или перехода в это состояние. В частности, можно утверждать, что рассматриваемый процесс осуществим (или разрешен) только в том случае, если значение H'_{mj} не равно нулю.

Проведенное до сих пор обсуждение носит совершенно общий характер и относится к возмущению любого типа. Единственная трудность расчетов, основанных на изложенном подходе, заключается в том, чтобы правильно решить, какое возмущение является причиной интересующего нас перехода, а также в вычислении интеграла H'_{mj} . Проиллюстрируем этот подход на примере его применения к спектральным переходам, вызываемым электромагнитным излучением.

В 1917 г. Эйнштейн показал, что для спектрального перехода между двумя состояниями, которые мы обозначим просто как 1 и 2, обладающими заселенностями N_1 и N_2 , в электромагнитном поле скорость перехода между уровнями (в предположении, что состояние 1 характеризуется более низкой энергией) равна

$$-\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = N_1 B \rho_\nu - N_2 (A + B \rho_\nu) \quad (6.74)$$

где ρ_ν — плотность энергии как функция частоты [см. уравнение (1.4)], B — коэффициент Эйнштейна для вынужденного поглощения или испускания, а A — коэффициент Эйнштейна для самопроизвольного испускания излучения. Если образец находится в поле достаточно долго, чтобы в нем установились ста-

ционарные условия (равновесие), то в этом случае

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \text{ или } \frac{N_2}{N_1} = \frac{B\rho_\nu}{A + B\rho_\nu} \quad (6.75, 6.76)$$

Но из статистики Больцмана известно, что для двух состояний, энергия которых отличается на величину ΔE , должно выполняться соотношение

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (6.77)$$

Используя уравнение Планка для плотности энергии излучения [см. уравнение (1.8)], можно показать, что

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (6.78)$$

Коэффициент B можно вычислить при помощи теории возмущений, зависящих от времени. При необходимости коэффициент A можно получить через коэффициент B при помощи соотношения (6.78).

Атомы и молекулы состоят из заряженных частиц — электронов и ядер, находящихся в непрерывном движении. Заряженная частица, движущаяся в электрическом поле, взаимодействует с ним. Если заряд частицы равен Z , то классическое выражение для энергии взаимодействия (в пренебрежении скалярным потенциалом) имеет вид

$$E = -Z(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \quad (6.79)$$

где $\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$ — скалярное произведение вектор-потенциала поля $\mathbf{A}$ и вектора скорости частицы $\mathbf{v}$. От этого выражения можно перейти к его квантовомеханическому аналогу и затем рассматривать последний непосредственно как возмущение не зависящего от времени гамильтониана. Однако истинный гамильтониан системы в электрическом поле можно вывести с помощью уравнений движения Лагранжа и Гамильтона (см. разд. 6—7 и приложение 4 в книге [4]). В результате получается

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} (\hat{p} - Z\mathbf{A})^2 + V = \frac{1}{2m} [\hat{p}^2 - Z(\hat{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{p}) + Z^2 A^2] + V = \\ &= \hat{H}^0 + \hat{H}' \end{aligned} \quad (6.80)$$

где потенциал V включает лишь обычные кулоновские (электростатические) взаимодействия. Взаимодействие с электрическим полем, как правило, представляет собой сравнительно слабый эффект, поэтому для большинства приложений членом A^2 можно пренебречь. (Аналогичный член играет важную роль при объяснении диамагнетизма, если поле имеет магнитную,

а не электрическую природу.) Следовательно, гамильтониан возмущения можно приближенно представить в виде

$$\hat{H}' = -\frac{Z}{2m} (\hat{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{p}) = -\frac{Z}{2}(\hat{v}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{v}) \quad (6.81)$$

В этом выражении мы воспользовались тем обстоятельством, что $p = mv$, т. е. импульс равен произведению массы и скорости. Классическое выражение для гамильтониана возмущения $\hat{H}'$ имеет вид $-Z/2(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{v})$, но, поскольку скалярное произведение векторов не зависит от их последовательности, можно записать

$$\hat{H}' = -Z\mathbf{A}\hat{v} \quad (6.82)$$

Как и в теории возмущений, не зависящих от времени, в конечном счете необходимо вычислить ожидаемое значение оператора возмущения между двумя интересующими нас состояниями. Хотя для вычисления вероятностей переходов иногда используется оператор скорости, чаще возмущение преобразуют к виду, включающему вместо скорости координаты. С этой целью следует воспользоваться коммутационными соотношениями для квантовомеханических операторов. Эти соотношения, в шредингеровском представлении квантовой механики, имеют такой же вид, как для соответствующих матриц в гейзенберговском представлении. В частности, соотношение (1.32) связывает производную по времени от какого-нибудь свойства с коммутатором этого свойства и гамильтониана. Переписав указанное соотношение в операторной форме и используя в нем не зависящий от времени гамильтониан, получим

$$[q, \hat{H}^0] = i\hbar\dot{q} \quad (6.83)$$

или
$$\dot{q} = v_q = -\frac{i}{\hbar} [q, \hat{H}^0] = -\frac{i}{\hbar} (q\hat{H}^0 - \hat{H}^0q) \quad (6.83a)$$

Уравнение (6.83a) выполняется для каждой компоненты скорости. Суммирование по всем компонентам дает

$$\hat{v} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\mathbf{r}) \quad (6.83b)$$

Если воспользоваться соотношением (6.83b), то для зависящего от времени возмущения одночастичной системы можно записать

$$\hat{H}' = i\frac{Z}{\hbar} \mathbf{A} (\mathbf{r}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\mathbf{r}) \quad (6.84)$$

а для системы из нескольких частиц

$$\hat{H}' = \sum_{\mu} i\frac{Z_{\mu}}{\hbar} \mathbf{A} (\mathbf{r}_{\mu}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\mathbf{r}_{\mu}) \quad (6.84a)$$

Если предположить, что вектор $\mathbf{A}$ не зависит от пространственных координат на всем протяжении рассматриваемой системы (атома или молекулы), то для матричного элемента H'_{mj} получается выражение

$$\begin{aligned} H'_{mj} &= \sum_{\mu} i \frac{Z_{\mu}}{\hbar} \mathbf{A} \int \psi_m^{0*} (\mathbf{r}_{\mu} \hat{H}^0 - \hat{H}^0 \mathbf{r}_{\mu}) \psi_j^0 dv = \\ &= \frac{i(E_j^0 - E_m^0)}{\hbar} \mathbf{A} \int \psi_m^{0*} \left(\sum_{\mu} Z_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} \right) \psi_j^0 dv = \\ &= -i2\pi\nu_{mj} \mathbf{A} \int \psi_m^{0*} \left(\sum_{\mu} Z_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} \right) \psi_j^0 dv \end{aligned} \quad (6.85)$$

где в последней строке вместо $E_m - E_j$ использована эквивалентная величина $\hbar\nu_{mj}$. Отметим, что оператор, входящий в интеграл в последней строке этого выражения, представляет собой оператор дипольного момента. Этот оператор усредняется между двумя состояниями, m и j . Весь интеграл часто называют *переходным диполем* и сокращенно обозначают μ_{mj} . Это позволяет переписать выражение (6.85) в более простом виде:

$$H'_{mj} = -i2\pi\nu_{mj} \mathbf{A} \cdot \mu_{mj} \quad (6.86)$$

Перепишем теперь уравнение (6.73) в форме

$$\hbar \frac{dc_m}{dt} = - \sum_j c_j 4\pi^2 \nu_{mj} \mathbf{A} \cdot \mu_m \exp(2\pi i \nu_{mj} t) \quad (6.87)$$

Если система до взаимодействия с излучением находится в некотором стационарном состоянии, скажем n , то все коэффициенты в сумме правой части этого уравнения, за исключением c_n , должны быть равны нулю, а последний коэффициент — единице. При этом уравнение (6.87) сводится к

$$\hbar \frac{dc_m}{dt} = -4\pi^2 \nu_{mn} \mathbf{A} \cdot \mu_{mn} \exp(2\pi i \nu_{mn} t) \quad (6.88)$$

Вектор-потенциал $\mathbf{A}$ для плоскополяризованного пучка электромагнитного излучения имеет функциональный вид

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{A}^0 \cos(2\pi\nu t - \alpha - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{A}^0 \{ \exp[i(2\pi\nu t - \alpha - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] + \\ &+ \exp[-i(2\pi\nu t - \alpha - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \} \end{aligned} \quad (6.89)$$

где ν — частота излучения, α — фазовый угол (фаза волны), а $\mathbf{k}$ — вектор, имеющий величину $2\pi/\lambda$. Если длина волны излучения λ велика по сравнению с размерами атома или молекулы, которые подлежат исследованию, то можно считать, что $\mathbf{A}$ не изменяется в пространстве, занимаемом системой. Тогда выра-

жение (6.89) упрощается до

$$A \simeq \frac{1}{2} A^0 \{ \exp [i (2\pi \nu t - \alpha)] + \exp [- i (2\pi \nu t - \alpha)] \} \quad (6.90)$$

Подставляя выражение (6.90) в уравнение (6.88), получаем

$$h \frac{dc_m}{dt} = -2\pi^2 \nu_{mn} A^0 \cdot \mu_{mn} \{ \exp (- i\alpha) \exp [2\pi i (\nu + \nu_{mn}) t] + \\ + \exp (i\alpha) \exp [- 2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t] \} \quad (6.91)$$

Интегрирование по времени дает

$$c_m = \frac{\pi i \nu_{mn}}{h} A^0 \cdot \mu_{mn} \left\{ \exp (- i\alpha) \frac{\exp [2\pi i (\nu + \nu_{mn}) t]}{\nu + \nu_{mn}} - \right. \\ \left. - \exp (i\alpha) \frac{\exp [- 2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t]}{\nu - \nu_{mn}} \right\} + \text{Постоянная интегрирования} \quad (6.92)$$

Вычисляя результат интегрирования между его пределами, нулем и t , находим

$$c_m = \frac{\pi i \nu_{mn}}{h} A^0 \cdot \mu_{mn} \left\{ \exp (- i\alpha) \frac{\exp [2\pi i (\nu + \nu_{mn}) t] - 1}{\nu + \nu_{mn}} - \right. \\ \left. - \exp (i\alpha) \frac{\exp [- 2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t] - 1}{\nu - \nu_{mn}} \right\} \quad (6.93)$$

(Отметим, что теперь уже c_m не зависит от времени.) Если энергия состояния m выше, чем у состояния n , то величина ν_{mn} положительна и рассматриваемый процесс представляет собой поглощение энергии. Если энергия состояния m ниже, чем энергия состояния n , то величина ν_{mn} отрицательна, и мы имеем дело с процессом излучения.

Вследствие квантования энергии она поглощается или излучается только при частотах ν , очень близких к ν_{mn} . Поэтому в первом члене выражения (6.93) знаменатель стремится к нулю при частотах, близких к частоте излучения, а во втором члене — при частотах, близких к частоте поглощения. Когда знаменатель близок к нулю, соответствующий член оказывается намного больше другого. Например, для процесса поглощения c_m можно представить в виде

$$c_m = - \frac{\pi i \nu_{mn}}{h} A^0 \cdot \mu_{mn} \exp (i\alpha) \frac{\{ \exp [- 2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t] - 1 \}}{\nu - \nu_{mn}} \quad (6.94)$$

Вероятность того, что система перейдет из состояния n в состояние m в результате поглощения излучения, пропорциональна произведению $\Psi^* \Psi$, которое после проведенных нами упроще-

ний сводится просто к $c_m^* c_m$:

$$\begin{aligned} \Psi^* \Psi &= (c_m^* c_m)_v = \\ &= \frac{\pi^2 \nu_{mn}^2}{h^2} (A^0 \cdot \mu_{mn})^2 \frac{\{\exp[-2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t] - 1\} \{\exp[2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t] - 1\}}{(\nu - \nu_{mn})^2} = \\ &= \frac{4\pi^2 \nu_{mn}^2}{h^2} (A^0 \cdot \mu_{mn})^2 \frac{\sin^2[\pi (\nu - \nu_{mn}) t]}{(\nu - \nu_{mn})^2} \end{aligned} \quad (6.95)$$

Уравнение (6.95) определяет вероятность поглощения излучения с фиксированной частотой ν . Если необходимо найти полную вероятность перехода, то это уравнение следует проинтегрировать по всем частотам (от нуля до бесконечности). Выбирая в качестве переменной интегрирования величину $\pi(\nu - \nu_{mn})t$, в результате получаем полную вероятность перехода:

$$(c_m^* c_m)_{\text{полн}} = \frac{4\pi^2 \nu_{mn}^2}{h^2} (A^0 \cdot \mu_{mn})^2 t \quad (6.96)$$

Уравнение (6.96) применимо к изучению поглощения плоскополяризованного света строго ориентированными молекулами (как, например, в специально ориентированных монокристаллах). Однако чаще спектроскопические исследования проводятся с неполяризованным излучением или в жидкой среде, а иногда и в тех и в других условиях одновременно. В таких случаях приходится проводить усреднение по относительным ориентациям векторов A и μ_{mn} . Среднее значение величины $\cos^2 \theta$ [возникающей от $(A^0 \cdot \mu_{mn})^2$] равно $1/3$. Усредненная по ориентациям вероятность перехода равна

$$(c_m^* c_m)_{\text{средн}} = \frac{4\pi^2 \nu_{mn}^2}{3h^2} A^{02} \mu_{mn}^2 \quad (6.97)$$

Если учесть, что плотность энергии электромагнитного излучения выражается через вектор-потенциал формулой

$$\rho_v = \frac{1}{2} \nu^2 A^{02} \quad (6.98)$$

то можно перейти от уравнения (6.97) к такой форме:

$$(c_m^* c_m)_{\text{средн}} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \mu_{mn}^2 \rho_v t \quad (6.99)$$

Это выражение определяет вероятность того, что отдельная молекула переводится из состояния n в состояние m . Аналогичное выражение получается для вероятности испускания излучения. Полное число молекул, возбуждаемых из состояния n в состояние m за время t , можно найти умножением уравнения (6.99) на заселенность N_n состояния n . Полное число молекул, вынуждаемых испускать излучение при переходе из состояния m в состояние n , можно найти, умножая уравнение (6.99) на

заселенность N_m состояния m . Скорость перехода между состояниями определяется уравнением

$$\begin{aligned}\frac{dN_n}{dt} &= -\frac{dN_m}{dt} = \frac{d}{dt} (-N_m + N_n)(c_m^* c_m) = \\ &= (-N_m + N_n) \frac{8\pi^3}{3h^2} \mu_{mn}^2 \rho_\nu\end{aligned}\quad (6.100)$$

Сравнивая это уравнение с зависящей от ρ частью уравнения (6.74), можно убедиться, что коэффициент Эйнштейна для вынужденного поглощения или испускания излучения равен

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2} \mu_{mn}^2 \quad (6.101)$$

Аналогично рассматриваются и другие механизмы перехода системы между стационарными состояниями. Все они зависят от ожидаемого значения зависящего от времени возмущения между исследуемыми состояниями.

Литература

1. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
2. *Parr R. G.*, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
3. *Pauling L., Wilson E. B., Jr.*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.
4. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1., McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.

Задачи

6.1*. При колебаниях молекул потенциал, зависящий от смещения атомов из положений равновесия, не является идеально гармоническим, т. е. чисто квадратичным. Предположим, что он описывается выражением

$$V(r) = \frac{k}{2} r^2 + ar^3 + br^4 + cr^5$$

Вычислите при помощи теории возмущений первого порядка первые три энергетических уровня осциллятора с таким потенциалом. Первые три волновые функции для гармонического осциллятора имеют вид ($\alpha = k/h\nu_0$)

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

К какому обобщающему выводу можно прийти относительно допустимых форм возмущения для гармонического осциллятора?

6.2*. Вычислите вариационную энергию атома гелия, выбрав в качестве пробной одноэлектронной функции гауссову функцию вида $(2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha r^2)$,

где α — вариационный параметр. Необходимые при этом интегралы можно найти в справочных таблицах. (Указание. Воспользуйтесь преобразованием Эвальда для двухэлектронного интеграла.)

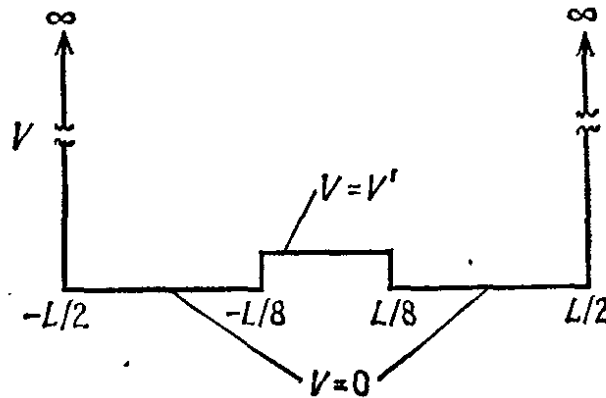
6.3. По результатам ответа на предыдущую задачу найдите значение r , соответствующее максимальной вероятности обнаружения электрона в основном состоянии атома гелия.

6.4. При помощи теории возмущений второго порядка выполните расчет атома гелия с использованием водородоподобных орбиталей; включите в разложение только члены $1s(1)2s(2)$, $1s(1)3s(2)$, $1s(1)4s(2)$ и $2s(1)2s(2)$ (а также члены, учитывающие перестановку электронов). Сопоставьте между собой величины всех членов, входящих в выражение для поправки к энергии.

6.5*. Волновая функция частицы в одномерной потенциальной яме, центр которой совпадает с началом системы координат, а границы находятся в точках $\pm L/2$, имеет вид

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \left\{ \cos \left[\frac{n\pi x}{L} - \frac{(n-1)\pi}{2} \right] \right\}$$

(Энергетические уровни не зависят от того, где находится начало отсчета.) Рассмотрим потенциальную яму следующего вида:

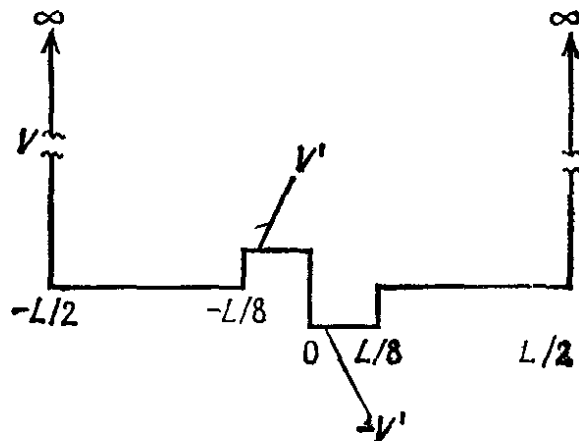


а) Вычислите три первых энергетических уровня этой ямы при помощи теории возмущений первого порядка, полагая $V' = \hbar^2/8mL^2$.

б) Вычислите два первых энергетических уровня этой ямы при помощи теории возмущений второго порядка, включив в разложение члены с квантовыми числами до 5.

в) Какие ограничения по симметрии должны накладываться на интегралы, возникающие при ответе на два предыдущих вопроса?

6.6*. Повторите вычисления, указанные в задаче 6.5, для потенциальной ямы следующего вида:



ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

7.1. Приближение центрального поля

Почти все теоретические исследования многоэлектронных атомов основаны на использовании *приближения центрального поля*. В этом приближении предполагается, что каждый электрон движется независимо в сферически усредненном поле, образуемом ядром и остальными электронами. Таково было, например, наше исходное предположение при решении вариационной задачи об атоме гелия. В сферически усредненном поле угловые свойства одночастичных волновых функций для индивидуальных электронов должны быть такими же, как в атоме водорода. В рамках тех ограничений, которые позволяют пользоваться волновой функцией независимых частиц, можно приписать орбитали каждого электрона квантовые числа l и m . Для удобства можно также приписывать каждому электрону квантовое число n , хотя квантовое число n водородоподобного атома уже не является правильным квантовым числом для многоэлектронного атома. Однако периодичность химических свойств элементов (см. разд. 7.2) позволяет считать, что n является хорошим приближением к правильному квантовому числу.

В рамках подхода, чаще всего используемого для проведения реальных расчетов многоэлектронных атомов, вначале выбирается некоторое пробное пространственное распределение электронов. Уравнения движения для индивидуального электрона решают с учетом потенциала, вычисленного на основе выбранного распределения других электронов. Затем вычисленное распределение данного электрона включают в приближенное поле, действующее на остальные электроны, решают задачу для другого электрона в этом новом поле и повторяют указанный процесс до тех пор, пока не будет вычислено пространственное распределение для всех электронов. Это распределение, скорее всего, должно отличаться от выбранного исходного распределения. Затем весь процесс повторяют с самого начала. Если второе вычисленное распределение не совпадает с первым, то процесс повторяют еще раз. Описанные циклы вычислений (итерации) повторяют до тех пор, пока результаты, полученные в конце одной итерации, не будут согласовываться с найденными из предыдущей итерации до необходимой степени точности.

Эта процедура, называемая методом *самосогласованного поля* (ССП), была предложена Д. Р. Хартри в 1928 г. В своей работе Хартри пользовался прямым численным интегрированием. В большинстве последующих работ использовались пробные функции, построенные в виде линейных комбинаций некоторых удобно выбранных базисных функций. Если интегралы, включающие различные члены гамильтониана, могут быть вычислены на этих базисных функциях, то итерационная процедура сводится к сравнительно простым матричным расчетам, которые очень удобно проводить на электронно-вычислительных машинах. Полученное Хартри исходное выражение для энергии было усовершенствовано в 1930 г. В. Фоком с учетом правильной перестановочной (или обменной) симметрии электронов. Поэтому метод СПП обычно называют *методом Хартри — Фока*.

Метод самосогласованного поля Хартри — Фока (или какое-либо его обобщение) чаще всего используется в численных квантовохимических расчетах. Современные электронно-вычислительные машины сравнительно легко позволяют проводить очень полные хартри-фовские расчеты для атомов, несколько большие трудности возникают при расчетах молекул, представляющих интерес с химической точки зрения. Однако в любом случае результаты оказываются не вполне удовлетворительными из-за ограничений, присущих волновым функциям приближения независимых частиц, — такие волновые функции конструируются как произведения одноэлектронных функций. Для повышения точности результатов приходится применять другие методы, однако это всегда приводит к значительным вычислительным усложнениям.

7.2. Принцип Паули и правило заполнения

В 1925 г. (еще до появления работ Гейзенберга и Шредингера) В. Паули предложил свой широко известный теперь *принцип запрета*. Для объяснения периодичности свойств элементов он предположил, что каждый электрон в многоэлектронном атоме должен характеризоваться четырьмя связанными с ним квантовыми числами. Далее он утверждал: «В атоме не может находиться два или большее число эквивалентных электронов, которые в сильных полях характеризовались бы одинаковыми квантовыми числами n, k_1, k_2, m_1 ». Согласно этому утверждению, должно существовать дополнительное квантовое число, отсутствующее в решениях задачи о водородоподобном атоме. Такое квантовое число было впоследствии введено Дираком (1933 г.) и получило название *спинового квантового числа* (или квантового числа *собственного углового момента* элек-

трона). (В настоящее время квантовые числа электрона в атоме принято обозначать символами n , l , m и m_s .) Два электрона могут ассоциироваться с каждой орбиталью, соответствующей заданному набору квантовых чисел n , l и m , но эти электроны должны характеризоваться различными значениями квантового числа m_s . Как мы вскоре убедимся, принцип Паули можно связать с перестановочной симметрией электронов. Четыре квантовых числа обеспечивают удобные мнемонические правила для определения орбитальной заселенности (*конфигурации*) многоэлектронных атомов.

Для большинства известных элементов орбитальную заселенность нейтрального атома можно установить, располагая орбитали в порядке повышения суммы $(n + l)$ соответствующих им квантовых чисел, причем если имеется несколько орбиталей с одинаковым значением суммы $(n + l)$, то сначала следует та из них, которой отвечает меньшее значение n . Затем на каждый энергетический уровень, характеризуемый комбинацией квантовых чисел n , l и m , помещают по два электрона, пока таким образом не окажутся расселены все имеющиеся в атоме электроны. (Все значения m , соответствующие заданному значению l , энергетически вырождены; однако существующее в водородоподобном атоме вырождение всех орбиталей с различными значениями l , которые соответствуют заданному значению n , в многоэлектронном атоме уже отсутствует.) Описанная выше процедура расселения электронов известна под названием *правила заполнения*.

В табл. 7.1 указана последовательность орбитальных уровней многоэлектронного атома вплоть до значения $n + l$, равного 8. Указанной последовательности достаточно для описания электронного строения атома любого известного элемента. На каждом уровне s -типа может располагаться по два электрона,

Таблица 7.1. Последовательность атомных орбиталей, определяемая значениями $n + l$ и n

$n + l$	Орбитали				
1	1s				
2	2s				
3	2p	3s			
4	3p	4s			
5	3d	4p	5s		
6	4d	5p	6s		
7	4f	5d	6p	7s	
8	5f	6d	7p	8s	

на каждом уровне p -типа — по шесть электронов, на каждом уровне d -типа — по десять электронов и на каждом уровне f -типа — по четырнадцать электронов. Например, элемент с порядковым номером 30 (цинк) должен иметь электронную конфигурацию атома $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}$. (Вместо такой записи часто используют сокращенный вариант: $[\text{Ar}](4s)^2(3d)^{10}$. В такой записи $[\text{Ar}]$ означает конфигурацию благородного газа аргона, а подробно указывается только конфигурация валентных электронов.) Исключения из предсказываемой последовательности возникают только для небольшого

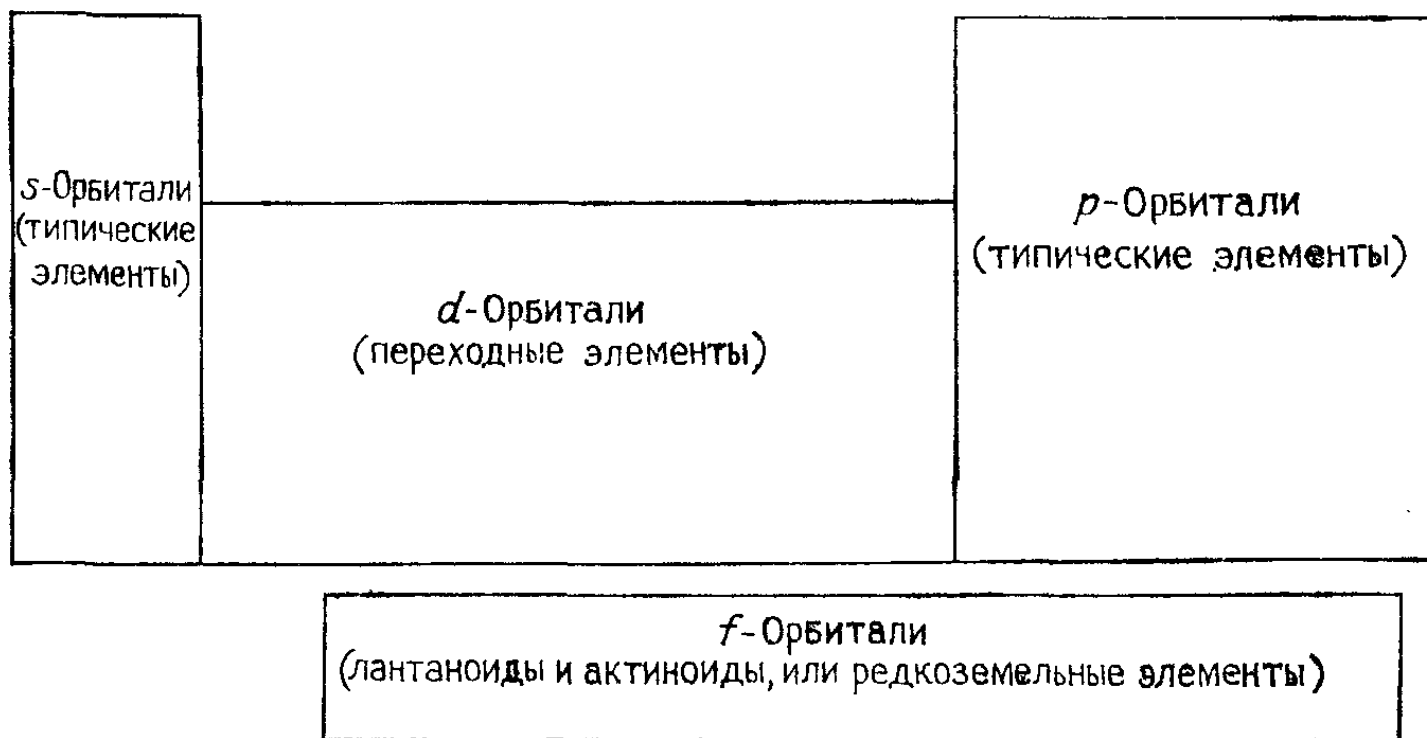


Рис. 7.1. Схематическая структура периодической таблицы (в длинопериодной форме) с указанием типа последней орбитали, заселяемой электронами в соответствии с правилом заполнения. (Водород и гелий исключены из таблицы.)

числа переходных элементов, лантаноидов и актиноидов. Некоторые из таких исключений удастся объяснить при использовании дополнительного правила: если перенос одного s -электрона со следующего уровня, в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, приводит к образованию полностью заполненного или полузаполненного d -уровня, то такой перенос должен осуществляться. Например, Cr (элемент с порядковым номером 24) имеет конфигурацию $[\text{Ar}](4s)^1(3d)^5$, а Cu (элемент с порядковым номером 29) — конфигурацию $[\text{Ar}](4s)^1(3d)^{10}$. Указанное правило позволяет получить правильную конфигурацию для Mo (но не для W), а также для Ag и Au . (У актиния и лантана простое правило заполнения нарушается, поскольку они имеют конфигурации d^1 , а не f^1 .) Следует подчеркнуть, что правило заполнения создано лишь для удобства запоминания

и не обязательно должно указывать правильную последовательность энергетических уровней (т. е. потенциалов ионизации) атомов.

Периодичность химических свойств элементов отражает периодичность их электронных конфигураций. Элементы одной группы периодической системы должны иметь одинаковое число валентных электронов, связанных с заданным значением квантового числа l , если бы правило $n + l$ строго соблюдалось. Например, все инертные газы, за исключением гелия, имеют конфигурации $(ns)^2(np)^6$, все элементы группы кислорода — конфигурации $(ns)^2(np)^4$, все щелочные металлы — конфигурации $(ns)^1$ и т. д. В действительности структура современной периодической таблицы отражает закономерности в изменении квантового числа l последнего электрона, размещаемого в атоме по правилу заполнения (рис. 7.1).

7.3. Группы симметрии многочастичных систем

Чтобы найти разрешенные по симметрии состояния, которые могут возникать при заданной конфигурации многоэлектронной системы, следует знать структуру полной группы симметрии конкретной системы. Полная структура группы для описания многочастичной системы должна включать все свойства симметрии, которыми может обладать система. Наиболее очевидным из этих свойств является пространственная симметрия, которая уже обсуждалась выше. Не менее важны и два других свойства: *симметрия собственного углового момента* индивидуальных частиц и *перестановочная симметрия*, связанная с перестановками идентичных частиц. Для описания собственных угловых моментов частиц используются унитарные унимодулярные группы $SU(n)$, в которых n равно $2s + 1$, а s представляет собой «спин» частицы. Для электрона соответствующей группой является $SU(2)$. Хотя нам не придется в настоящей главе использовать в явной форме эти группы (они обсуждаются позже, в гл. 17), мы воспользуемся лишь тем фактом, что группа $SU(2)$ *изоморфна* группе $R(3)$, т. е. имеет такую же структуру, если в группу $R(3)$ включить двузначные представления.

Группу симметрии многочастичной системы можно рассматривать как произведение групп индивидуальных частиц. Точный вид такого произведения зависит от того, используется ли в случае многочастичной системы приближение независимых частиц. Если оно используется (как это имеет место во всех рассматриваемых нами приложениях), то произведение групп индивидуальных частиц представляет собой просто их прямое произведение (см. приложение 2), на которое накладываются ограничения перестановочной симметрии. В тех случаях, когда

частицы идентичны (электроны) и речь идет о пространственной симметрии, группы индивидуальных частиц должны быть идентичными, не считая численных индексов, нумерующих частицы. Эти численные индексы подвергаются перестановкам, которые образуют группу, соответствующую перестановкам эквивалентных частиц. В атоме электроны, характеризующиеся одинаковыми значениями квантовых чисел n и l , являются эквивалентными. В атоме могут существовать до двух эквивалентных ns -электронов, до шести np -электронов, до десяти nd -электронов и т. д. Применение методов, которые будут развиты в разд. 7.5, показывает, что, когда заданный уровень полностью заполнен (т. е. при *замкнутой оболочке*), для такого уровня полностью выполняются все требования пространственной и перестановочной симметрии. Следовательно, теорию групп необходимо применять только к *незамкнутым оболочкам* (не полностью занятым уровням).

Рассмотрим электронную конфигурацию основного состояния атома углерода: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Уровни $1s$ и $2s$ заполнены полностью и образуют замкнутые оболочки. Уровень $2p$, способный принять шесть электронов, содержит только два электрона; он образует частично заполненную, или незамкнутую, оболочку. Рассмотрим теперь полный собственный (спиновый) угловой момент этих двух электронов. Ему соответствует произведение двух представлений $D^{1/2}$ группы $R(3)$. Нетрудно видеть, что

$$D^{1/2} \times D^{1/2} = D^0 + D^1 \quad (7.1)$$

Результирующие значения для полного спина S равны нулю и единице. Представление D^0 , соответствующее нулевому значению полного спина S , отвечает невырожденному *синглетному состоянию*, а представление D^1 с единичным значением полного спина S — вырожденному *триплетному состоянию*. (Спиновое вырождение, или мультиплетность, состояния равно $2S + 1$.) Для полного орбитального момента L следует рассмотреть произведение представлений

$$D^1 \times D^1 = D^0 + D^1 + D^2 \quad (7.2)$$

поскольку p -орбиталь характеризуется значением квантового числа $l = 1$. Состояние с нулевым значением полного орбитального момента L представляет собой S -состояние, со значением $L = 1$ — P -состояние, а со значением $L = 2$ — D -состояние. (Заметим, что как для полного спинового, так и для полного орбитального угловых моментов используются прописные буквы. Для квантовых чисел индивидуальных частиц используются строчные буквы. Обозначения $S, P, D, \dots$ для полного орби-

тального углового момента идентичны обозначениям $s, p, d, \dots$ для одночастичного орбитального углового момента.)

Наиболее общая формулировка принципа Паули основана на учете свойств перестановочной симметрии. Для систем, состоящих из *фермионов* (частиц с полуцелым собственным угловым моментом, т. е. с полуцелым спином), полная волновая функция должна быть *антисимметричной* по отношению к перестановке двух эквивалентных частиц. Волновую функцию отдельной частицы можно рассматривать как произведение функции пространственных координат (орбитали) и функции спиновых координат (собственного углового момента). Тогда многочастичную волновую функцию можно записывать как произведение спинорбиталей, т. е. пространственных и спиновых функций каждой частицы. Окончательный результат представляет собой произведение функций всех спиновых и всех пространственных координат системы.

В уравнении (7.1) указаны представления, по которым могут преобразовываться допустимые полные спиновые функции атома углерода, а в уравнении (7.2) — допустимые представления для полных орбитальных функций этого атома. Если бы было известно, какие из них симметричны, а какие антисимметричны по отношению к перестановке эквивалентных электронов, то можно было бы установить допустимые полные состояния для конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ атома углерода. Для простого произведения любых двух одинаковых представлений группы $R(3)$, как это требуется в случае двухэлектронного атома, такая задача совсем несложна. В разд. 7.5 будет показано, что если исходное представление имеет целочисленный индекс, то представления с четными индексами в разложении парного произведения являются симметричными, а представления с нечетными индексами — антисимметричными по отношению к перестановке частиц. Если же исходное представление имеет полуцелый индекс, то справедливо обратное утверждение. Так, из спиновых представлений, указанных в уравнении (7.1), D^0 (синглетное состояние) антисимметричное, а L^1 (триплетное состояние) симметричное. Из орбитальных представлений, указанных в уравнении (7.2), D^0 и D^2 (S и D соответственно) симметричные, а $D^1(P)$ антисимметричное. Чтобы полная волновая функция была антисимметричной, ее спиновая часть должна быть симметричной, а орбитальная — антисимметричной либо наоборот. Следовательно, состояния S и D должны быть синглетными, а состояние P — триплетным. Для указанных результирующих состояний используются обозначения 3P , 1S и 1D . Согласно правилу Гунда, которое обсуждается в разд. 7.8, состояние 3P должно быть основным состоянием атома углерода.

7.4. Симметрическая группа

Чтобы получить возможность определять разрешенные принципом Паули состояния для более общих систем, необходимо воспользоваться свойствами группы перестановочной симметрии (или, на языке математики, *симметрической группы*). Симметрической группой $S(N)$ степени N называется группа, операциями которой являются все возможные перестановки N объектов. Например, при наличии двух объектов их можно произвольно обозначить символами 1 и 2. В таком случае группа перестановок $S(2)$ состоит из тождественного преобразования (которое всегда обозначается символом E) и операции, приводящей к перестановке объектов. Схематически эти операции можно записать так:

$$\begin{array}{ccc} \{1 & 2\} & \xrightarrow{E} \{1 & 2\} \\ & \xrightarrow{P} & \{2 & 1\} \end{array} \quad (7.3)$$

Рассматриваемая группа состоит всего из двух операций (или двух элементов) и поэтому ей приписывается порядок 2. При наличии трех объектов можно записать

$$\begin{array}{ccc} \{1 & 2 & 3\} & \xrightarrow{E} & \{1 & 2 & 3\} \\ & \xrightarrow{P_1} & \{3 & 1 & 2\} \\ & \xrightarrow{P_2} & \{2 & 3 & 1\} \\ & \xrightarrow{P_3} & \{1 & 3 & 2\} \\ & \xrightarrow{P_4} & \{2 & 1 & 3\} \\ & \xrightarrow{P_5} & \{3 & 2 & 1\} \end{array} \quad (7.4)$$

Следовательно, группа $S(3)$ имеет порядок 6, группа $S(4)$ — порядок 24. В общем случае группа $S(N)$ имеет порядок $N!$ (Укажем, что $N! = 1 \times 2 \times \dots \times (N-1) \times N = \prod_{i=1}^N i$.) Симметрическая группа включает ограниченное число операций и этим отличается от групп вращений, которые имеют бесчисленное множество бесконечно мало различающихся операций. Поэтому таблица характеров симметрической группы содержит конечное число записей.

В таблице характеров симметрической группы, как и любой другой группы, строки обозначаются символами неприводимых представлений, а столбцы — символами элементов группы (операций перестановок). Для всех групп $S(N)$, в которых N превышает 2, многие перестановки имеют одинаковый характер в каждом представлении. Эти характеры и соответствующие

перестановки группируются вместе, образуя *классы*. Именно символы классов и нумеруют столбцы таблицы. Для классов и для неприводимых представлений групп $S(N)$ используются одинаковые символы. Они указывают число способов, которыми N можно разложить на целые числа. Например, если N равно 4, возможные разложения таковы: (4), (3, 1), (2, 2), (2, 1, 1) или (1, 1, 1, 1). Эти разложения можно сокращенно записать как (4), (3, 1), (2^2), ($2, 1^2$) и (1^4). Числа, являющиеся элементами разложения, называются *длинами циклов*. Классы групп перестановок обозначаются соответствующими разложениями, которые заключены в круглые скобки, а представления — такими же разложениями, но в квадратных скобках. В таблице характеров число перестановок в каждом классе указывается вместе с его символом. Символ обозначений, в которых используются указанные разложения, поясняется в приложении к данной главе.

В табл. 7.2 приведены таблицы характеров для групп $S(2)$, $S(3)$ и $S(4)$. Таблицы характеров для следующих групп перестановок, вплоть до $S(7)$, помещены в приложении 7. Фигурки из квадратиков, изображенные в левой части таблиц характеров в табл. 7.2, являются *диаграммами Юнга* для соответствующих представлений. Нетрудно видеть, что они состоят из строк, число квадратиков в которых соответствует структуре определенного разложения. Каждая строка диаграммы отвечает определенной длине цикла, и для каждого цикла имеется своя строка. Эти строки располагаются в порядке убывания числа квадратиков и выравниваются по левому краю.

Диаграммы Юнга удобно использовать для определения взаимосвязей между представлениями групп. Обратим внимание на то, что в каждой группе $S(N)$ каждой диаграмме Юнга можно сопоставить другую диаграмму, которая образуется из первой путем перестановки ее столбцов со строками, если только такая перестановка не оставляет диаграмму без изменения. Представления с такой взаимосвязью между их диаграммами Юнга называются *сопряженными* друг другу. Так, в группе $S(4)$ представления [4] и [1^4] образуют сопряженную пару, то же самое можно сказать о представлениях [3, 1] и [$2, 1^2$]. Представление [2^2] называется *самосопряженным*. Понятие о сопряженных представлениях важно для построения разрешенных принципом Паули состояний многоэлектронных систем. Представление [1^N] является полностью антисимметричным представлением группы $S(N)$. Оказывается, что единственный вариант, приводящий к появлению полностью антисимметричного представления в произведении представлений, возникает при умножении представления на сопряженное ему представление.

Таблица 7.2. Таблицы характеров для групп $S(2)$, $S(3)$ и $S(4)$

Д.Ю.	S(2)	(1 ²)	(2)
	[2]	1	1
	[1 ²]	1	-1

Д.Ю.	S(3)	(1 ³)	3(2, 1)	2(3)
	[3]	1	1	1
	[2, 1]	2	0	-1
	[1 ³]	1	-1	1

Д.Ю.	S(4)	(1 ⁴)	6(2, 1 ²)	3(2 ²)	8(3, 1)	6(4)
	[4]	1	1	1	1	1
	[3, 1]	3	-1	-1	0	1
	[2 ²]	2	0	2	-1	0
	[2, 1 ²]	3	1	-1	0	-1
	[1 ⁴]	1	-1	1	1	-1

Д. Ю. — диаграммы Юнга.

7.5. Состояния, разрешенные принципом Паули

Наиболее общая формулировка принципа Паули основана на том факте, что физической реальностью обладают только одномерные перестановочные состояния. Симметрическая группа

содержит всего два одномерных неприводимых представления — полносимметричное и полностью антисимметричное. Полная волновая функция системы, состоящей из эквивалентных частиц с полуцелым собственным угловым моментом (*фермионов*), должна быть полностью антисимметричной по отношению к перестановкам эквивалентных частиц. Это требование связано с тем, что представления для углового момента с полуцелыми значениями являются двузначными. Полная волновая функция системы из эквивалентных частиц с целочисленным собственным угловым моментом (*бозонов*) должна быть полносимметричной по отношению к перестановке эквивалентных частиц.

В задачах, при решении которых в гамильтониане явно не учитывается спин (к ним относится большинство рассматриваемых нами задач), необходимо принимать во внимание лишь перестановочные свойства спиновой функции. Эти свойства можно определить непосредственно из соответствующих симметрических групп, не обращаясь явно к рассмотрению групп углового момента. После этого остается лишь скомбинировать пространственные волновые функции так, чтобы они приобрели свойства соответствующей перестановочной симметрии. Для фермионов (например, электронов) пространственные и спинные функции должны преобразовываться по сопряженным неприводимым представлениям соответствующей группы $S(N)$, и тогда их произведение оказывается полностью антисимметричным. Для бозонов пространственные и спинные функции должны преобразовываться по одному и тому же неприводимому представлению, и тогда их произведение оказывается полносимметричным.

Допустимые типы перестановочной симметрии спиновых функций можно получить непосредственно путем рассмотрения диаграмм Юнга. Если собственный угловой момент частицы преобразуется по представлению D^s группы $R(3)$, то для системы из N таких частиц представление, по которому преобразуется полный собственный угловой момент, определяется произведением $(D^s)^N$ и соответствующими перестановочными ограничениями. Допустимыми перестановочными представлениями группы $S(N)$ являются только те, которые имеют не больше $2s + 1$ строк в своих диаграммах Юнга. Для электронов $s = 1/2$, и допустимые диаграммы Юнга могут включать не больше двух строк. С помощью табл. 7.2 можно убедиться, что два эквивалентных электрона могут обладать перестановочной симметрией, которая соответствует представлениям $[2]$ и $[1^2]$ группы $S(2)$; три эквивалентных электрона имеют перестановочную симметрию, отвечающую представлениям $[3]$ и $[2, 1]$ группы $S(3)$, а четыре эквивалентных электрона — перестановочную симметрию, отвечающую представлениям $[4]$, $[3, 1]$

и $[2^2]$ группы $S(4)$. Значения полного спина S , соответствующие этим представлениям, можно определить, приписывая максимальное значение m_s каждой ячейке в верхней строке диаграммы Юнга и последовательно уменьшающиеся значения m_s — нижним строкам, а затем суммируя указанные значения по всем ячейкам диаграммы Юнга. Для электронов всем ячейкам в верхней строке диаграммы Юнга приписывают значение $+1/2$, а ячейкам второй строки — значение $-1/2$. Для частиц со спином $s=1$ число m_s принимает значения $+1$, 0 и -1 . Такие значения приписывают трем строкам допустимых диаграмм Юнга.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим систему из четырех эквивалентных электронов. Допустимыми перестановочными представлениями такой системы являются $[4]$, $[3, 1]$ и $[2^2]$. Приписывая соответствующие значения ячейкам диаграмм Юнга, получим следующие результаты:

$$\begin{aligned}
 [4]: & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \hline \end{array} \\
 & \sum m_s = 4 \times \frac{1}{2} = 2 \\
 & S = 2
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

$$\begin{aligned}
 [3, 1]: & \begin{array}{|c|c|c|} \hline \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \hline -\frac{1}{2} & & \end{array} \\
 & \sum m_s = 3 \times \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1 \\
 & S = 1
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

$$\begin{aligned}
 [2^2]: & \begin{array}{|c|c|} \hline \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \hline -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \hline \end{array} \\
 & \sum m_s = 2 \times \frac{1}{2} - 2 \times \frac{1}{2} = 0 \\
 & S = 0
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

Если требуются представления группы $R(3)$, по которым преобразуются эти спиновые состояния, то найти их очень просто: ими являются представления D^s . Далее, число таких представлений определяется размерностью представления группы $S(N)$, которому они соответствуют. Результаты выкладок (7.5) — (7.7) показывают, что в данном случае имеется одно представление D^2 , три представления D^1 и два представления D^0 . К такому же результату приводит разложение произведения четырех представлений $D^{1/2}$.

После того как определены представления для спиновой части многочастичной волновой функции, следует подобрать пространственные функции с надлежащими перестановочными свойствами (иначе спроектировать их на соответствующее представление, или симметризовать по нему). С этой целью разработана систематическая процедура. Любое разбиение чисел N и, следовательно, любой класс группы $S(N)$ можно представить в виде

$$(\lambda) = (1^{b_1}, 2^{b_2}, \dots, N^{b_N}) \quad (7.8)$$

где b_1 — число циклов с длиной один, b_2 — число циклов с длиной два и т. д. При помощи указанного обозначения можно найти характеры для любого класса пространственной группы, который отвечает представлению $[\lambda]$ симметрической группы $S(N)$, если воспользоваться формулой

$$\chi_{\Gamma}(R); [\lambda] = \frac{1}{N!} \sum_{c_P \in S(N)} h_{c_P} \chi(P)_{[\lambda]} \prod_{i=1}^N [\chi(R^i)]^{b_i} \quad (7.9)$$

где $\chi_{\Gamma}(R); [\lambda]$ — характер R в Γ -представлении пространственной группы после симметризации соответственно представлению $[\lambda]$ группы $S(N)$, N — степень группы $S(N)$ (порядок этой группы равен $N!$); суммирование охватывает все классы c_P группы $S(N)$; h_{c_P} — порядок класса c_P группы $S(N)$; $\chi(P)_{[\lambda]}$ — характер перестановки P (в классе c_P) для представления $[\lambda]$ группы $S(N)$; произведение включает все длины циклов i в разбиениях класса (λ) [см. выражение (7.8)]; R^i — операция R пространственной группы, возведенная в степень i [например, $C^2(\phi)$ равно $C(2\phi)$]; наконец, $[\chi(R^i)]^{b_i}$ указывает, что результирующий характер возведен в степень b_i .

Формулу (7.9) сложнее описывать, чем ею пользоваться. Чтобы проиллюстрировать ее использование, построим сначала симметризованный и антисимметризованный квадраты представления D^1 . Это означает симметризацию соответственно представлениям $[2]$ и $[1^2]$ группы $S(2)$. Характеры представления D^1 в группе $R(3)$ можно найти в табл. 3.5, а таблица характеров для группы $S(2)$ приводится в табл. 7.2. Рассматривая сначала симметризацию соответственно представлению $[2]$, получаем для тождественного преобразования группы $R(3)$

$$\begin{aligned} \chi_{D^1}(E); [2] &= \frac{1}{2!} \{1 \times 1 \times [\chi(E^1)]^2 + 1 \times 1 \times [\chi(E^2)]\} = \\ &= \frac{1}{2!} [1 \times 1 \times (3)^2 + 1 \times 1 \times (3)] = 6 \end{aligned} \quad (7.10)$$

Для операции $C(\phi)$ группы $R(3)$ находим

$$\begin{aligned}
 \chi_{D^1}[C(\phi)]; [2] &= \frac{1}{2!} (1 \times 1 \times \{\chi[C(\phi)]\}^2 + 1 \times 1 \times \chi[C^2(\phi)]) \\
 &= \frac{1}{2!} [1 \times 1 \times (1 + 2 \cos \phi)^2 + 1 \times 1 \times (1 + 2 \cos 2\phi)] \\
 &= \frac{1}{2} (1 + 4 \cos \phi + 4 \cos^2 \phi + 1 + 2 \cos 2\phi) \\
 &= \frac{1}{2} (1 + 4 \cos \phi + 2 + 2 \cos 2\phi + 1 + 2 \cos 2\phi) \\
 &= \frac{1}{2} (4 + 4 \cos \phi + 4 \cos 2\phi) \\
 &= 2 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

При выводе этого выражения мы использовали (во второй строке выкладок) тот факт, что $C^2(\phi)$, т. е. удвоенная операция $C(\phi)$, эквивалентна операции $C(2\phi)$, а также (в четвертой строке выкладок) тригонометрическое тождество для $\cos^2 \phi$. Результирующее приводимое представление с характерами

$R(3)$	E	$C(\phi)$	(7.12)
Γ	6	$2 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$	

сводится к сумме $D^0 + D^2$. Симметризация функций представления D^1 соответственно представлению $[1^2]$ различается только характером класса (2) группы $S(2)$. В этом случае имеем

$$\begin{aligned}
 \chi_{D^1}(E); [1^2] &= \frac{1}{2!} \{1 \times 1 \times [\chi(E)]^2 + 1 \times (-1) \times [\chi(E^2)]\} = \\
 &= \frac{1}{2} (3^2 - 3) = 3
 \end{aligned} \tag{7.13}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{D^1}[C(\phi)]; [1^2] &= \frac{1}{2!} \{1 \times 1 \times (\chi[C(\phi)])^2 + 1 \times (-1) \times \chi[C^2(\phi)]\} = \\
 &= \frac{1}{2} [1 + 4 \cos \phi + 4 \cos^2 \phi - (1 + 2 \cos 2\phi)] = 1 + 2 \cos \phi
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

Это представление является неприводимым представлением D^1 . Спиновая функция, связанная с представлением $[2]$, соответствует триплетному состоянию. Пространственная симметрия сопряженного представления $[1^2]$ согласуется с этим. Следовательно, пространственная функция представления D^1 сочетается со спиновой функцией представления $[2]$, образуя со-

стояние 3P . Аналогично спиновая функция представления $[1^2]$ соответствует синглетному состоянию. Ее можно скомбинировать с пространственной функцией, соответствующей представлению $[2]$. Пространственные функции, преобразующиеся по представлениям D^0 и D^2 , сочетаются со спиновыми функциями представления $[1^2]$, приводя к состояниям 1S и 1D .

7.6. Символы термов

Использованные выше символы 1S , 3P , 1D являются частичными *символами термов*, которые указывают полный спиновый угловой момент S (не следует путать символ S для полного спинового квантового числа с аналогичным символом для нулевого значения полного орбитального квантового числа), а также полный орбитальный угловой момент L атома. Полный символ терма включает сведения о квантовых числах S , L и J (полном угловом моменте атома). Этот символ имеет вид ${}^{2S+1}L_J$, где $2S+1$ — число, указывающее спиновую мультиплетность состояния; L — квантовое число орбитального углового момента, условно записываемое с помощью буквенных обозначений $S, P, D, F, \dots$; J — квантовое число полного углового момента (обусловленного взаимодействием спинового и орбитального угловых моментов). Для многоэлектронных атомов L и S являются лишь приближенными квантовыми числами. (Квантовые числа L и S не поддаются прямому экспериментальному определению. Единственная реально наблюдаемая переменная углового момента — это полный угловой момент J .) Чем больше атомный номер элемента, тем хуже выполняется рассматриваемое приближение. Единственным истинным квантовым числом является полный угловой момент J . Для заданной электронной конфигурации атома каждый индивидуальный символ терма соответствует состоянию с различающейся энергией.

Определение значений J , приписываемых символам термов, осуществляется при помощи одной из двух схем связи (взаимодействия). Если взаимодействием спинового и орбитального угловых моментов (которое определяется релятивистскими эффектами) можно пренебречь по сравнению с эффектами отталкивания электронов (как это имеет место для атомов легких элементов), то полные значения L находят отдельно по одноэлектронным орбитальным моментам l , полные значения S — тоже отдельно по одноэлектронным спиновым моментам s , а полные значения J — по полным значениям L и S . Как было показано выше, перестановочная симметрия ограничивает допустимые комбинации значений L и S ; однако не существует ограничений на значения J , получаемые в схеме $L-S$ -взаимодействия. Допустимые представления D^J определяются про-

сто произведениями представлений D^L и D^S . Например, для состояния 3P атома углерода имеем

$$D^S \times D^L = D^1 \times D^1 = D^0 + D^1 + D^2 \quad (7.15)$$

и, следовательно, значения J оказываются равными 0, 1 и 2, а символы соответствующих термов — 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 . Для синглетных состояний спиновое представление является полносимметричным (D^0), а значит, J должно быть равно L , что приводит к термам 1S_0 и 1D_2 . Описанная выше схема связи (взаимодействия) известна под названием *схемы связи Рассела — Саундерса*, или *схемы $L-S$ -связи*.

Для атомов тяжелых элементов, в которых спин-орбитальное взаимодействие велико, применима *схема $j-j$ -связи*. Согласно этой схеме, сначала по значениям l и s для каждого электрона определяют одноэлектронные значения j . Затем по индивидуальным значениям j находят полные значения J . Перестановочная симметрия учитывается при рассмотрении взаимодействия эквивалентных электронов с одинаковыми значениями j . Набор состояний, возникающих из заданной электронной конфигурации, должен быть одинаковым при использовании как *схемы $j-j$ -взаимодействия*, так и *схемы связи Рассела — Саундерса*. Однако в *схеме $j-j$ -связи* значения S и L лишены смысла. В качестве примера рассмотрим снова конфигурацию p^2 . Единственными возможными для этой конфигурации значениями j являются $1/2$ и $3/2$, поскольку

$$D^{1/2} \times D^1 = D^{1/2} + D^{3/2} \quad (7.16)$$

Комбинируя эквивалентные значения $j = 1/2$ для двух электронов, находим

$$D^{1/2} \times D^{1/2} = D^0 + D^1 \quad (7.17)$$

но антисимметричным является только представление D^0 . Это приводит к значению J , равному нулю. Комбинируя эквивалентные значения $j = 3/2$, находим

$$D^{3/2} \times D^{3/2} = D^0 + D^1 + D^2 + D^3 \quad (7.18)$$

Представления D^0 и D^2 являются антисимметричными и соответствуют значениям J , равным нулю и двум. Наконец, комбинируя неэквивалентные значения j , получаем

$$D^{1/2} \times D^{3/2} = D^1 + D^2 \quad (7.19)$$

Вследствие неэквивалентности оба полученных представления допустимы. Это показывает, что возможны два состояния с $J = 0$ [согласно разложениям (7.17) и (7.18)], одно с $J = 1$ [согласно (7.19)] и два с $J = 2$ [согласно (7.18) и (7.19)], как

это и было установлено при рассмотрении атома углерода по схеме связи Рассела — Саундерса. Использование любой из описанных схем позволяет упростить расчеты, проводимые по теории возмущений, а также качественные обсуждения, основанные на соображениях, следующих из теории возмущений. В данной книге мы сосредоточим внимание главным образом на использовании схемы Рассела — Саундерса.

7.7. Применение схемы связи Рассела — Саундерса к атомам азота и протактиния

Применим теперь схему связи Рассела — Саундерса для установления допустимых принципом Паули состояний и символов термов еще двух систем. В качестве первого примера рассмотрим конфигурацию основного состояния азота N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$. Эта система имеет три электрона в незамкнутой p -оболочке. Ей соответствует перестановочная группа $S(3)$. Из диаграмм Юнга для группы $S(3)$ (см. табл. 7.2) видно, что допустимыми спиновыми представлениями данной системы являются $[3]$ и $[2, 1]$. Эти представления соответствуют значениям $S = 3/2$ и $1/2$, а следовательно, квартетному и дублетному спиновым состояниям. Пространственную функцию для квартетного состояния нужно спроектировать на представление $[1^3]$, сопряженное представлению $[3]$, а пространственную функцию для дублетного спинового состояния — на представление $[2, 1]$, поскольку оно является самосопряженным. Проектирование p -орбитали преобразуются по представлению D^1 . Проектирование тождественного преобразования на представление $[1^3]$ дает

$$\chi_{D^1}(E); [1^3] = \frac{1}{3!} \{1 \times 1 \times [\chi(E)]^3 + 3 \times (-1) \times [\chi(E^2)] [\chi(E)] + 2 \times 1 \times [\chi(E^3)]\} = \frac{1}{6} [27 - (3 \times 3 \times 3) + (2 \times 3)] = 1 \quad (7.20)$$

На данный момент достаточно указать, что единственным результатом проектирования является представление D^0 , так как только оно имеет характер тождественного преобразования, равный единице. Продолжим, однако, и найдем $\chi[C(\phi)]$:

$$\begin{aligned} \chi_{D^1}[C(\phi)]; [1^3] &= \frac{1}{3!} (1 \times 1 \times \{\chi[C(\phi)]\}^3 + 3 \times (-1) \times \\ &\quad \times \{\chi[C^2(\phi)]\} \{\chi[C(\phi)]\} + 2 \times 1 \times \{\chi[C^3(\phi)]\}) = \\ &= \frac{1}{6} [(7 + 12 \cos \phi + 6 \cos 2\phi + 2 \cos 3\phi) - \\ &\quad - 3(1 + 4 \cos \phi + 2 \cos 2\phi + 2 \cos 3\phi) + 2(1 + 2 \cos 3\phi)] = 1 \end{aligned} \quad (7.21)$$

[При выводе результата (7.21) мы воспользовались тригонометрическими соотношениями, позволяющими упростить выражение для произведений характеров вращений.] Для квартетного состояния получается только один терм, ${}^4S_{3/2}$.

Теперь спроектируем представление D^1 на представление $[2, 1]$, чтобы определить допустимые термы для дублетного состояния. Для тождественного преобразования находим

$$\chi_{D^1}(E); [2, 1] = \frac{1}{3!} (1 \times 2 \times [\chi(E)]^3 + 3 \times 0 \times [\chi(E^2)] [\chi(E)] + \\ + 2 \times (-1) \times [\chi(E^3)]) = \frac{1}{6} (54 + 0 - 6) = 8 \quad (7.22)$$

а для операции $C(\phi)$

$$\chi_{D^1}[C(\phi)]; [2, 1] = \frac{1}{3!} (1 \times 2 \times \{\chi[C(\phi)]\}^3 + \\ + 3 \times 0 \times \{\chi[C^2(\phi)]\} \{\chi[C(\phi)]\} + 2 \times (-1) \times \{\chi[C^3(\phi)]\}) = \\ = \frac{1}{6} [(14 + 24 \cos \phi + 12 \cos 2\phi + 4 \cos 3\phi) + 0 - (2 + 4 \cos 3\phi)] = \\ = 2 + 4 \cos \phi + 2 \cos 2\phi \quad (7.23)$$

Полученное приводимое представление имеет характеры

R(3)	E	C(φ)
Γ	8	2 + 4 cos φ + 2 cos 2φ

(7.24)

Это представление разлагается на $D^1 + D^2$. Таким образом, возникают дублетные состояния P и D . Комбинируя L и S для определения J , можно видеть, что для состояний P получаются представления

$$D^{1/2} \times D^1 = D^{1/2} + D^{3/2} \quad (7.25)$$

а для состояний D — представления

$$D^{1/2} \times D^2 = D^{3/2} + D^{5/2} \quad (7.26)$$

Итак, допустимыми дублетными термами являются ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$.

Символы термов для любого другого атома или иона с незамкнутой оболочкой можно установить аналогично тому, как это было показано на примере углерода или азота. Если система имеет больше одной незамкнутой оболочки, как в случае основных состояний атомов многих переходных и редкоземельных элементов, а также многих возбужденных состояний атомов всех элементов, кроме водорода, то каждую незамкнутую оболочку сначала рассматривают в отдельности, а затем комбинируют полученные результаты. На комбинации различных незамкнутых оболочек не существует ограничений, поскольку

электроны в них не являются эквивалентными. Например, элемент с порядковым номером 91 (протактиний) имеет конфигурацию основного состояния Ра: $[\text{Rn}] (7s)^2 (6d)^1 (5f)^2$. У этого атома имеются сразу две незамкнутые оболочки: d и f . Единственный $6d$ -электрон обуславливает субсостояние 2D , а два $5f$ -электрона — субсостояния 1S , 1D , 1G и 1I , а также 3P , 3F и 3H . Субсостояние 3D может комбинировать со всеми остальными во всех возможных сочетаниях. В табл. 7.3 показаны все

Таблица 7.3. Возможные термы, возникающие из электронной конфигурации $f^2 d^1$

Субсостояния конфигурации f^2	Термы, возникающие при комбинации с субсостоянием конфигурации d^1
1S	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$
1D	$^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}, ^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}$
1G	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}, ^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}, ^2H_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^2I_{11/2}, ^2I_{13/2}$
1I	$^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}, ^2H_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^2I_{11/2}, ^2I_{13/2}, ^2J_{13/2}, ^2J_{15/2}, ^2K_{15/2}, ^2K_{17/2}$
3P	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}, ^4P_{1/2}, ^4P_{3/2}, ^4P_{5/2}, ^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{7/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{9/2}$
3F	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}, ^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}, ^2H_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^4P_{1/2}, ^4P_{3/2}, ^4P_{5/2}, ^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{7/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{9/2}, ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^4H_{7/2}, ^4H_{9/2}, ^4H_{11/2}, ^4H_{13/2}$
3H	$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}, ^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}, ^2H_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^2I_{11/2}, ^2I_{13/2}, ^2J_{13/2}, ^2J_{15/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{9/2}, ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^4H_{7/2}, ^4H_{9/2}, ^4H_{11/2}, ^4H_{13/2}, ^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}, ^4J_{11/2}, ^4J_{13/2}, ^4J_{15/2}, ^4J_{17/2}$
Полный набор термов	$1^2S_{1/2}, 3^2P_{1/2}, 3^2P_{3/2}, 4^2D_{3/2}, 4^2D_{5/2}, 5^2F_{5/2}, 5^2F_{7/2}, 5^2G_{7/2}, 5^2G_{9/2}, 4^2H_{9/2}, 4^2H_{11/2}, 3^2I_{11/2}, 3^2I_{13/2}, 2^2J_{13/2}, 2^2J_{15/2}, 1^2K_{15/2}, 1^2K_{17/2}, 2^4P_{1/2}, 2^4P_{3/2}, 2^4P_{5/2}, 2^4D_{1/2}, 2^4D_{3/2}, 2^4D_{5/2}, 2^4D_{7/2}, 3^4F_{3/2}, 3^4F_{5/2}, 3^4F_{7/2}, 3^4F_{9/2}, 2^4G_{5/2}, 2^4G_{7/2}, 2^4G_{9/2}, 2^4G_{11/2}, 2^4H_{7/2}, 2^4H_{9/2}, 2^4H_{11/2}, 2^4H_{13/2}, 1^4I_{9/2}, 1^4I_{11/2}, 1^4I_{13/2}, 1^4I_{15/2}, 1^4J_{11/2}, 1^4J_{13/2}, 1^4J_{15/2}, 1^4J_{17/2}$

термы, возникающие в результате этого взаимодействия. Следует, однако, указать, что к атому Ра более применима схема $j-j$ -связи.

7.8. Относительная устойчивость термов

Существуют правила, позволяющие определять относительную устойчивость различных термов, возникающих из заданной электронной конфигурации. Прежде всего познакомимся с *правилом Гунда* (на самом деле существует несколько «правил Гунда», хотя чаще всего речь идет именно о том из них, которое обсуждается здесь). Согласно этому правилу, наиболее устойчивое состояние, возникающее из заданной конфигурации, должно иметь максимальную спиновую мультиплетность (см. разд. 7.10).

Применительно к рассмотренным выше атомам это означает, что низшее по энергии состояние атома углерода должно быть триплетным, а у атомов азота и протактиния низшими по энергии являются квартетные состояния. Помимо правила Гунда, определяющего спиновую мультиплетность, существуют правила для орбитального углового момента L и полного углового момента J , которые всегда выполняются только для низшего по энергии (основного) состояния. При заданном значении S основное состояние всегда характеризуется максимальным значением L . У атомов углерода и азота возможно только одно значение L при максимальной спиновой мультиплетности; однако для квартетного состояния протактиния возможен целый ряд значений квантового числа L . Максимальное значение L для квартетных состояний равно 7, что соответствует J -состоянию. Значение квантового числа полного углового момента J для состояния с низшей энергией зависит от заселенностей незамкнутой оболочки. При наличии только одной незамкнутой оболочки и при условии, что она заполнена меньше чем наполовину, низшему по энергии состоянию соответствует минимальное значение J , а если эта оболочка заполнена больше чем наполовину, то низшее по энергии состояние характеризуется максимальным значением J . Если оболочка заполнена точно наполовину, то единственным возможным значением L является нуль, что в сочетании с максимальным значением S приводит к единственному возможному значению квантового числа J . Правило, определяющее значение квантового числа J , не всегда выполняется при наличии нескольких незамкнутых оболочек. У рассмотренных выше атомов терм основного состояния в случае углерода имеет вид 3P_0 , у азота $^4S_{3/2}$ и, если предположить, что к протактинию применимо правило о минимальном значении J , основному состоянию этого атома должен соответствовать терм $^4J_{11/2}$.

Никогда не приходится проектировать состояния и термы на представления симметрических групп $S(N)$ со значением N , превышающим половину максимальной заселенности оболочки. Это ограничение становится понятным, если использовать подход, называемый *дырочным формализмом*. Угловой момент (спиновый, орбитальный или полный) для оболочки (уровня), способной принять q электронов, одинаков в тех случаях, когда эта оболочка (уровень) содержит N или $q - N$ электронов. Поэтому, например, конфигурации p^1 и p^5 приводят к одинаковым термам. То же самое верно в отношении конфигураций p^2 и p^4 . Среди d -оболочек для каждой пары d^1 и d^9 , d^2 и d^8 , d^3 и d^7 , а также d^4 и d^6 имеется одинаковый набор термов. Например, выше мы показали, что конфигурация $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ атома углерода приводит к термам 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 и 1S_0 , при-

чем терм 3P_0 соответствует основному состоянию. Точно такие же термы получаются для конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ атома кислорода. Однако в этом случае основному состоянию соответствует терм 3P_2 , поскольку рассматриваемая оболочка заполнена более чем наполовину.

Если требуется установить только терм основного состояния при заданной конфигурации, то можно полностью обойтись без проектирования на представление симметрической группы с использованием формулы (7.9). Дело в том, что возможно прямое построение диаграмм Юнга, соответствующих должному значению квантового числа L при заданном значении спинового квантового числа S , и для нахождения максимального значения L можно применять методику, аналогичную той, которая использовалась при выводе формул (7.5) — (7.7) для определения полного спина. Диаграмма Юнга, соответствующая наличию нескольких эквивалентных электронов в оболочке с заданным значением l , должна включать не больше $2l + 1$ строк. Максимальное значение m , отвечающее рассматриваемому значению l , приписывается верхней строке диаграммы, а ее следующим строкам приписываются последовательно убывающие значения m . Результирующее максимальное значение L определяется суммой найденных таким образом значений m . Например, для p^n -оболочек получаются диаграммы Юнга для пространственных функций, соответствующих максимальному значению спина S :

Конфигурация						
	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
Диаграммы Юнга:						
$\sum m$:	1	1	0	1	1	0
Терм:	2P	3P	4S	3P	2P	1S

а для конфигураций d^n

Конфигурация										
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Диаграммы Юнга:										
$\sum m$:	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
Терм:	2D	3F	4F	5D	6S	5D	4F	3F	2D	1S

У атомов легких элементов состояния с одинаковыми спиновым и орбитальным моментами S и L , но с разным полным угловым моментом J мало отличаются по энергии, но у состояний с неодинаковыми S и/или L такое различие по энергии значительно больше. Например, у атома углерода относительные энергии состояний, возникающих из конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, если принять за нулевой уровень состояние 3P_0 , таковы: $16,4 \text{ см}^{-1}$ (состояние 3P_1), $43,4 \text{ см}^{-1}$ (3P_2), $10\,193,7 \text{ см}^{-1}$ (1D_2) и $21\,684,4 \text{ см}^{-1}$ (1S_0). Расщепления, соответствующие различным значениям J при постоянных значениях S и L , обусловлены спин-орбитальными взаимодействиями. Эти взаимодействия связаны с релятивистскими эффектами. Для их вычисления необходимо явно учитывать спиновый угловой момент в гамильтониане. Расщепления, соответствующие различным значениям S и L , обусловлены различиями в эффектах межэлектронного отталкивания для соответствующих состояний. Спиновый угловой момент в подобных расчетах не учитывается. Применимость схемы связи Рассела — Саундерса определяется условием, чтобы эффекты межэлектронного отталкивания намного превышали спин-орбитальные взаимодействия. Если выполняется обратное условие (как это имеет место в атомах тяжелых элементов), то должна применяться схема $j-j$ -связи.

7.9. Детерминантные волновые функции

Правильно антисимметризованные (т. е. спроектированные на представления симметрических групп) волновые функции для систем, не обладающих другим вырождением, кроме «спинового вырождения», можно конструировать в виде детерминантов из одноэлектронных функций. Если символом $\psi_a(i)$ обозначить нормированную одноэлектронную волновую функцию для i -го электрона, включающую спиновую часть, а символом Ψ — полную волновую функцию многоэлектронной системы, то, согласно Слейтеру [7],

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (7.27)$$

В связи с таким представлением полных волновых функций многоэлектронных систем обратим внимание на два существенных свойства детерминантов. Во-первых, перестановка любых двух строк либо столбцов детерминанта приводит к изменению его знака. Перестановка столбцов детерминантной волновой функции эквивалентна перестановке двух электронов; следовательно, функция такого вида действительно является антисим-

метричной. Во-вторых, при наличии в детерминанте двух одинаковых строк или столбцов он должен быть равен нулю. Применительно к детерминантной волновой функции наличие двух идентичных строк означает идентичность двух одноэлектронных функций. Таким образом, детерминантная форма волновой функции требует, чтобы любые две одноэлектронные функции различались по крайней мере одним квантовым числом, если речь идет об атомной системе.

Чтобы проиллюстрировать применение детерминантных волновых функций, рассмотрим подробно двухэлектронную систему. Для такой системы детерминантная волновая функция имеет вид

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \quad (7.28)$$

Заметим, что перестановка индексов электронов заставляет детерминантную функцию изменить знак, а если ψ_1 и ψ_2 совпадают, то оба члена в нижней строке равенства (7.28) оказываются одинаковыми и функция обращается в нуль. Другими словами, детерминантная функция удовлетворяет принципу Паули.

Детерминантные волновые функции часто записывают в сокращенной форме, указывая только вид главной диагонали детерминанта, например:

$$\Psi = \det \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \} \quad (7.29)$$

или

$$\Psi = | \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N | \quad (7.29a)$$

Такая форма записи предполагает в неявном виде наличие нормирующего множителя $(N!)^{-1/2}$. Для систем, в которых имеется вырождение, как, например, частично заполненные оболочки p , d , f и т. д., волновую функцию необходимо записывать в виде линейной комбинации детерминантов. В таких случаях для определения правильной линейной комбинации требуемых детерминантов можно воспользоваться свойствами соответствующей симметрической группы. Однако часто оказывается проще использовать однодетерминантную функцию для той части волновой функции, которая отвечает замкнутой оболочке, и при помощи симметрической группы отыскивать часть, отвечающую незамкнутой оболочке, заранее не включая ее в детерминант.

7.10. Метод самосогласованного поля (ССП) Хартри — Фока

В разд. 7.1, где мы познакомились с приближением центрального поля, применяемым для изучения строения атомов, было проведено краткое обсуждение метода самосогласованного поля

(ССП) на качественном уровне. В данном разделе мы обсудим этот метод несколько более подробно и выведем используемые в нем уравнения. Кроме того, мы воспользуемся промежуточными результатами выкладок, чтобы обосновать правило Гунда.

Запишем сначала уравнение Шредингера в виде

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7.30)$$

где Ψ означает многоэлектронную волновую функцию рассматриваемой системы. Энергию выразим как ожидаемое значение гамильтониана. Если функция Ψ нормирована, то

$$E = \langle H \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (7.31)$$

Конкретизируем наши рассуждения путем рассмотрения двухэлектронной системы с волновой функцией, представленной в виде надлежащим образом антисимметризованного произведения одноэлектронных функций, как это сделано в выражении (7.28). Это позволяет записать

$$E = \frac{1}{2} \langle \psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2) | \hat{H} | \psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle = \langle H \rangle \quad (7.32)$$

Гамильтониан двухэлектронного атома включает следующие члены:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (7.33)$$

Энергию такого атома можно представить в виде суммы ожидаемых значений всех членов указанного гамильтониана:

$$E = \langle H \rangle = -\frac{1}{2} \langle \nabla_1^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle \nabla_2^2 \rangle - Z \langle \frac{1}{r_1} \rangle - Z \langle \frac{1}{r_2} \rangle + \langle \frac{1}{r_{12}} \rangle \quad (7.34)$$

Рассмотрим теперь каждый член выражения (7.34) в отдельности. Для члена $\langle \nabla_1^2 \rangle$ можно записать

$$\langle \nabla_1^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2) | \nabla_1^2 | \psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle \quad (7.35)$$

Если развернуть это выражение и выделить в нем интегралы по координатам индивидуальных электронов, то получим

$$\begin{aligned} \langle \nabla_1^2 \rangle = \frac{1}{2} [& \langle \psi_1(1) | \nabla_1^2 | \psi_1(1) \rangle \langle \psi_2(2) | \psi_2(2) \rangle - \\ & - \langle \psi_1(1) | \nabla_1^2 | \psi_2(1) \rangle \langle \psi_2(2) | \psi_1(2) \rangle - \langle \psi_2(1) | \nabla_1^2 | \psi_1(1) \rangle \langle \psi_1(2) | \psi_2(2) \rangle + \\ & + \langle \psi_2(1) | \nabla_1^2 | \psi_2(1) \rangle \langle \psi_1(2) | \psi_1(2) \rangle] \end{aligned} \quad (7.36)$$

При условии, что одноэлектронные функции принадлежат к ортонормированному набору, интегралы $\langle \psi_2(2) | \psi_2(2) \rangle$ и $\langle \psi_1(2) | \psi_1(2) \rangle$ оказываются равными единице, а интегралы $\langle \psi_2(2) | \psi_1(2) \rangle$ и $\langle \psi_1(2) | \psi_2(2) \rangle$ — нулю. Таким образом, ожидае-

мое значение оператора ∇_1^2 сводится к

$$\langle \nabla_1^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle \psi_1(1) | \nabla_1^2 | \psi_1(1) \rangle + \langle \psi_2(1) | \nabla_1^2 | \psi_2(1) \rangle] \quad (7.37)$$

Если провести такие же выкладки для $\langle \nabla_2^2 \rangle$, то получим

$$\langle \nabla_2^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle \psi_1(2) | \nabla_2^2 | \psi_1(2) \rangle + \langle \psi_2(2) | \nabla_2^2 | \psi_2(2) \rangle] \quad (7.38)$$

Электроны неразличимы между собой, и поэтому первый член в правой части выражения (7.37) равен соответствующему члену выражения (7.38); то же самое можно сказать и о вторых членах. Это означает, что

$$\langle \nabla_1^2 \rangle + \langle \nabla_2^2 \rangle = \langle \psi_1 | \nabla^2 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \nabla^2 | \psi_2 \rangle \quad (7.39)$$

В правой части этого равенства мы опустили индексы электронов. Аналогично можно найти, что

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{r_2} \right\rangle = \langle \psi_1 | \frac{1}{r} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \frac{1}{r} | \psi_2 \rangle \quad (7.40)$$

Оператор $1/r_{12}$ включает сразу оба электрона. Следовательно, интеграл $\langle 1/r_{12} \rangle$ нельзя разделить на одноэлектронные члены. Вычисляя его ожидаемое значение с антисимметричной волновой функцией, получаем

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = & \frac{1}{2} [\langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle - \\ & - \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle - \langle \psi_2(1) \psi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle + \\ & + \langle \psi_2(1) \psi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle] \quad (7.41) \end{aligned}$$

Первый и последний интегралы в правой части выражения (7.41) различаются лишь перестановкой индексов электронов. Следовательно, они имеют одинаковое численное значение. То же самое относится ко второму и третьему интегралам. Учитывая это, запишем

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = & \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle - \\ & - \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle \quad (7.42) \end{aligned}$$

Подставляя выражения (7.39), (7.42) в (7.34), находим для ожидаемого значения гамильтониана

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & -\frac{1}{2} \langle \psi_1 | \nabla^2 | \psi_1 \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_2 | \nabla^2 | \psi_2 \rangle - Z \langle \psi_1 | \frac{1}{r} | \psi_1 \rangle - \\ & - Z \langle \psi_2 | \frac{1}{r} | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle - \\ & - \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(1) \psi_1(2) \rangle \quad (7.43) \end{aligned}$$

Первый член в этом выражении дает кинетическую энергию

электрона на орбитали ψ_1 , второй член — кинетическую энергию электрона на орбитали ψ_2 . Третий и четвертый члены описывают притяжение к ядру электронов на орбиталях ψ_1 и ψ_2 соответственно. Пятый член описывает электростатическое отталкивание между двумя электронами, один из которых находится на орбитали ψ_1 , а другой — на орбитали ψ_2 . Этот член называется *кулоновским интегралом*. Шестой член тоже описывает электростатическое взаимодействие электронов, однако его физическая интерпретация оказывается более сложной. Распределение заряда для электрона 1 описывается в нем произведением $\psi_1^*(1)\psi_2(1)$, аналогичное произведение дает распределение заряда для электрона 2. Этот интеграл, называемый *обменным интегралом*, обуславливает различие в энергии между синглетным и триплетным состояниями двухэлектронной системы. Функции $\psi_\mu(i)$ включают пространственные и спиновые координаты электрона i . Оператор $1/r_{12}$ воздействует только на пространственные координаты. Поэтому вследствие ортогональности различных спиновых функций обменный интеграл отличается от нуля только в том случае, если две входящие в него спиновые функции совпадают. По своей природе этот интеграл имеет положительное значение, поскольку описывает электростатическое отталкивание, но он входит в ожидаемое значение гамильтониана $\langle H \rangle$ с отрицательным знаком. Следовательно, если спины электронов одинаковы, то вычисленная энергия двухэлектронного атома, при заданных пространственных частях функций ψ_1 и ψ_2 , оказывается ниже, чем в случае, когда спины электронов различаются. Триплетные состояния соответствуют наличию у электронов одинакового спина, и поэтому из двух спиновых состояний, возникающих в двухэлектронной системе, они характеризуются более низкой энергией, а этот вывод согласуется с правилом Гунда.

Уравнение (7.43) можно обобщить на случай многоэлектронного атома. В обобщенное выражение должны войти члены, которые описывают кинетическую энергию и притяжение электронов к ядрам и включают одноэлектронную волновую функцию на каждой занятой спинорбитали (т. е. функции пространственных и спиновых координат), а кроме того, кулоновский и обменный интегралы для каждой пары электронов. Результирующее выражение имеет вид

$$\langle H \rangle = \sum_{\mu}^{\text{по занятым орбиталям}} \langle \psi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} | \psi_\mu \rangle + \\ + \sum_{\mu < \nu} \sum [\langle \psi_\mu \psi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\mu \psi_\nu \rangle - \langle \psi_\mu \psi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\nu \psi_\mu \rangle] \quad (7.44)$$

где индексы электронов определяются последовательностью появления орбиталей в кулоновских и обменных интегралах. Ограничение $\mu < \nu$ при суммировании кулоновских и обменных членов введено, чтобы предотвратить повторный учет взаимодействия каждой пары электронов.

Выражение (7.44) служит отправной точкой для вывода уравнений самосогласованного поля Хартри — Фока. Процедура их вывода заключается в том, чтобы минимизировать выражение (7.44) путем варьирования орбиталей (таким образом, она является вариационной процедурой), соблюдая при этом требование, чтобы одноэлектронные орбитали были ортонормированными. Для этого используется математический прием, называемый методом *множителей Лагранжа* (см. разд. 5-1 в книге [7]). Варьируемую функцию представляют в виде суммы рассматриваемой функции и произведений каждого ограничительного условия на неопределенный (постоянный) множитель. Вариация этой суммы считается равной нулю. В данном случае ограничительными условиями являются требования нормированности каждой орбитали и ортогональности каждой пары орбиталей. Таким образом, варьируемую величину следует записать в виде $(\langle H \rangle + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu} \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle)$, где $\lambda_{\mu\nu}$ — множители Лагранжа. Варьируя это выражение по одной из орбиталей, скажем $\psi_{\mu}(1)$, получим (восстанавливая индексы электронов)

$$\frac{\partial (\langle H \rangle + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu} \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle)}{\partial \psi_{\mu}(1)} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \psi_{\mu}(1) + \\ + \sum_{\nu} \langle \psi_{\nu}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{\nu}(2) \rangle \psi_{\mu}(1) - \sum_{\nu} \langle \psi_{\nu}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{\mu}(2) \rangle \psi_{\nu}(1) + \\ + \lambda_{\mu\mu} \psi_{\mu}(1) + \text{Комплексно-сопряженная величина} \quad (7.45)$$

В уравнении (7.45) явно выписанные члены получаются при наличии функции ψ_{μ} в левой части интеграла, а соответствующие комплексно-сопряженные члены появляются, если функция ψ_{μ} оказывается в правой части интеграла. В результате суммирования по μ остается только один член, содержащий индекс μ . Суммирование по ν остается и не распространяется только на члены $\lambda_{\mu\nu} \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle$. Волновые функции можно сконструировать так, что из этих членов останутся только те, в которых $\nu = \mu$.

Теперь, чтобы минимизировать рассматриваемую функцию, следует принять, что выражение (7.45) равно нулю. Если сумма функции и комплексно-сопряженной ей величины должна быть равна нулю, то каждая из них порознь тоже должна быть равна нулю. Следовательно, можно записать

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \psi_{\mu}(1) + \sum_{\nu} \left[\langle \psi_{\nu}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{\nu}(2) \rangle \psi_{\mu}(1) - \right. \\ \left. - \langle \psi_{\nu}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{\mu}(2) \rangle \psi_{\nu}(1) \right] + \lambda_{\mu\mu} \psi_{\mu}(1) = 0 \quad (7.46)$$

Отметим, что кроме второго члена в квадратных скобках все остальные члены содержат в качестве множителя функцию $\psi_\mu(1)$. К тому же последний член представляет собой произведение численной постоянной и функции $\psi_\mu(1)$. Если бы каким-то образом удалось заменить $\psi_\nu(1)$ на $\psi_\mu(1)$, то уравнение (7.46) имело бы вид уравнения на собственные значения, в котором $\psi_\mu(1)$ и $-\lambda_{\mu\mu}$ играли бы соответственно роль собственной функции и собственного значения. Запишем указанный член уравнения (7.46) в интегральной форме:

$$\langle \psi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\mu(2) \rangle \psi_\nu(1) = \int \psi_\nu^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\mu(2) dv_2 \psi_\nu(1) \quad (7.47)$$

Если умножить и разделить выражение (7.47) на произведение $\psi_\mu^*(1) \psi_\mu(1)$, то после некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{\psi_\mu^*(1) \psi_\mu(1)}{\psi_\mu^*(1) \psi_\mu(1)} \langle \psi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_\mu(2) \rangle \psi_\nu(1) = \\ = \left[\frac{\int_{v_2} \psi_\mu^*(1) \psi_\nu^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\nu(1) \psi_\mu(2) dv_2}{\psi_\mu^*(1) \psi_\mu(1)} \right] \psi_\mu(1) \end{aligned} \quad (7.48)$$

Интеграл в правой части этого равенства похож на обменный интеграл, однако интегрирование в нем проводится только по координатам электрона 2. Выражение, стоящее в квадратных скобках, называется *обменным оператором* и обозначается символом $\hat{K}_{\mu\nu}$. Если выражение $\langle \psi_\nu(2) | 1/r_{12} | \psi_\nu(2) \rangle$ назвать *кулоновским оператором*, обозначив его символом $\hat{J}_{\mu\nu}$, то уравнение (7.46) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_\nu (\hat{J}_{\mu\nu} - \hat{K}_{\mu\nu}) \right] \psi_\mu(1) = \epsilon_\mu \psi_\mu(1) \quad (7.49)$$

где величина $-\lambda_{\mu\mu}$ заменена на ϵ_μ . Уравнение (7.49) представляет собой псевдоуравнение на собственные значения. Оператор в скобках называется *оператором Фока* и обозначается символом $\hat{F}(1)$. Это уравнение можно записать в сокращенной форме как

$$\hat{F} \psi_\mu = \epsilon_\mu \psi_\mu \quad (7.50)$$

Оператор Фока можно построить для каждой занятой одноэлектронной орбитали системы. Псевдоуравнения на собственные значения могут быть решены для каждой орбитали. Однако оператор Фока содержит операторы $\hat{J}_{\mu\nu}$ и $\hat{K}_{\mu\nu}$, зависящие от распределения всех электронов, кроме того электрона, который описывается данным уравнением на собственные значения. Вот

почему, как уже указывалось ранее, эти уравнения приходится решать при помощи итерационной процедуры.

Сопоставим теперь уравнения Хартри — Фока с полной энергией системы в приближении независимых частиц. Прежде всего из уравнения (7.50) видно, что ϵ_μ является ожидаемым значением оператора $\hat{F}$, вычисленным с одноэлектронной функцией ψ_μ :

$$\langle \psi_\mu | \hat{F} | \psi_\mu \rangle = \epsilon_\mu \quad (7.51)$$

Если обозначить одноэлектронный оператор $-\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r$ символом $\hat{h}$, а оператор $J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}$ символом $G_{\mu\nu}$, то выражение (7.44) для энергии многоэлектронной системы в приближении независимых частиц приобретает вид

$$E = \sum_\mu^N h_{\mu\mu} + \sum_\mu^{v-1} \sum_\nu^N G_{\mu\nu} \quad (7.52)$$

где $h_{\mu\mu} = \langle \psi_\mu | \hat{h} | \psi_\mu \rangle$; $G_{\mu\nu}$ равно члену в скобках в выражении (7.44), а N — число занятых одноэлектронных орбиталей. Ожидаемое значение оператора Фока ϵ_μ можно записать (с учетом того, что, согласно равенству (7.49), $G_{\mu\mu} = 0$) так:

$$\epsilon_\mu = h_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^N G_{\mu\nu} \quad (7.53)$$

Просуммируем теперь ϵ_μ по всем занятым одноэлектронным орбиталям системы:

$$\sum_\mu^N \epsilon_\mu = \sum_\mu^N h_{\mu\mu} + \sum_\mu^N \sum_{\nu \neq \mu}^N G_{\mu\nu} \quad (7.54)$$

Сравнивая равенства (7.52) и (7.54), прежде всего обратим внимание на то, что полная энергия многоэлектронной системы не равна сумме собственных значений оператора Фока (эти значения по причинам, которые вскоре станут понятными, будем называть орбитальными энергиями). На самом деле сумма орбитальных энергий учитывает электронные взаимодействия дважды. Однако полную энергию системы можно выразить через орбитальные энергии, если вычесть из их суммы лишнее электронное взаимодействие:

$$E = \sum_\mu^N \epsilon_\mu - \sum_\mu^{v-1} \sum_\nu^N G_{\mu\nu} \quad (7.55)$$

Рассмотрим теперь потенциал ионизации атома. Он должен быть равен разности полных электронных энергий для иона и нейтрального атома. Пронумеруем электроны таким образом, чтобы символом N был обозначен электрон, удаляемый, скажем, с орбитали с индексом λ . Полагая, что при ионизации не проис-

ходит никаких изменений в других орбиталях, и пользуясь выражениями (7.52) и (7.53), можно записать

$$\begin{aligned} E(\text{ион}) - E(\text{нейтральная система}) &= \\ &= \sum_{\mu}^{N-1} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^{v-1} \sum_{\nu}^{N-1} G_{\mu\nu} - \sum_{\mu}^N h_{\mu\mu} - \sum_{\mu}^{v-1} \sum_{\nu}^N G_{\mu\nu} = \\ &= -h_{\lambda\lambda} - \sum_{\nu \neq \lambda}^N G_{\nu\lambda} = -\varepsilon_{\lambda} \end{aligned} \quad (7.56)$$

Следовательно, потенциал ионизации при удалении электрона с орбитали ψ_{λ} равен отрицательной величине хартри-фоковского собственного значения для этой орбитали, *если предположить, что ионизация не вызывает реорганизации электронного распределения для других электронов*. Это утверждение принято называть *теоремой Купманса*. В действительности предположение, на котором основывается эта теорема, строго не выполняется. При ионизации одного электрона поле, действие которого испытывают остальные электроны, изменяется. Поэтому будет правильнее уравнения ССП решать отдельно для иона и нейтрального атома и потенциал ионизации определять как разность двух полученных значений. Однако потенциал ионизации, вычисленный при помощи теоремы Купманса, во многих случаях оказывается достаточно хорошим приближением к истинному потенциалу ионизации и поэтому часто используется как его оценка из-за простоты вычисления. В качестве примера укажем, что вычисления (близкие по точности к хартри-фоковскому пределу) первого потенциала ионизации атомов гелия, бериллия и неона на основе теоремы Купманса приводят к значениям 0,918, 0,309 и 0,850 эВ соответственно, тогда как экспериментальные значения для этих атомов равны 0,899, 0,341 и 0,789 эВ.

В первых расчетах, проводившихся методом ССП, уравнения Хартри—Фока решали, начиная с заранее подобранной пробной функции, которую численно варьировали до достижения самосогласования. Большинство современных хартри-фоковских расчетов включает разложение функции ψ_{μ} , которую представляют в виде линейной комбинации специально подобранных базисных функций. Коэффициенты этого линейного разложения играют роль вариационных параметров. Подробное рассмотрение таких расчетов проводится в следующем разделе. Расчеты методом ССП атомов и молекул мы обсудим после предварительного обсуждения молекул. Из того что было изложено в данном разделе, для нас сейчас важнее всего представление об орбитальной энергии, а также понимание смысла членов межэлектронного отталкивания двух типов, которые входят в выражение для полной энергии многоэлектронной системы, когда его получают при помощи надлежащим образом антисимметризованного произведения одноэлектронных орбиталей.

7.A. Приложение: свойства симметрических групп

Простейший способ записать операцию перестановки заключается в том, что сначала исходные индексы объектов располагают в строке, а затем под ней, в другой строке, указывают индексами *положения, в которые переходят эти объекты*. Возвращаясь к записи (7.4), можно проделать это для группы перестановок $S(3)$ таким образом:

$$\begin{aligned} E &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}, & P_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, & P_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \\ P_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, & P_4 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, & P_5 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.A1) \end{aligned}$$

(Указанный способ записи называется активным. Существует еще пассивный способ записи, при котором во второй строке указывают объекты в исходной последовательности, а в первой — их положения после перестановки.) Пользуясь такой системой записи, можно определить произведение двух перестановок. Условие перемножения операций любой группы заключается в том, что операция, записанная справа, выполняется первой. Для произведения перестановок $P_1 P_2$ это означает следующее:

$$\begin{aligned} P_1 P_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} \quad (7.A2) \end{aligned}$$

Обратим внимание на метод построения произведения. В результате выполнения первой операции, записанной справа, объект номер один переходит в положение три. Для второй перестановки он превращается в объект номер три, который затем переходит в объект номер один. Точно так же, начиная с правой операции, объект два переходит в объект один, потом снова в объект два, а объект три переходит сначала в объект два, а затем в объект три. В запись (7.A2) включены стрелки, при помощи которых можно проследить за результатами перестановок.

Существует и более компактная форма записи перестановок, чем указанная выше. Способ записи *структуры цикла* использует только одну строку индексов. Сначала выбирается исходный индекс. Вторым индекс (при активном способе записи) указывает положение, в которое переходит первый объект, третий индекс — положение, в которое переходит объект в результате

дальнейшей перестановки, и т. д., пока цикл не завершится достижением положения, из которого объект возвращается в исходное положение для данного цикла. Если первый цикл охватывает не все объекты, то за пределами этого цикла выбирают новый исходный индекс и процесс повторяют до тех пор, пока он не охватит все объекты. Индексы в каждом цикле заключают в скобки. Циклы могут иметь произвольную длину и содержать от 1 до N индексов. Например, для группы $S(3)$ можно записать

$$\begin{aligned} E &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = (1)(2)(3), & P_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = (1 \ 2 \ 3) \\ P_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = (1 \ 3 \ 2), & P_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = (1)(2 \ 3) \\ P_4 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = (1 \ 2)(3), & P_5 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = (1 \ 3)(2) \quad (7.A3) \end{aligned}$$

При таком способе записи умножение перестановок несколько усложняется. В этом случае перестановку, записанную справа, тоже выполняют первой. Начинают с того, что в правой перестановке выбирают какой-нибудь исходный индекс. Его записывают как первый индекс в произведении. Затем отыскивают индекс, в который переходит исходный индекс в правой перестановке, среди индексов левой перестановки, а в произведении перестановок указывают на втором месте тот индекс, в который переходит найденный индекс левой перестановки после ее выполнения. Далее начинают с того индекса, который только что записан в произведении, и повторяют для него все указанные выше операции, пока в произведении не образуется цикл. При необходимости процесс повторяют со следующим исходным индексом до тех пор, пока произведение не включит всех индексов. Например, для произведения перестановок $(1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5) \times (1 \ 2 \ 4)(3 \ 5)$ группы $S(5)$ процедуру можно начать с индекса 1 в правой операции. Этот индекс в правой записи переходит в индекс 2. В левой записи 2 переходит в 3, так что в произведении перестановок следует после 1 указать 3. Далее необходимо выбрать индекс 3 в правой перестановке. В результате этой перестановки 3 переходит в 5. В левой перестановке 5 переходит в 1. Таким образом, в произведении завершается первый цикл. Теперь выберем индекс 2 в правой перестановке. Этот индекс переводится в 4. В левой перестановке 4 переходит в 5, так что во втором цикле произведения следует записать 2 и затем 5. Далее в правой перестановке выбирается индекс 5. Эта перестановка переводит 5 в 3, а левая перестановка переводит 3 в 4, и последний индекс заносится во второй цикл произведения. В правой перестановке 4 переходит в 1, а в левой переста-

новке 1 переходит в 2. Таким образом, цикл завершается, и все индексы теперь оказываются исчерпанными. Итак, мы получаем

$$(1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5) \times (1 \ 2 \ 4)(3 \ 5) = (1 \ 3)(2 \ 5 \ 4) \quad (7.A4)$$

Используя любой способ записи и любые правила умножения, можно построить таблицу умножения для симметрической группы. Таблица умножения для группы $S(3)$ показана в табл. 7.A1. На ее примере можно проследить все особенности

Таблица 7.A1. Таблица умножения элементов группы $S(3)$ ^a

$S(3)$	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)	(1 3)(2)
(1)(2)(3)	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)	(1 3)(2)
(1 2 3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1)(2)(3)	(1 2)(3)	(1 3)(2)	(1)(2 3)
(1 3 2)	(1 3 2)	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3)(2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)
(1)(2 3)	(1)(2 3)	(1 3)(2)	(1 2)(3)	(1)(2)(3)	(1 3 2)	(1 2 3)
(1 2)(3)	(1 2)(3)	(1)(2 3)	(1 3)(2)	(1 2 3)	(1)(2)(3)	(1 3 2)
(1 3)(2)	(1 3)(2)	(1 2)(3)	(1)(2 3)	(1 3 2)	(1 2 3)	(1)(2)(3)

^a В таблице указаны результаты умножения операций, взятых в такой последовательности: (операция из левого столбца) $\times$ (операция из верхней строки).

таблицы умножения любой конечной группы. Заметим, что каждая строка и каждый столбец содержат все операции группы и что каждая операция встречается в каждой строке и в каждом столбце только по одному разу. В частности, всегда существуют две операции, произведение которых представляет собой тождественное преобразование. Такие операции называются *обратными* по отношению друг к другу. Операции (1) (2) (3), (1) (2 3), (1 2) (3) и (1 3) (2) являются обратными по отношению к себе, а операции (1 2 3) и (1 3 2) обратны друг к другу, иначе это можно записать так: $P_1 = P_2^{-1}$ или $P_1 P_2 = P_2 P_1 = E$.

Операции и обратные им операции можно использовать, чтобы ввести определение *сопряженных* операций. Если операция A^{-1} является обратной по отношению к операции A , а B — произвольная операция, то произведение $A^{-1}BA$ называется сопряженным для B по отношению к A . Наборы операций, взаимно сопряженных друг другу (т. е. связанных сопряженными соотношениями), образуют *классы* группы. В табл. 7.A2 указаны сопряженные операции группы $S(3)$. Из рассмотрения этой таблицы видно, что операция (1) (2) (3) не сопряжена никакой другой операцией и поэтому сама по себе образует отдельный класс. Операции (1 2 3) и (1 3 2) являются взаимно сопряженными и поэтому образуют класс; то же самое можно сказать об операциях (1) (2 3), (1 2) (3) и (1 3) (2). Таблица

Таблица 7.А2. Таблица сопряженных операций группы $S(3)$

A^{-1}							A
	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)	(1 3)(2)	
(1)(2)(3)	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)	(1 3)(2)	(1)(2)(3)
(1 3 2)	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1 2)(3)	(1 3)(2)	(1)(2 3)	(1 2 3)
(1 2 3)	(1)(2)(3)	(1 2 3)	(1 3 2)	(1 3)(2)	(1)(2 3)	(1 2)(3)	(1 3 2)
(1)(2 3)	(1)(2)(3)	(1 3 2)	(1 2 3)	(1)(2 3)	(1 3)(2)	(1 2)(3)	(1)(2 3)
(1 2)(3)	(1)(2)(3)	(1 3 2)	(1 2 3)	(1 3)(2)	(1 2)(3)	(1)(2 3)	(1 2)(3)
(1 3)(2)	(1)(2)(3)	(1 3 2)	(1 2 3)	(1 2)(3)	(1)(2 3)	(1 3)(2)	(1 3)(2)

сопряженных операций любой конечной группы позволяет установить структуру ее классов. Нас интересуют в первую очередь два важных обстоятельства, касающиеся классов. Во-первых, для любой группы число классов совпадает с числом неприводимых представлений. Во-вторых, в таблице характеров все операции, принадлежащие одному классу, имеют одинаковые характеры.

Для симметрических групп существует более простой способ установления структуры классов. Оказывается, что все операции, имеющие одинаковую *структуру циклов*, принадлежат к общему классу; речь идет об операциях с совпадающим числом циклов одинаковой длины. Так, в группе $S(3)$ имеется одна операция с тремя циклами: $(1)(2)(3)$, две операции с одним циклом: (123) и (132) , а также три операции с двумя циклами длиной 2 и 1: $(1)(23)$, $(12)(3)$ и $(13)(2)$. Классы симметрической группы часто индексируют распределениями, указывающими число циклов каждой длины. Длину цикла указывают соответствующим числом, а число циклов данной длины — верхним индексом справа. Так, тождественное преобразование в группе $S(3)$ символически записывается в виде (1^3) , класс из двух трехчленных циклов — в виде (3) , а третий — как $(2, 1)$. В таблице характеров перед символом каждого класса указывают числом, сколько операций входит в данный класс.

Вернемся снова к таблице умножения группы $S(3)$ (см. табл. 7.А1). Из рассмотрения ее нижнего правого угла видно, что операции с длиной цикла 3 можно получить как произведение двух операций, которые представляют собой просто перестановки двух объектов. Например:

$$(12)(3) \times (1)(23) = (123) \quad (7.A5)$$

Операция $(12)(3)$ приводит к перестановке объектов 1 и 2, а операция $(1)(23)$ — к перестановке объектов 2 и 3. Это правило имеет общий характер. Цикл порядка n всегда можно

представить в виде произведения, включающего перестановки порядка $n - 1$. Это приводит к понятию о *четных* и *нечетных* классах, т. е. таких классах, которые можно разложить на четное или нечетное число перестановок. Возвращаясь к классам в таблице характеров (см. табл. 7.2), мы видим, что для группы $S(2)$ класс (1^2) содержит нуль (четное число) перестановок, а класс (2) — одну (нечетное число) перестановку. Следовательно, классы этой группы оказываются четными или нечетными. В группе $S(3)$ класс (1^3) имеет только циклы порядка 1, а значит, в этом классе не содержится перестановок, и он является четным классом; класс $(2, 1)$ имеет один цикл порядка 2, или одну перестановку, и является нечетным, класс (3) — один цикл порядка 3 который можно разложить на две перестановки, поэтому он относится к четному классу. В группе $S(4)$ имеются четные классы (1^4) , (2^2) и $(3, 1)$ и нечетные классы $(2, 1^2)$ и (4) .

Рассмотрение таблиц характеров (см. табл. 7.2) показывает, что каждая симметрическая группа имеет два и только два одномерных неприводимых представления. У одного из них все характеры равны $+1$, и оно является *полносимметричным* неприводимым представлением. Другое имеет характеры $+1$ для четных классов и -1 для нечетных классов и является полностью *антисимметричным* представлением. Одномерные полносимметричные представления содержатся во всех группах, а полностью антисимметричные — во всех симметрических группах (но не во всех остальных группах). Другие представления обладают смешанными свойствами относительно перестановок. Перестановочная симметрия функции, антисимметричной по отношению к перестановке частиц, определяется полностью антисимметричным неприводимым представлением.

Рассмотрим теперь произведение какого-либо представления с сопряженным ему представлением. В качестве примера возьмем представления группы $S(5)$. Для этой группы имеем

	(1^4)	$6(2, 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3, 1)$	$6(4)$
$[4] \times [1^4]:$	1×1 1	$1 \times (-1)$ -1	1×1 1	1×1 1	$1 \times (-1)$ -1
$[4] \times [1^4] = [1^4]$					

(7.A6)

$[3, 1] \times [2, 1^2]:$	3×3 9	$(-1) \times 1$ -1	$(-1) \times (-1)$ 1	0×0 0	$1 \times (-1)$ -1
$[3, 1] \times [2, 1^2] = [1^4] + [2^2] + [3, 1] + [2, 1^2]$					

(7.A7)

$[2^2] \times [2^2]:$	2×2 4	0×0 0	2×2 4	$(-1) \times (-1)$ 1	0×0 0
$[2^2] \times [2^2] = [1^4] + [4] + [2^2]$					

(7.A8)

(Результаты перемножения представлений можно проверить, суммируя указанные неприводимые представления.) Мы видим, что произведение какого-либо неприводимого представления и сопряженного ему представления всегда содержит полностью антисимметричное неприводимое представление. Это правило выполняется для всех симметрических групп. [Равенство (7.A8) также иллюстрирует тот факт, что произведение двух одинаковых неприводимых представлений содержит полностью симметричное неприводимое представление. Это правило выполняется для всех групп любого типа.]

Произведения представлений, подобные указанным в примерах (7.A7) и (7.A8), называются *приводимыми*, поскольку их можно разложить, т. е. записать в виде суммы неприводимых представлений. Существует систематическая процедура для разложения приводимых представлений любой конечной группы, основанная на свойствах ортогональности неприводимых представлений. Оказывается, что если перемножить характеры χ операций R для двух неприводимых представлений, скажем Γ_i и Γ_j , а затем просуммировать результат по всем операциям, то результат окажется равным произведению δ_{ij} (дельта-функция Кронекера) и порядка группы g (строго говоря, поскольку характеры могут быть комплексными, при их перемножении следует использовать один из каждой пары в комплексно-сопряженной форме). Сказанное означает, что

$$\sum_R \chi^*(R)_{\Gamma_i} \chi(R)_{\Gamma_j} = g \delta_{ij} \quad (7.A9)$$

Так как все операции, принадлежащие одному классу, имеют одинаковые характеры, то соотношение (7.A9) можно упростить, умножив произведение характеров на порядок соответствующего класса h_c (число операций в данном классе) и проводя суммирование только по классам c :

$$\sum_c h_c \chi^*(R_c)_{\Gamma_i} \chi(R_c)_{\Gamma_j} = g \delta_{ij} \quad (7.A10)$$

[Это соотношение можно проверить численно, если воспользоваться данными записей (7.A6) — (7.A8).] Всякое произвольное представление Γ можно записать как линейную комбинацию неприводимых представлений:

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (7.A11)$$

где a_i показывает, сколько раз представление Γ_i содержится в представлении Γ . Аналогично характер приводимого представления можно разложить по характерам входящих в него неприводимых представлений:

$$\chi(R_c)_\Gamma = \sum_i a_i \chi(R_c)_{\Gamma_i} \quad (7.A11a)$$

Комбинируя формулы (7.A10) и (7.A11a), получим

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_c h_c \chi^*(R_c)_{\Gamma_i} \chi(R_c)_{\Gamma} \quad (7.A12)$$

Соотношение (7.A12) выполняется для любой конечной группы. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим произведение представлений (7.A7). Порядок группы $S(4)$ равен 24. Порядки каждого из ее классов указаны вместе с самими классами в таблице характеров (см. табл. 7.2). Все характеры этой группы являются действительными величинами, поэтому можно не беспокоиться относительно комплексно-сопряженных характеров. Для рассматриваемого случая нетрудно найти следующие результаты, в которых каждая величина указана в такой же последовательности, как и соответствующая величина в разложении (7.A6):

$$a_{[4]} = \frac{1}{24} \{ [1 \times 1 \times 9] + [6 \times 1 \times (-1)] + [3 \times 1 \times 1] + [8 \times 1 \times 0] + [6 \times 1 \times (-1)] \} = 0 \quad (7.A13)$$

$$a_{[3,1]} = \frac{1}{24} \{ [1 \times 3 \times 9] + [6 \times (-1) \times (-1)] + [3 \times (-1) \times 1] + [8 \times 0 \times 0] + [6 \times 1 \times (-1)] \} = 1 \quad (7.A14)$$

$$a_{[2^2]} = \frac{1}{24} \{ [1 \times 2 \times 9] + [6 \times 0 \times (-1)] + [3 \times 2 \times 1] + [8 \times (-1) \times 0] + [6 \times 0 \times (-1)] \} = 1 \quad (7.A15)$$

$$a_{[2,1^2]} = \frac{1}{24} \{ [1 \times 3 \times 9] + [6 \times 1 \times (-1)] + [3 \times (-1) \times 1] + [8 \times 0 \times 0] + [6 \times (-1) \times (-1)] \} = 1 \quad (7.A16)$$

$$a_{[1^4]} = \frac{1}{24} \{ [1 \times 1 \times 9] + [6 \times (-1) \times (-1)] + [3 \times 1 \times 1] + [8 \times 1 \times 0] + [6 \times (-1) \times (-1)] \} = 1 \quad (7.A17)$$

Литература

1. *Chisholm C. D. H.*, Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1976.
2. *Кондон Е., Шортли Г.* Теория атомных спектров. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949.
3. *Фларри Р.* Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
4. *Hamermesh M.*, Group Theory, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., 1962.

5. Канлан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. — М.: Наука, 1969.
6. Karplus M., Porter R. N., Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
7. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
8. Вигнер Е. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1961.

Задачи

- 7.1. Повторите решение задачи 6.4 с правильно антисимметризованной возмущенной волновой функцией.
- 7.2*. Укажите электронные конфигурации основного состояния для каждого из следующих нейтральных атомов: C, N, O, V, Si, Ni, Se, Ti, Cl и Pm.
- 7.3*. Укажите электронные конфигурации основного состояния для следующих ионов: O^{2-} , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Ag^+ .
- 7.4. Если бы на многоэлектронные волновые функции не накладывались перестановочные ограничения, то какие термы могли бы возникать из незамкнутых оболочек у атомов C, N, O и V?
- 7.5. Забудьте все, что вам известно о принципе Паули, и воспользуйтесь свойствами симметрической группы, чтобы разместить три электрона на $1s$ -орбитали [другими словами, попытайтесь спроектировать неприводимое представление D^0 группы вращений на неприводимые представления $[1^3]$ или $[2, 1]$ симметрической группы $S(3)$].
- 7.6*. (Задачи 7.6 и 7.7 относятся к материалу, изложенному в приложении к данной главе.) Разложите указанные представления в заданных группах $S(N)$ на правильные неприводимые представления. (Заметим, что представления, обозначенные символом Γ_R , считаются *регулярными представлениями* соответствующих групп. Соотношение, которое вы должны получить для них, выполняется для всех конечных групп.)

$S(2)$	(1^2)	(2)			
Γ	6	2			
Γ_R	2	0			

$S(3)$	(1^3)	$3(2, 1)$	$2(3)$		
Γ	4	-2	1		
Γ_R	6	0	0		

$S(4)$	(1^4)	$6(2, 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3, 1)$	$6(4)$
Γ	14	4	2	-1	-2
Γ_R	24	0	0	0	0

- 7.7. Перечислите неприводимые представления и классы (последовательность перечисления классов не имеет значения) в группах $S(5)$, $S(6)$ и $S(7)$. Укажите для каждого представления сопряженное ему представление. Выпишите полносимметричное и полностью антисимметричное представления.
- 7.8. Какие представления групп $S(5)$, $S(6)$ и $S(7)$ могут отражать перестановочную симметрию электронных спиновых функций?
- 7.9*. Найдите всевозможные символы термов для ионизированных по энергии конфигураций атомов от Li до Ne. Какой символ имеет терм основного состояния для каждого из этих атомов?

- 7.10*. Найдите символы термов для основного состояния каждого из атомов от Sc до Zn.
- 7.11*. Укажите символы для всех допустимых термов, возникающих из конфигураций $(4s)^2(3d)^8$ атома Ni. Какой из этих термов соответствует основному состоянию?
- 7.12*. Запишите подробно (через соответствующие интегралы) выражение для полной энергии основного состояния атома Be.
- 7.13*. Запишите подробно (через соответствующие интегралы) оператор Фока для 2s-орбитали основного состояния атома Be.
- 7.14. В чем заключается модель независимых частиц, используемая для описания многоэлектронных систем? Каково происхождение ошибки, вносимой в вычисления с использованием этой модели?
- 7.15. Кратко опишите приближение Хартри — Фока для вычисления энергии многоэлектронного атома.
- 7.16. В чем заключается принцип Паули, если сформулировать его с учетом свойств перестановочной симметрии?
- 7.17. Каковы требуемые соотношения между перестановочной симметрией пространственной части волновой функции и аналогичной симметрией соответствующей спиновой функции? Как объясняются эти требования?
- 7.18. Предскажите электроинные конфигурации основного состояния и символы термов для атомов элементов с порядковыми номерами 116, 119 и 120, если бы такие элементы были получены.
- 7.19*. Запишите антисимметризованную волновую функцию для основного состояния атома Li: а) в детерминантной форме, б) в развернутой форме. [Обозначьте одноэлектронные спинорбитали символами $1s(i)$, $1\bar{s}(i)$ и $2s(i)$, где черточка сверху указывает «спин» — $1/2$, а отсутствие черточки — «спин» $+1/2$.]
- 7.20*. а) Выпишите через одно- и двухэлектронные интегралы энергию для атома Li и иона Li^+ , а также хартри-фоковскую орбитальную энергию для 2s-орбитали атома Li.
б) Покажите, что энергия этой орбитали приближенно равна отрицательной величине потенциала ионизации Li.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

8.1. Введение

Экспериментальные данные, которые привели к развитию квантовой теории атома водорода, были получены всецело из спектроскопии. Мы уже давали выше определение спектроскопии как исследование поглощения и испускания электромагнитного излучения системой. Из спектроскопического эксперимента можно получить информацию двух различных типов: о разностях энергий между состояниями (по длинам волн или частотам излучения) и интенсивностях переходов. Каждый спектральный переход характеризуется определенной энергией и интенсивностью. Каждому веществу присущ свой характеристический спектр, и это обстоятельство делает спектроскопию чрезвычайно полезным аналитическим методом.

Если пренебречь спиновыми состояниями ядер и внутриядерными энергетическими состояниями, то все структурные особенности атома оказываются связанными с его электронным строением. Изменения энергии, с которыми связаны спектральные переходы, сопровождаются изменениями электронного строения. В большинстве проводимых экспериментов спектры можно описывать, в рамках модели независимых частиц, с учетом изменений в электронной конфигурации атома. Как правило, две конфигурации, с которыми связан каждый переход, различаются только состоянием одного электрона. В гл. 7 было показано, что большинству электронных конфигураций (за исключением конфигураций замкнутых оболочек) соответствует ряд связанных с ними термов. Эти термы определяют энергетические состояния атома. Спектральные переходы представляют собой переходы из какого-либо терма одной конфигурации на другой терм, обычно относящийся к другой конфигурации.

Интенсивность спектрального перехода является мерой количества излучения, поглощаемого или испускаемого при переходе. Интенсивность перехода связана с вероятностью его наблюдения при воздействии излучения на систему (см. разд. 6.7). Правила отбора позволяют судить о том, должна ли быть равна нулю вероятность (а следовательно, интенсивность) конкретного перехода. Они не дают никаких сведений об относительных интенсивностях разрешенных переходов. В действительности пе-

реход, который разрешен правилами отбора, может иметь настолько низкую интенсивность, что кажется запрещенным.

Правила отбора можно устанавливать с учетом симметрии рассматриваемой системы. Эти правила выводятся на основе определенной модели, выбранной из изучаемой системы. Законы симметрии, при помощи которых выводятся правила отбора, являются совершенно строгими. Если модель, выбранная для вывода правил отбора, достаточно правильна, то никогда не приходится наблюдать переход, запрещенный правилами отбора. Однако иногда наблюдаются переходы, казалось бы запрещенные правилами отбора, которые в таких случаях нарушаются. Поэтому возникающие здесь расхождения между теорией и экспериментом отражают недостаточность используемой модели, а не самой теории. Подобные расхождения могут использоваться для улучшения модели системы.

8.2. Примеры

Литий. На рис. 8.1 показана диаграмма энергетических уровней атома лития. Заметим, что для каждого состояния указаны только его спиновая мультиплетность и значение квантового числа L . Линии, соединяющие состояния, соответствуют переходам, наблюдаемым при прямом поглощении или испускании электромагнитного излучения. Все состояния, указанные над основным состоянием, соответствуют конфигурациям, получаемым при возбуждении одного $2s$ -электрона на более высокий уровень. Кроме того, возможны также состояния, возникающие при возбуждении одного $1s$ -электрона; однако эти состояния обладают значительно более высокой энергией, чем состояния, указанные на диаграмме. Поскольку все рассматриваемые состояния соответствуют наличию только одного электрона за пределами замкнутой оболочки, для них возможно лишь одно спиновое состояние — дублетное.

Рассматривая указанные на диаграмме переходы, мы видим, что из основного состояния 2S наблюдаются переходы только в состояния 2P и обратно. Низшим по энергии возбужденным состоянием является 2P . Из этого состояния наблюдаются переходы в состояния 2S и 2D и обратно, но оно не связано переходами с другими состояниями 2P . Это указывает на существование правила отбора для квантового числа L . Очевидно, это правило отбора должно иметь вид $\Delta L = \pm 1$. В таком случае, поскольку валентная оболочка включает всего один электрон и именно этот электрон изменяет свое состояние при переходах, а также поскольку полное квантовое число L в данном случае совпадает с одноэлектронным квантовым числом l , Δl тоже равно ± 1 . Таким образом, ΔL определяется величиной Δl . Для

обозначения различных атомных конфигураций принято использовать главное квантовое число валентного электрона (n), несмотря на то, что в многоэлектронных атомах оно не может служить правильным квантовым числом. Исходя из заданного состояния, можно наблюдать ряд различных состояний, имею-

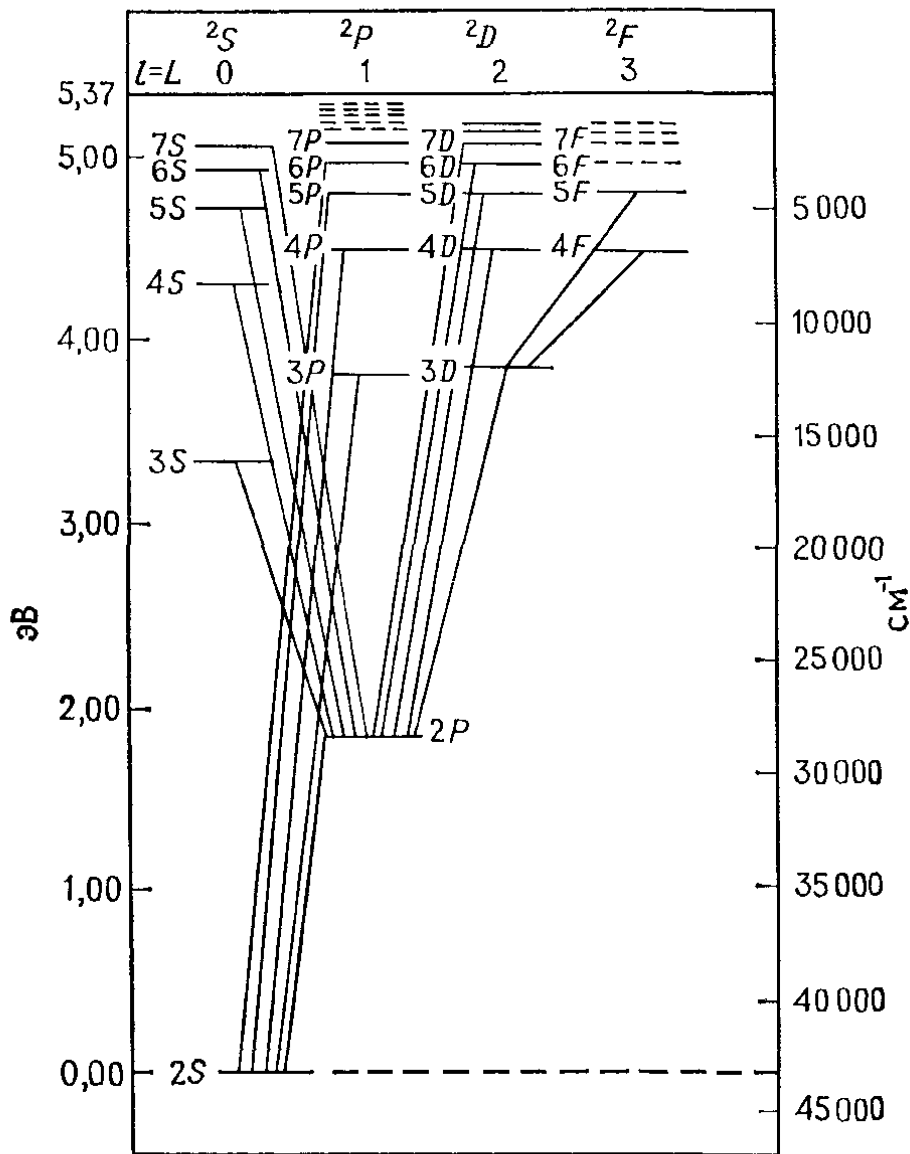


Рис. 8.1. Диаграмма энергетических уровней атома Li. На диаграмме приведены главные квантовые числа для конфигураций, из которых образуются указанные термы. Дублетная структура уровней не показана [2].

щих заданное значение квантового числа L (или l). Это показывает, что для квантового числа n не существует правила отбора.

Если спектр лития изучается при достаточно высоком разрешении, то многие из уровней, указанных на рис. 8.1, оказываются расщепленными на два уровня. Эти расщепленные уровни соответствуют двум возможным значениям квантового числа J и возникают из дублетного состояния при условии, что L не равно нулю. На рис. 8.2 схематически показаны переходы из основного состояния атома лития в первое возбужденное со-

стояние 2P . В спектре наблюдаются переходы в каждое из состояний ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ и обратные переходы. Таким образом, правило отбора для J должно иметь вид: $\Delta J = 0$ или ± 1 . (Как мы убедимся позже, это единственные допустимые значения ΔJ для одноэлектронных переходов.)

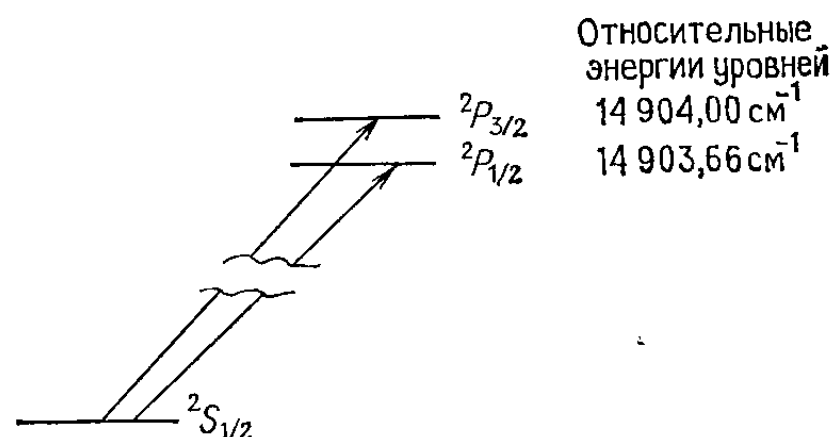


Рис. 8.2. Переходы из основного состояния ${}^2S_{1/2}$ атома лития на подуровни первого возбужденного состояния 2P .

Энергетическое расщепление между уровнями с заданными значениями квантовых чисел S и L , но с различными значениями квантового числа J обусловлено спин-орбитальным взаимодействием.

Таблица 8.1. Расщепления (в см^{-1}) между уровнями $J = L - 1/2$ и $J = L + 1/2$ для различных термов, наблюдаемые в спектрах щелочных металлов

Конфигурация ^а	Атом				
	Li	Na	K	Rb	Cs
np	0,34	17,20	57,72	237,60	554,11
nd	— ^б	—0,05 ^в	—1,10	2,96	42,94
nf	—	—	0	—0,01	—0,10
$(n+1)p$	0	5,63	18,76	77,50	181,01
$(n+1)d$	0,04	—0,04	—0,51	2,26	20,97
$(n+1)f$	—	0	0	—0,01	—0,07
$(n+2)p$	0	2,52	8,41	35,09	82,64
$(n+2)d$	0,02	—0,02	—0,24	1,51	11,69
$(n+2)f$	0	0	0	—0,01	—0,07

^а Указаны главное квантовое число и буквенное обозначение орбитали высшего энергетического уровня. Поскольку все перечисленные конфигурации включают только один электрон за пределами замкнутой оболочки, спиновая мультиплетность всех уровней равна 2, а L численно совпадает с l . ^б Таких уровней не существует. ^в Отрицательная величина означает, что уровень с $L + 1/2$ расположен ниже уровня с $L - 1/2$.

модействием (релятивистский эффект). Расщепления между уровнями с различными значениями S либо с различными значениями L имеют электростатическую природу (см. разд. 7.10). Из рассмотрения спектра лития видно, что расщепления, обусловленные электростатическими взаимодействиями, намного

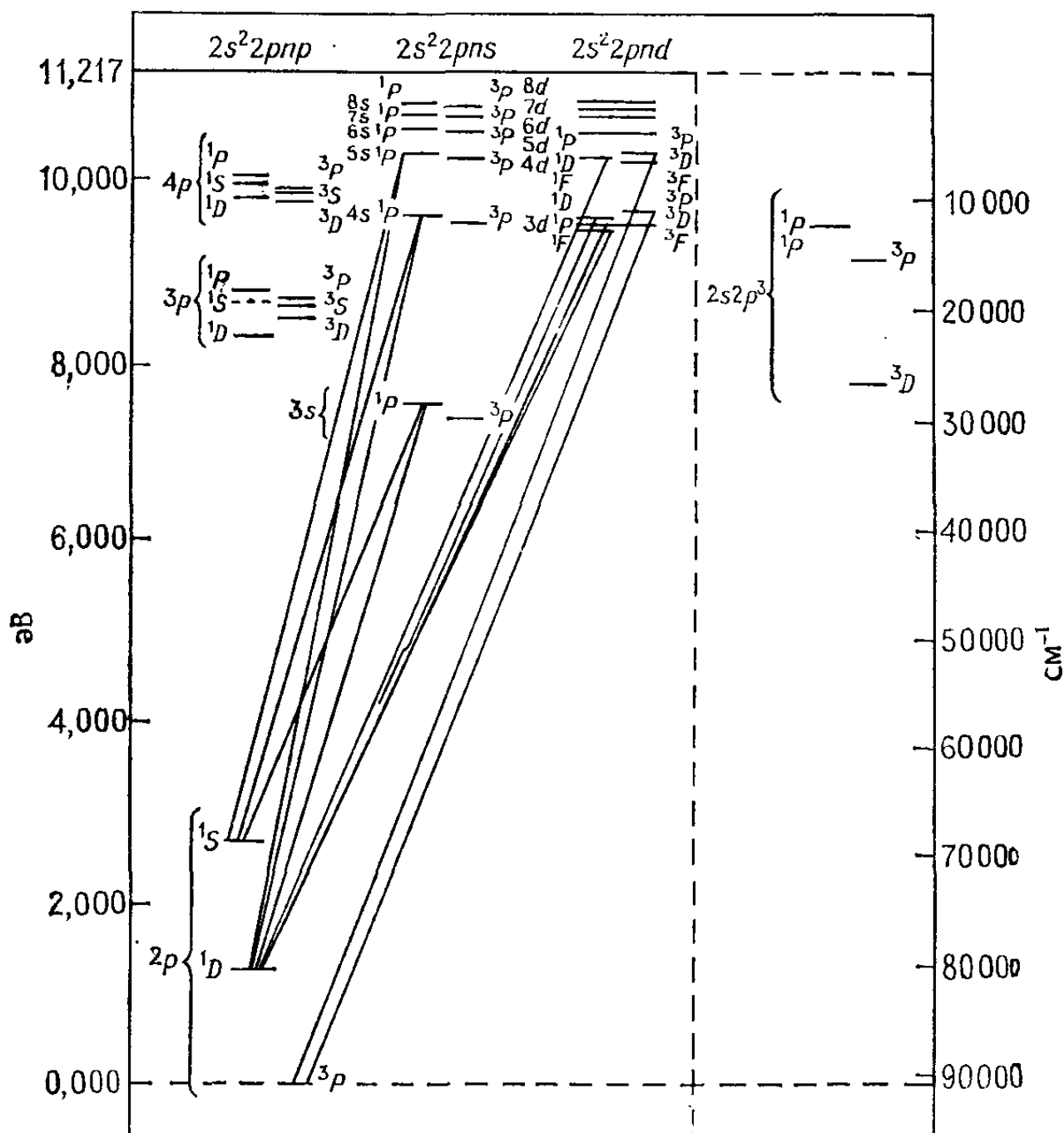


Рис. 8.3. Диаграмма энергетических уровней атома С с указанием наблюдаемых переходов [2].

превышают спин-орбитальные расщепления. Используемый нами нерелятивистский гамильтониан оказывается пригодным для большинства целей при таких малых спин-орбитальных взаимодействиях. (Однако величина спин-орбитального взаимодействия возрастает по мере увеличения порядкового номера элемента.) Для всех щелочных металлов (группа IА периодической системы) диаграммы энергетических уровней имеют вид,

подобный указанному на рис. 8.1 для лития. Уровни, у которых L не равно нулю, расщеплены спин-орбитальными взаимодействиями. Величины этих расщеплений для некоторых уровней указаны в табл. 8.1, из которой можно судить о возрастании спин-орбитальных расщеплений при увеличении порядкового номера элемента.

Углерод. На рис. 8.3 показана диаграмма энергетических уровней углерода с наблюдаемыми между ними переходами. Поскольку в данном случае за пределами замкнутой оболочки

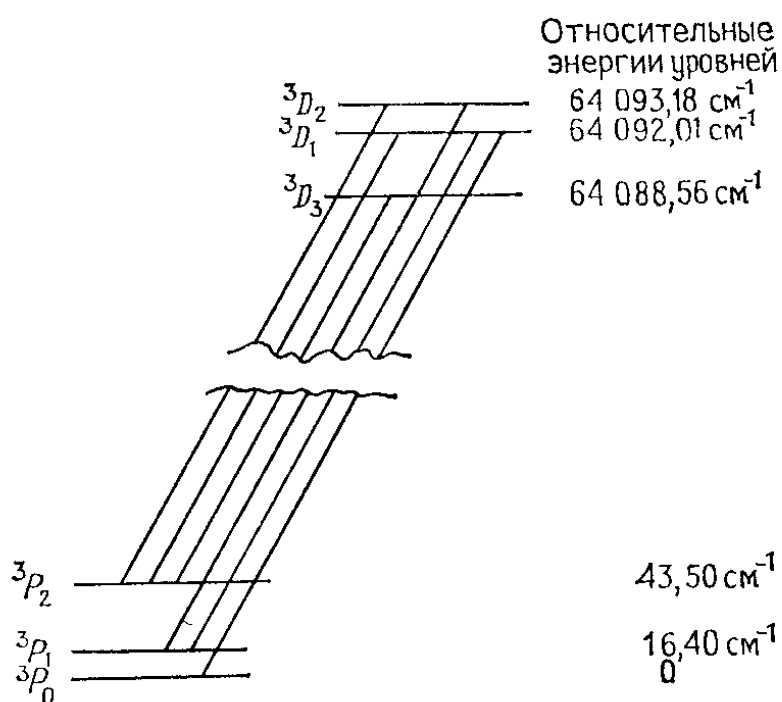


Рис. 8.4. Переходы с подуровней основного состояния 3P атома углерода на подуровни первого возбужденного состояния 3D .

имеются два электрона, каждая конфигурация может приводить к синглетным и триплетным состояниям. Мы видим, что разрешены только переходы между различными триплетными или между различными синглетными состояниями. Переходы, в которых одно состояние является триплетным, а другое — синглетным, не наблюдаются. Следовательно, спиновое правило отбора заключается в том, что ΔS должно быть равно нулю. Изменения полного орбитального углового момента ΔL , как можно видеть, оказываются равными нулю или ± 1 , а изменения одноэлектронного орбитального углового момента Δl и в этом случае могут быть равны только ± 1 . При изучении спектра атомарного углерода с высоким разрешением тоже оказывается, что все уровни со значением L , не равным нулю, расщеплены. На рис. 8.4 показаны уровни и переходы, возникающие из основного состояния 3P и первого возбужденного состояния 3D . Из этого рисунка видно, что ΔJ может принимать значения, равные нулю либо ± 1 .

Бериллий. На рис. 8.5 показана диаграмма энергетических уровней атома бериллия с наблюдаемыми между ними переходами. Конфигурация основного состояния этого атома соответствует замкнутой оболочке $(1s)^2(2s)^2$; следовательно, для

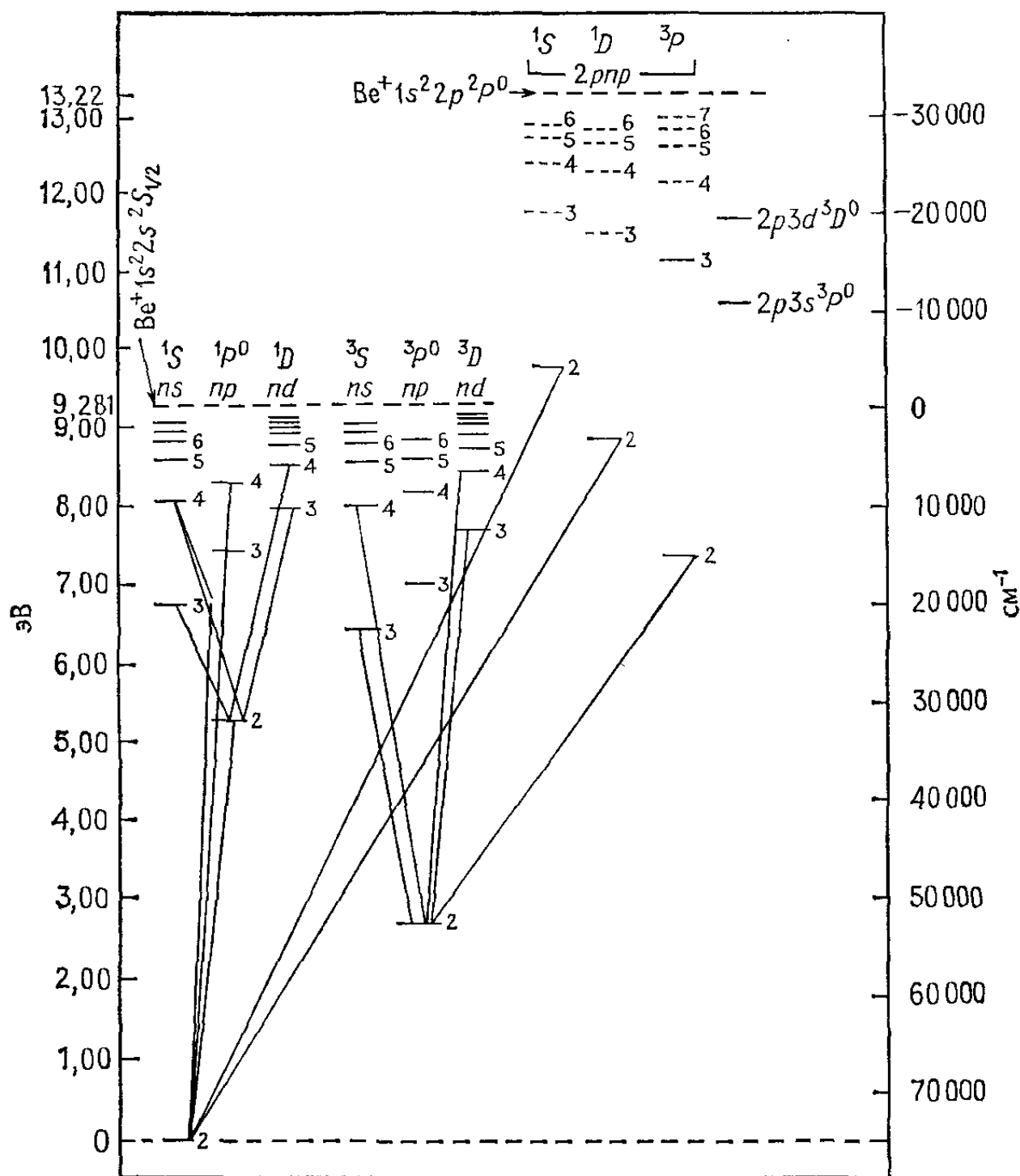


Рис. 8.5. Диаграмма энергетических уровней атома Be с указанием нормальных и аномальных переходов. Нормальные синглетные и триплетные переходы приведены слева, а аномальные переходы — справа [2].

нее возможен только терм 1S_0 . Однако здесь обнаруживается одна новая особенность. Наблюдаемые в спектре состояния возникают из конфигураций, образующихся при одновременном возбуждении двух электронов из конфигурации основного состояния. Эти состояния называются *аномальными*. Среди легких элементов такие аномальные состояния обнаруживаются

только для щелочноземельных элементов (группа IIA периодической системы). Они встречаются довольно часто у тяжелых элементов периодической системы. Их редкая наблюдаемость среди легких элементов связана преимущественно с энергиями этих состояний. Обычно для ионизации атома легкого элемента

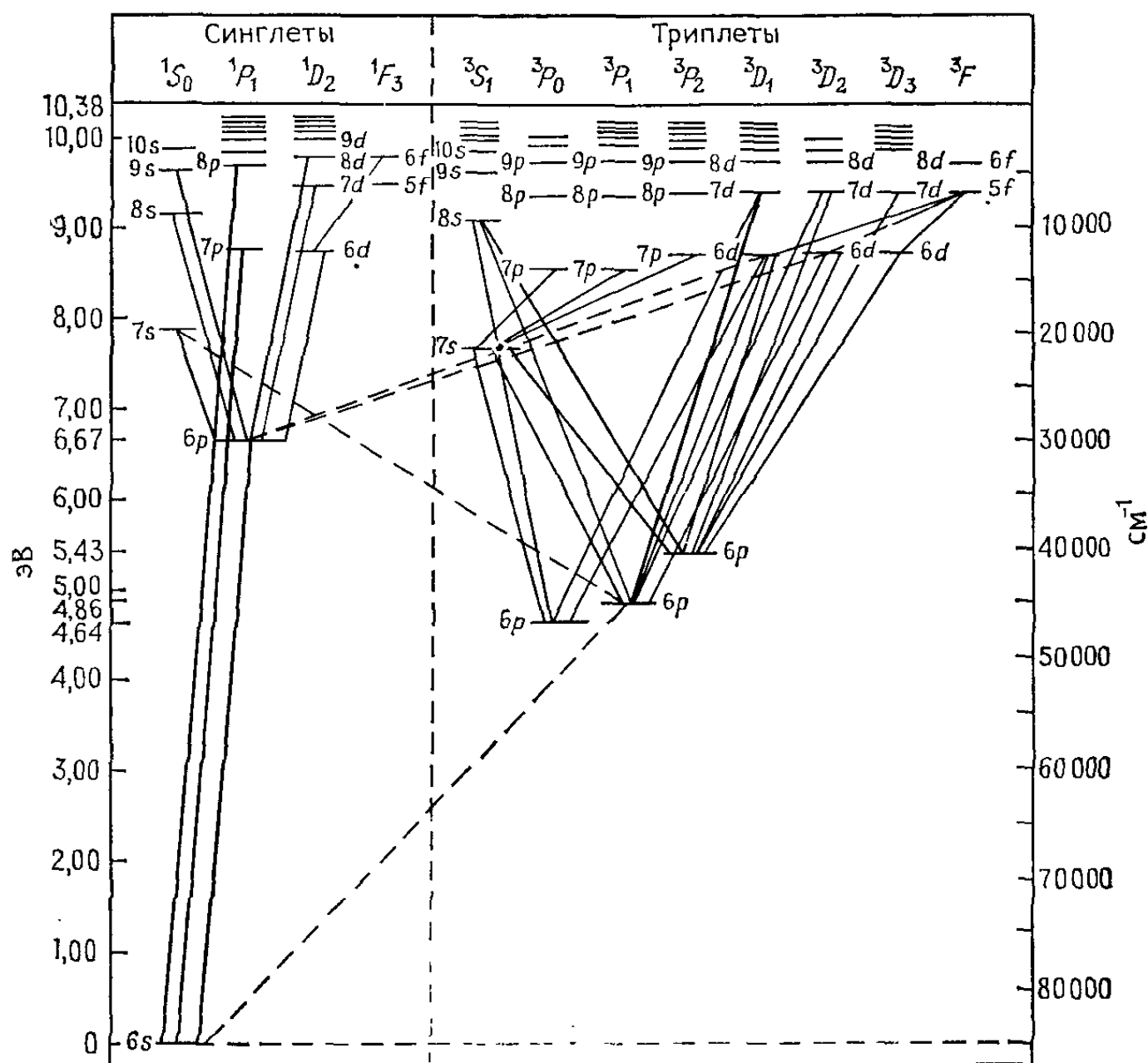


Рис. 8.6. Диаграмма энергетических уровней атома Hg с указанием наблюдаемых переходов. Пунктирные линии соответствуют переходам между синглетными и триплетными состояниями [2].

требуется меньшая энергия, чем для достижения им конфигурации, в которой два электрона возбуждены из конфигурации основного состояния.

Если необходимо дать описание перехода из основного состояния с аномальным термом в рамках схемы связи Рассела — Саундерса, то каждый возбуждаемый электрон должен подчиняться правилу отбора ± 1 для одноэлектронного Δl . Поскольку полное квантовое число орбитального углового момента атома (L) определяется значениями одноэлектронных чисел l , это

означает, что при изменениях индивидуальных чисел l на ± 1 изменения полного орбитального момента ΔL могут быть равны ± 2 . Если же одно l изменяется на $+1$, а другое — на -1 , то возможно нулевое значение для ΔL .

Ртуть. На рис. 8.6 показана диаграмма энергетических уровней атома ртути с наблюдаемыми между ними переходами. Новой особенностью ртути является то, что в ее спектре наблюдаются синглет-триплетные переходы. Именно по этой причине фотохимии часто используют ртуть в качестве сенсibilизатора для установления заселенности триплетных состояний органических молекул. Правило отбора для ΔS нарушается потому, что из-за большой величины эффектов спин-орбитального взаимодействия S уже не является правильным квантовым числом. (В этом случае, строго говоря, неприменимы термины «синглетный» и «триплетный», однако ими продолжают пользоваться условно.) Единственным правильным квантовым числом при большом спин-орбитальном взаимодействии является квантовое число J . При внимательном изучении рис. 8.6 можно обнаружить, что для Δj выполняется правило отбора ± 1 (j — одноэлектронное квантовое число полного углового момента), а для ΔJ выполняется правило отбора $0, \pm 1$.

8.3. Правила отбора в отсутствие внешних полей

Ранее мы уже обсуждали вывод правил отбора для жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Теперь мы рассмотрим вывод правил отбора для атомной спектроскопии на основании учета симметрии. Интенсивность поглощения энергии при переходе из состояния i в состояние j можно определить как энергию, поглощаемую из падающего пучка с единичным поперечным сечением за единицу времени. Математически этому определению отвечает соотношение (см. разд. 6.7)

$$I_{j \leftarrow i} = (N_i - N_j) h \nu_{ji} B_{ji} \rho(\nu_{ji}) l \quad (8.1)$$

где N_i и N_j — заселенности состояний (обычно выражаемые в единицах атом/см³), ν_{ji} — частота, на которой происходит переход, B_{ji} — коэффициент вынужденного поглощения, $\rho(\nu_{ji})$ — плотность энергии, а l — толщина образца. (Если условия эксперимента таковы, что поглощается значительная часть падающего света, то l следует заменить убывающей экспоненциальной функцией.) Причина того, что в уравнение (8.1) входят одновременно заселенности обоих связанных переходом состояний (N_i и N_j), заключается в том, что излучение с равной вероятностью вызывает поглощение и испускание. Относительные заселенности уровней определяются больцмановским распределением. Для перехода с возбуждением электрона значение

N_j обычно пренебрежимо мало. (У легких элементов термы, возникающие из одной и той же конфигурации основного состояния, но отличающиеся только значением J , так мало различаются по энергии, что не только низший, но и следующие термы обладают значительными заселенностями. Однако прямые переходы между этими термами редко наблюдаются в спектроскопических экспериментах.) Вероятность перехода в единицу времени ($\omega_{j \leftarrow i}$) определяется соотношением

$$\omega_{j \leftarrow i} = B_{ji} \rho(\nu_{ji}) \quad (8.2)$$

Для того чтобы переход наблюдался в спектре (т. е. был разрешен), B_{ji} должно отличаться от нуля.

Выражение для B_{ji} было получено в разд. 6.7 при помощи теории возмущений, зависящих от времени. Оно имеет вид [см. формулу (6.101)]

$$B_{ji} = 2\pi/3\hbar^2 |\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2 \quad (8.3)$$

где $\hat{\mu}$ — оператор дипольного момента. [Интеграл в выражении (8.3), называемый переходным диполем, часто сокращенно обозначают как μ_{ji} .] Таким образом, переход разрешен, если интеграл $\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_i \rangle$ не равен нулю. Налагаемое свойствами симметрии правило отбора для переходного диполя ничем не отличается от правила отбора для любого другого интеграла, описывающего какую-либо наблюдаемую величину. Такой интеграл может отличаться от нуля только в том случае, если в произведении представлений $\Gamma_j \times \Gamma_\mu \times \Gamma_i$ содержится полносимметричное представление группы, описывающей рассматриваемую систему. Группой симметрии атома является сферическая группа $O(3)$. Оператор дипольного момента является векторным оператором, поэтому, как и любой другой векторный оператор, он преобразуется по представлению D_μ^1 группы $O(3)$. Кроме того, он является функцией только пространственных координат. Следовательно, если представить волновую функцию электрона ψ_i , являющуюся функцией пространственных и спиновых координат, в виде произведения пространственной функции, скажем ϕ_i , и спиновой функции, скажем σ_i , то в рамках схемы связи Рассела — Саундерса переходный диполь можно записать как

$$\mu_{ji} = \langle \phi_j | \hat{\mu} | \phi_i \rangle \langle \sigma_j | \sigma_i \rangle \quad (8.4)$$

Интеграл $\langle \sigma_j | \sigma_i \rangle$ отличается от нуля лишь при условии, что для каждого состояния j и i представления, описывающие спин, одинаковы, поскольку полносимметричное неприводимое представление входит только в произведение двух одинаковых представлений. Полное спиновое квантовое число S является индексом неприводимого представления, описывающего спин в группе

О(3). Следовательно, правило отбора для спина должно иметь вид

$$\Delta S = 0 \quad (8.5)$$

Правило отбора для ΔL можно получить из рассмотрения произведения представлений $\Gamma_j \times \Gamma_\mu \times \Gamma_i$, где Γ_j и Γ_i в данном случае являются представлениями, описывающими только пространственную часть волновой функции. Интересующее нас требование можно записать так:

$$\Gamma_j \times \Gamma_i \times \Gamma_\mu \supset D_g^0 \quad (8.6)$$

Поскольку лишь произведение двух одинаковых представлений содержит полносимметричное неприводимое представление, это требование сводится к тому, что произведение $\Gamma_j \times \Gamma_i$ должно содержать в своем разложении представление Γ_μ . Но если использовать в качестве индексов представлений (т. е. значений квантового числа l) символы i и j , то можно записать

$$D_p^i \times D_{p'}^j = \sum_{k=|i-j|}^{i+j} D_{p''}^k \quad (8.7)$$

В этой сумме k может принимать значение 1 во всех тех случаях, когда $|i-j|=1$, а при условии, что $i \neq 0$, еще и в тех случаях, когда $i=j$. Однако правило отбора требует, чтобы представление p'' принадлежало к типу u . Если рассматриваемые представления описывают одноэлектронные орбитали, то это требование не выполняется при $i=j$, но выполняется при $i=j \pm 1$. Таким образом, мы получаем правило отбора

$$\Delta l = \pm 1 \quad (8.8)$$

Однако состояния с одинаковым значением полного орбитального углового момента L могут возникать из различных электронных конфигураций. Следовательно, ΔL может быть равно нулю, хотя этого не может быть для Δl .

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1 \quad (L \neq 0) \\ &= \pm 1 \quad (L = 0) \end{aligned} \quad (8.9)$$

Чтобы найти правило отбора для ΔJ , воспользуемся снова выражением (8.7); однако необходимо учесть, что отнесение каждого терма к типу g или u определяется соответствующим значением квантового числа L . Следовательно, ограничение по четности учитывается правилом отбора для ΔL , а нулевое значение для ΔJ разрешено при условии, что J не равно нулю:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (J \neq 0) \\ &= \pm 1 \quad (J = 0) \end{aligned} \quad (8.10)$$

В приближении независимых частиц правила отбора должны выполняться при одноэлектронных возбуждениях. В схеме связи Рассела — Саундерса значения полных моментов S и L определяются по индивидуальным одноэлектронным квантовым числам, поэтому правила отбора для ΔS и ΔL не отличаются от таковых для ΔS и ΔL (за исключением того, что ΔL не может быть равно нулю). В схеме $j-j$ -связи S и L уже не являются правильными квантовыми числами. Полный угловой момент J определяется одноэлектронными полными моментами j . В этом случае по-прежнему остаются применимыми правила отбора для ΔJ , а правила отбора для одноэлектронных значений j совпадают с правилами отбора для ΔJ .

8.4. Эффекты Штарка и Зеемана

До сих пор мы обсуждали спектроскопические эксперименты, при которых система не испытывает действия внешних полей. Внешние электрические и магнитные поля оказывают влияние на атомные энергетические уровни, а следовательно, на спектры атомов. Внешнее поле нарушает сферическую симметрию внутреннего поля атома, определяющего поведение его электронов. Симметрия результирующего поля сводится к симметрии накладываемого внешнего поля. Вследствие этого происходит снятие вырождения у вырожденных состояний. Этот эффект, вызываемый внешним электрическим полем, называется *эффектом Штарка*, а если он обусловлен магнитным полем, — *эффектом Зеемана*.

Когда атом помещают в однородное внешнее поле, направление поля приводит к появлению выделенного направления в системе. Поэтому такой атом уже нельзя описывать сферической группой симметрии, в которой все направления эквивалентны. Вращение вокруг оси, направленной вдоль поля, должно отличаться от вращения вокруг осей, перпендикулярных направлению поля. Вращательная симметрия такой системы сводится к симметрии двумерной группы вращений $R(2)$. Осью вращений является вектор внешнего поля. Влияние внешнего поля на операции симметрии других типов, принадлежащих к группе $O(3)$, зависит от того, в электрическом или магнитном поле находится атом. Электрическое поле обладает свойствами обычного вектора в направлении поля. Этот вектор изменяет знак при инверсии. Следовательно, операция инверсии не является операцией симметрии для электрического поля. Вместе с тем вектор электрического поля симметричен по отношению к отражению в любой плоскости, содержащей этот вектор. В обозначениях точечных групп (при обозначении точечных групп мы будем пользоваться системой Шёнфлиса) такая сим-

метрия соответствует группе $C_{\infty v}$ (в обозначениях Шёнфлиса группа C_{∞} является группой чистых двумерных вращений).

Вектор магнитного поля обладает свойствами аксиального вектора, или *псевдовектора*. Силовые линии магнитного поля замыкаются вокруг оси, указывающей направление этого поля (рис. 8.7). Обращение направления магнитного поля приводит к обращению направления силовых линий. Рассматривая симметрию магнитного поля, можно видеть, что отражение в плоскости, перпендикулярной направлению поля, не изменяет направления силовых линий, а отражение в плоскости, параллельной направлению поля, приводит к изменению направления силовых линий. (Магнитное поле ведет себя как вращение вокруг вектора, а не как сам вектор.) Симметрия магнитного поля в системе обозначений Шёнфлиса описывается группой $C_{\infty h}$.

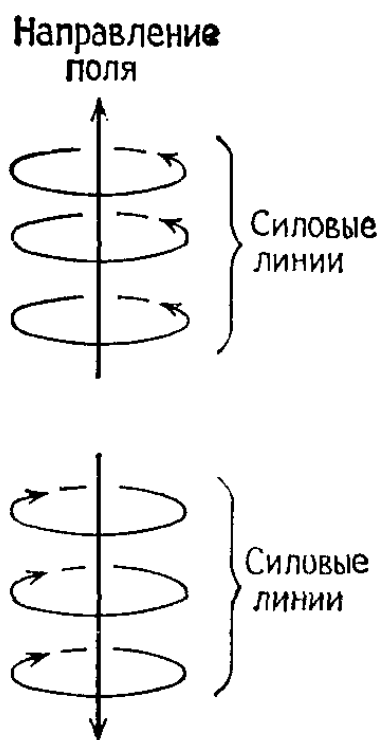


Рис. 8.7. Силовые линии магнитного поля.

В табл. 8.2 указаны характеры группы $C_{\infty v}$ (группа симметрии электрического поля) и группы $C_{\infty h}$ (группа симметрии магнитного поля). Отметим, что для всех представлений, кроме обозначенных символом Σ , характер операции вращения в группе $C_{\infty h}$ равен $2\cos \lambda\phi$, где λ — целое число (или полуцелое для двузначных представлений). Такую же форму имеет последний член в характере представления D' группы $R(3)$. Принятые обозначения представлений группы $C_{\infty v}$ основаны именно на этом совпадении.

Греческие буквы, использованные для обозначения представлений, являются аналогами буквенных обозначений S , P , D и т. д. Подобно тому как в спектроскопических обозначениях для атомов символ S используется для нулевого значения L , символ P для единичного значения L и т. д., в обозначениях представлений группы $C_{\infty v}$ символ Σ используется для нулевого значения λ , символ Π для единичного значения λ и т. д. В группе $C_{\infty v}$ представления Σ (верхние индексы $+$ или $-$ относятся к поведению функций в этих представлениях при отражении в плоскостях симметрии) являются одномерными, а все остальные — двумерными. Всякое состояние, характеризующееся одним из этих двумерных представлений, должно быть двукратно вырожденным.

В группе $C_{\infty h}$ все представления являются одномерными, несмотря на то что представления, характеризующиеся одинаковым значением $|\lambda|$, собраны попарно и обозначены общим сим-

Таблица 8.2. Таблицы характеров групп $C_{\infty v}$ и $C_{\infty h}$ ^a

$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	$\infty\sigma_v$
Σ^+	1	1	1
Σ^-	1	1	-1
Π	2	$2 \cos \phi$	0
Δ	2	$2 \cos 2\phi$	0
Γ^λ	2	$2 \cos \lambda\phi$	0

$C_{\infty h}$	E	$C(\phi)$	$C(-\phi)$	i	$S(-\phi)$	$S(\phi)$	σ_h
Σ_g	1	1	1	1	1	1	1
Π_g	1	$e^{i\phi}$	$e^{-i\phi}$	1	$-e^{i\phi}$	$-e^{-i\phi}$	-1
	1	$e^{-i\phi}$	$e^{i\phi}$	1	$-e^{-i\phi}$	$-e^{i\phi}$	-1
Δ_g	1	$e^{2i\phi}$	$e^{-2i\phi}$	1	$e^{2i\phi}$	$e^{-2i\phi}$	1
	1	$e^{-2i\phi}$	$e^{2i\phi}$	1	$e^{-2i\phi}$	$e^{2i\phi}$	1
Γ_g^λ	1	$e^{\lambda i\phi}$	$e^{-\lambda i\phi}$	1	$(-1)^\lambda e^{\lambda i\phi}$	$(-1)^\lambda e^{-\lambda i\phi}$	$(-1)^\lambda$
	1	$e^{-\lambda i\phi}$	$e^{\lambda i\phi}$	1	$(-1)^\lambda e^{-\lambda i\phi}$	$(-1)^\lambda e^{\lambda i\phi}$	$(-1)^\lambda$
Σ_u	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Π_u	1	$e^{i\phi}$	$e^{-i\phi}$	-1	$e^{i\phi}$	$e^{-i\phi}$	1
	1	$e^{-i\phi}$	$e^{i\phi}$	-1	$e^{-i\phi}$	$e^{i\phi}$	1
Δ_u	1	$e^{2i\phi}$	$e^{-2i\phi}$	-1	$-e^{2i\phi}$	$-e^{-2i\phi}$	-1
	1	$e^{-2i\phi}$	$e^{2i\phi}$	-1	$-e^{-2i\phi}$	$-e^{2i\phi}$	-1
Γ_u^λ	1	$e^{\lambda i\phi}$	$e^{-\lambda i\phi}$	-1	$-(-1)^\lambda e^{\lambda i\phi}$	$-(-1)^\lambda e^{-\lambda i\phi}$	$-(-1)^\lambda$
	1	$e^{-\lambda i\phi}$	$e^{\lambda i\phi}$	-1	$-(-1)^\lambda e^{-\lambda i\phi}$	$-(-1)^\lambda e^{\lambda i\phi}$	$-(-1)^\lambda$

^a Индексы v и h у операций σ означают соответственно наличие вертикальных плоскостей симметрии (содержащих ось вращения) и горизонтальных плоскостей симметрии (перпендикулярных оси вращения). Представлениям с полуцелыми индексами соответствуют символы Γ^λ .

волом. Для обозначения представлений здесь используются те же самые греческие буквы, соответствующие различным значениям λ , что и для представлений группы $C_{\infty v}$. Индексы g и u имеют обычный смысл и указывают поведение относительно инверсии. Тот факт, что все представления группы $C_{\infty h}$ являются одномерными, означает отсутствие обусловленного симметрией вырождения в системе, описываемой группой симметрии $C_{\infty h}$.

Когда атом помещают в электрическое поле, его эффективная симметрия снижается от $O(3)$ до $C_{\infty v}$. Состояния свободного атома классифицируются в соответствии с представлениями группы $O(3)$. Во внешнем электрическом поле они могут классифицироваться по представлениям группы $C_{\infty v}$. При про-

ектировании на группу $C_{\infty v}$ все представления группы $O(3)$, за исключением одно- и двумерных, становятся приводимыми.

При понижении симметрии системы можно использовать характеры представлений группы более высокой симметрии в качестве характеров группы более низкой симметрии и привести результирующее представление, разложив его на неприводимые представления группы более низкой симметрии, если оно уже не является одним из ее неприводимых представлений. Например, проектируя представление D_g^0 группы $O(3)$ на группу $C_{\infty v}$, находим

$O(3)$	E	$C(\phi)$	σ	(8.11)
$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	σ_v	
$\Sigma^+ = D_g^0$	1	1	1	

Таким образом, представление D_g^0 группы $O(3)$ переходит в представление Σ^+ группы $C_{\infty v}$. Для представления D_u^1 имеем

$O(3)$	E	$C(\phi)$	σ	(8.12)
$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	σ_v	
D_u^1	3	$1 + 2 \cos \phi$	1	

Нетрудно видеть, что

$$D_u^1 [O(3)] \Rightarrow \Sigma^+ + \Pi (C_{\infty v}) \quad (8.13)$$

Для представления $D_g^{5/2}$ группы $O(3)$ находим

$O(3)$	E	$C(\phi)$	σ	(8.14)
$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	σ_v	
$D_g^{5/2}$	6	$2 \cos \frac{1}{2}\phi + 2 \cos \frac{3}{2}\phi + 2 \cos \frac{5}{2}\phi$	0	

Это означает, что

$$D_g^{5/2} [O(3)] \Rightarrow \Gamma^{1/2} + \Gamma^{3/2} + \Gamma^{5/2} \quad (8.15)$$

В общем виде можно записать

$$\begin{aligned} D_p^j [O(3)] &\Rightarrow \sum_{\lambda=0}^j \Gamma^\lambda \quad (\text{для целочисленных } j) \\ &\Rightarrow \sum_{\lambda=1/2}^j \Gamma^\lambda \quad (\text{для нецелочисленных } j) \end{aligned} \quad (8.16)$$

где Γ^0 соответствует Σ , Γ^1 соответствует Π и т. д., а индексы «+» или «-» у представлений Σ зависят от знака характера операции σ_v .

Физический результат помещения атома в электрическое поле заключается в том, что $(2j+1)$ -кратное вырождение уровня, отвечающее сферической симметрии, частично снимается. Величину этого эффекта можно качественно оценить при помощи теории возмущений первого порядка. Возмущение следует записать в виде

$$\hat{H}' = \hat{\mu} F_z \quad (8.17)$$

где $\hat{\mu}$ — дипольный оператор, а F_z — напряженность электрического поля (индекс z указывает, что направление поля выбрано в направлении оси z). Поправка к энергии первого порядка определяется интегралом $\langle \psi_N^0 | \hat{H}' | \psi_N^0 \rangle$. Взаимодействие с полем приводит к понижению электронной энергии. Поскольку чем меньше z -компонента углового момента для его произвольной функции, тем ближе вектор углового момента к направлению оси z (см. рис. 3.2), можно заключить, что чем больше значение λ , тем меньше указанный сдвиг энергии. На рис. 8.8 схематически показано влияние электрического поля на основной и первый возбужденный уровни атома натрия.

Правила отбора для эффекта Штарка можно вывести подобно тому, как выводятся любые другие правила отбора. Тройное произведение $\Gamma_j \times \Gamma_\mu \times \Gamma_i$ должно содержать полносимметричное неприводимое представление, или произведение $\Gamma_j \times \Gamma_i$ должно содержать Γ_μ . В группе $O(3)$ представление Γ_μ соответствует D_μ^1 . Из соотношения (8.13) видно, что в группе $C_{\infty v}$ это представление сводится к сумме Σ^+ и Π . Следовательно, если произведение $\Gamma_j \times \Gamma_i$ содержит Σ^+ или Π , то переход из состояния i в состояние j должен быть разрешен. Существует простое правило умножения представлений группы $C_{\infty v}$:

$$\Gamma^\lambda \times \Gamma^{\lambda'} = \Gamma^{|\lambda-\lambda'|} + \Gamma^{\lambda+\lambda'} \quad (8.18)$$

Если $\lambda = \lambda'$, то в произведении с $\Gamma^{2\lambda}$ присутствуют оба представления Σ^+ и Σ^- . Следовательно, произведение представлений содержит Σ^+ , если $\lambda = \lambda'$, и содержит $\Pi(\Gamma^1)$, если $\lambda =$

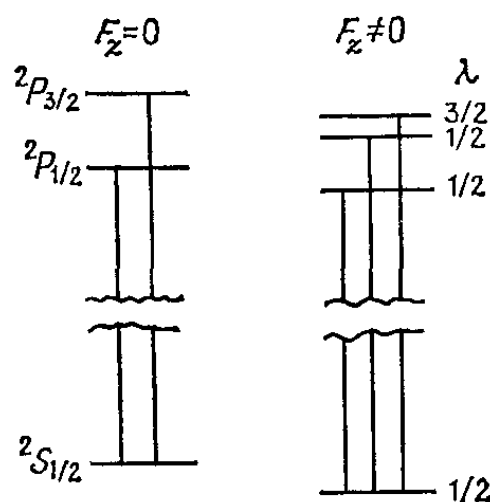


Рис. 8.8. Эффект Штарка у атома натрия. В отсутствие электрического поля в оранжевой области спектра наблюдается дублет. При наложении электрического поля этот дублет превращается в триплет вследствие расщепления терма ${}^2P_{3/2}$ электрическим полем.

$= \lambda' \pm 1$. Это приводит к правилу отбора

$$\Delta\lambda = 0, \pm 1 \quad (8.19)$$

При помещении атома в магнитное поле его эффективная симметрия снижается от $O(3)$ до $C_{\infty h}$. Представления, по которым преобразуются состояния такого атома, можно найти подобно тому, как это было сделано для случая электрического поля с симметрией $C_{\infty v}$. Приведение к представлениям типа Σ , Π и т. д. осуществляется точно так же, как и в группе $C_{\infty v}$, однако эти представления теперь разделяются. Если положить $m = \lambda$, учитывая знаки, то одномерные представления можно обозначать символами Γ_p^m . [Четность представления остается такой же, какой она была в группе $O(3)$.] Формула приведения, аналогичная формуле (8.16), имеет вид

$$D_p^j [O(3)] \Rightarrow \sum_{m=-j}^j \Gamma_p^m \quad (8.20)$$

Физический результат помещения атома в магнитное поле заключается в полном снятии $(2j+1)$ -кратного вырождения уровней.

Рассмотрим эффект Зеемана для синглетных состояний, возникающих при возбуждении одного электрона в атоме гелия. Значение S равно нулю, значение L совпадает со значением l для возбуждаемого электрона, а значение J — со значением L . В магнитном поле состояние со значением l , не равным нулю, расщепляется на $2l+1$ уровней. Значения m , нумерующие эти состояния в группе $C_{\infty h}$, являются разрешенными значениями квантового числа m для рассматриваемой орбитали. (Такие же рассуждения применимы к спектру низкого разрешения одноэлектронного атома водорода, однако при высоком разрешении этот спектр оказывается более сложным из-за расщепления уровней, характеризуемых различными значениями J .) Вот почему квантовое число m называется магнитным квантовым числом.

Величину эффекта Зеемана можно оценить при помощи теории возмущений первого порядка. Возмущение, вызванное взаимодействием орбитального углового момента с магнитным полем, можно записать в векторном обозначении как

$$\hat{H}'(L) = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (8.21)$$

где β — магнетон Бора, $\mathbf{B}$ — вектор напряженности магнитного поля, а $\mathbf{L}$ — вектор орбитального углового момента. Для взаимодействия спинного углового момента с магнитным полем следует воспользоваться выражением

$$\hat{H}'(S) = g\beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (8.22)$$

Здесь g — гиромагнитное отношение для электрона, а $\mathbf{S}$ — вектор спинового углового момента. Полное выражение для возмущения имеет вид

$$\hat{H}' = \beta \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \quad (8.23)$$

Магнитное поле выделяет в атоме направление, которое мы обозначим z . Компоненты векторов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ вдоль этого направ-

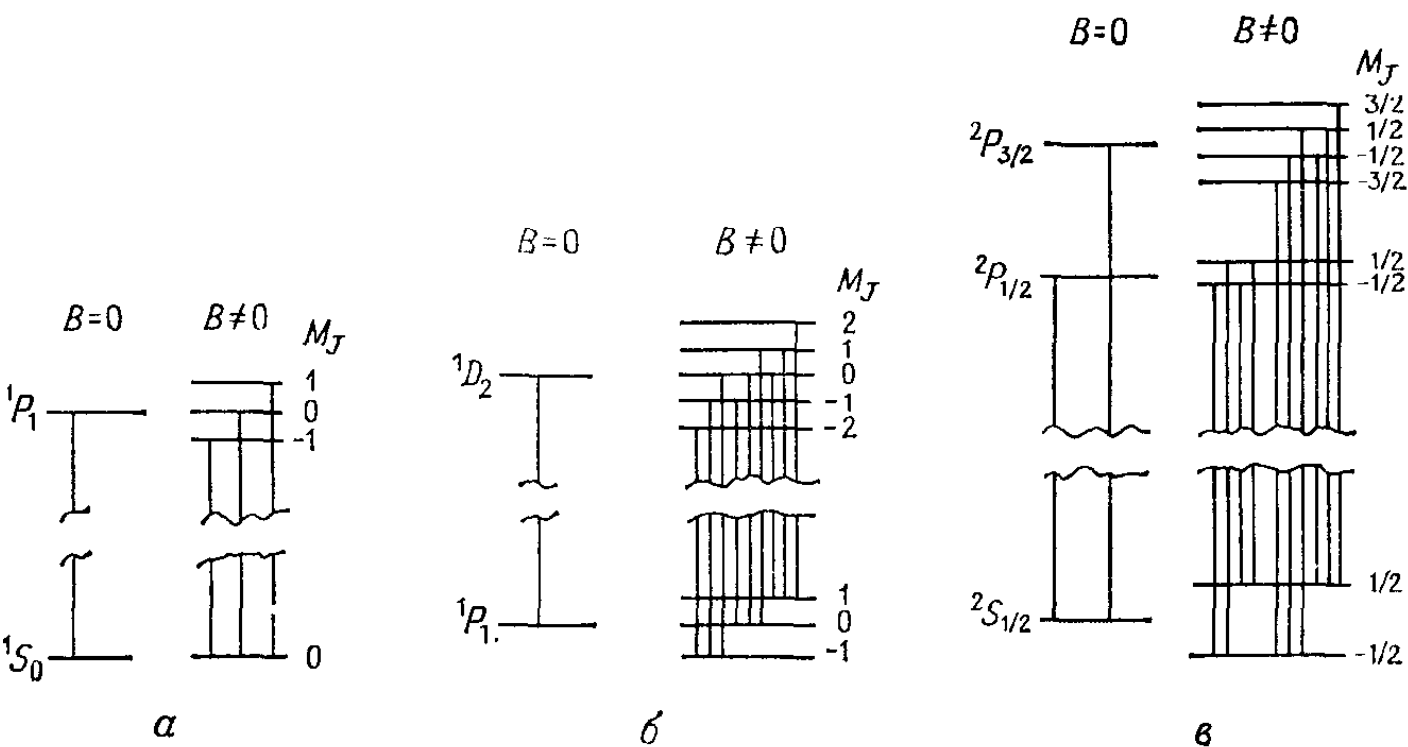


Рис. 8.9. Эффект Зеемана.

a — атом гелия; b — нормальный эффект Зеемана на переходе ${}^1D_2 \leftarrow {}^1P_1$ у атома кадмия; c — аномальный эффект Зеемана на переходах ${}^2P \leftarrow {}^2S$ (D -линия) у атома натрия.

ления можно записать как M_L и M_S . Это позволяет переписать $\hat{H}'$ в виде

$$\hat{H}' = \beta B (M_L + gM_S) \quad (8.24)$$

Поправка первого порядка к энергии пропорциональна как M_L , так и M_S ; следовательно, она должна быть пропорциональна полному магнитному квантовому числу M_J . Правила отбора для ΔM_J в группе $C_{\infty h}$ совершенно аналогичны правилам отбора для $\Delta \lambda$ в группе $C_{\infty v}$.

На рис. 8.9 дана схематическая иллюстрация нескольких примеров эффекта Зеемана. Первый пример относится к переходу ${}^1P_1 \leftarrow {}^1S_0$ в атоме гелия. Основное состояние характеризуется нулевым значением J и не расщеплено. Возбужденное состояние 1P_1 расщепляется в магнитном поле на три уровня. В отсутствие поля наблюдается одна спектральная линия, но при помещении образца в магнитное поле в спектре появляются три линии. Если оба состояния, принимающие участие в переходе, характеризуются ненулевыми значениями J , то каждое из

них расщепляется в магнитном поле. При *нормальном эффекте Зеемана* расщепление между соседними уровнями одинаково для обоих состояний. Примером такого случая является переход $^1D_2 \leftarrow ^1P_1$ в атоме кадмия. Несмотря на то что в данном случае происходит девять переходов, в спектре наблюдаются только три линии, поскольку три перехода с $\Delta M_J = -1$ имеют одинаковую разность энергий; то же самое можно сказать о трех переходах с $\Delta M_J = 0$ и, наконец, о трех переходах с $\Delta M_J = +1$. Если различные термы характеризуются неодинаковыми значениями g -фактора, то возникает *аномальный эффект Зеемана*. Расщепления в разных термах оказываются неодинаковыми. Такой случай имеет место для D -линий натрия. В отсутствие поля у этого атома наблюдаются две спектральные линии, но при наличии магнитного поля в спектре высокого разрешения появляется десять линий.

8.5. Лазеры

Явление лазерной генерации предсказали в 1958 г. Шавлов и Таунс на основании соображений, связанных с действием мазера, который в свою очередь был открыт Таунсом и др. в начале 50-х годов. Лазерная генерация является интересным случаем отклонения от обычных явлений поглощения и испускания света. В разд. 6.7 [см. формулу (6.76)] было указано, что если система находится в равновесии с электромагнитным полем, то отношение заселенностей двух состояний N_2/N_1 (предполагается, что энергия состояния 2 выше, чем энергия состояния 1) равно

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho_\nu}{A_{21} + B_{12}\rho_\nu} \quad (8.25)$$

где B_{12} — коэффициент Эйнштейна для вынужденного поглощения или испускания, A_{21} — коэффициент самопроизвольного испускания, а ρ_ν — плотность энергии с частотой ν . Вид уравнения (8.25) показывает, что отношение N_2/N_1 достигает единицы в пределе больших значений ρ_ν . Прямое поглощение электромагнитного излучения никогда не позволяет достичь такого положения, при котором N_2 превосходило бы N_1 .

Скорость испускания энергии из возбужденного состояния определяется уравнением [см. формулу (6.75)]

$$-\frac{dN_2}{dt} = N_2 A_{21} - (N_1 - N_2) B_{12} \rho_\nu \quad (8.26)$$

Максимальная скорость испускания в обычных условиях равна скорости самопроизвольного испускания, которое быстро затухает после прекращения действия возбуждающего излучения

(т. е. когда плотность энергии оказывается равной нулю). При-
сутствие поля излучения уменьшает скорость испускания, хотя
при обычных плотностях энергии и на оптических частотах
член A_{21} оказывается преобладающим. Если удастся найти ка-
кой-либо иной метод, кроме прямого поглощения излучения
состоянием 1, чтобы заселять состояние 2, то на последнем
можно создать заселенность, превышающую равновесную. Если
заселенность состояния 2 превышает заселенность состояния 1,
то удобнее воспользоваться уравнением (8.26), переписанным
в несколько ином виде:

$$-\frac{dN_2}{dt} = N_2 A_{21} + (N_2 - N_1) B_{12} \rho_\nu \quad (8.26a)$$

Здесь возникает ситуация, когда электромагнитное излучение
увеличивает скорость испускания. Такая ситуация, называемая
инверсной заселенностью, является предпосылкой возникнове-
ния лазерной генерации (слово «лазер» представляет собой
аббревиатуру из английских слов, означающих «усиление света
стимулированным испусканием излучения»). [Заметим, что в
уравнении Больцмана

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (8.27)$$

отношение, превышающее единицу, возможно только при отри-
цательной абсолютной температуре. Поэтому инверсная засе-
ленность иногда рассматривается как ситуация с отрицательной
температурой.]

Самопроизвольное испускание в определенной степени про-
исходит в любых условиях. При надлежащих условиях оно мо-
жет сыграть роль излучения, которое стимулирует вынужденное
испускание. Самопроизвольно испускаемый фотон стимулирует
испускание других фотонов, каждый из которых в свою очередь
стимулирует испускание новых фотонов, и в результате происхо-
дит каскадный эффект. Чтобы получить значительное усиление,
требуется создать достаточно длинный оптический путь. С этой
целью пригодное для лазерной генерации вещество помещают
в отражательную полость. Расстояние между зеркалами может
быть тщательно подобрано таким образом, чтобы усиление
осуществлялось только для одной частоты из ряда частот, воз-
можных для различных энергетических уровней. На практике
зеркала, между которыми помещается лазерное вещество, могут
образовывать интерферометр.

Свет, излучаемый лазером, отличается от обычного света
целым рядом свойств. Так как весь испускаемый свет появ-
ляется в результате цепной реакции, зарождаемой первым са-
мопроизвольно испущенным фотоном, то частота, фазовый угол

[см. выражение (6.89)] и направление распространения всех фотонов оказываются одинаковыми. Такое излучение называется когерентным во времени (или монохроматическим, поскольку расхождение частот ν чрезвычайно мало) и в пространстве (расхождение по фазовому углу α тоже чрезвычайно мало). Кроме того, в таких когерентных пучках удастся получить очень высокую плотность мощности (мощность, отнесенную к единице площади сечения пучка). Мощность импульсных лазеров концентрируется в очень коротких импульсах. Это приводит к получению еще большей плотности мощности в единицу

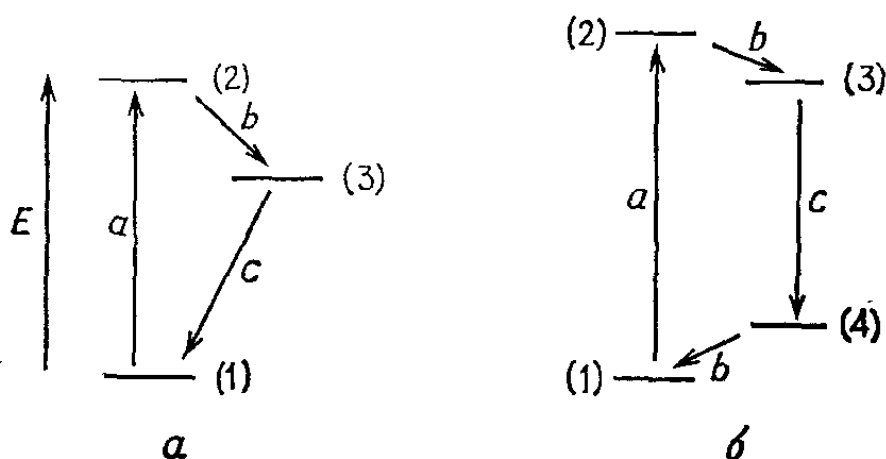


Рис. 8.10. Схема энергетических уровней лазера.

а — трехуровневая система; *б* — четырехуровневая система. Обозначения: *а* — возбуждение, *б* — безызлучательная конверсия, *с* — испускание лазерного излучения.

времени. Такие свойства открывают перед лазерами разнообразнейшие области применения: от использования в роли скальпелей в микрохирургии до использования в качестве локаторов Луны с поверхности Земли.

Чтобы некоторую систему можно было использовать для получения лазерного излучения, она должна иметь по крайней мере три, а предпочтительнее четыре или больше энергетических уровня, обладающие особыми свойствами. Схемы таких уровней показаны на рис. 8.10. В трехуровневой системе низшее энергетическое состояние (1) опустошается в результате некоторого процесса возбуждения, который мы условно обозначим как стадия *а* (он может представлять собой поглощение излучения, электрический разряд или какой-либо иной процесс). Состояние (3) заселяется через состояние (2) обычно в ходе безызлучательного процесса, обозначаемого как стадия *б*. Если стадии *а* и *б* протекают быстрее, чем испускание из состояния (3), то в системе может создаться инверсная заселенность N_3/N_1 . Это позволяет получить лазерное излучение (стадия *с*). Лазер с трехуровневой схемой действия требует большой мощности «накачки» для получения инверсной заселенности. В лазерах с четырехуровневой схемой оба состояния,

участвующие в испускании лазерного излучения, являются возбужденными; это позволяет намного легче получить высокую заселенность верхнего, активного в лазерном излучении состояния по сравнению с нижним состоянием.

Первый действующий лазер представлял собой твердотельную систему на рубине и был сконструирован Майманом в 1960 г. Это была трехуровневая система, действующая на ионах Cr^{3+} в кристалле рубина, в которой использовалась оптическая накачка. В 1961 г. Джован с сотрудниками создали первый газовый лазер на смеси гелий—неон. С того времени для создания лазеров было использовано много различных веществ—газовых, жидких и твердых. Прямое излучение этих лазеров дает частоты, перекрывающие большую часть видимого и инфракрасного спектральных диапазонов. Ультрафиолетовое лазерное излучение может быть получено на основе эффекта удвоения частоты (который объясняется особыми свойствами нелинейной оптики). На основе органических красителей удается построить лазеры с плавной перестройкой частоты.

Гелий-неоновый газовый лазер представляет особый интерес в связи с темой данной главы. Неон является веществом, которое способно обнаруживать лазерное действие. Однако инверсная заселенность в нем достигается в результате переноса энергии от возбужденного состояния гелия к неону, который таким образом переводится в возбужденное состояние. Гелий возбуждается электрическим разрядом (столкновениями с электронами в электрической разрядной трубке). Для такого возбуждения неприменимы «обычные» правила отбора. Многие из возбужденных атомов гелия в конце концов попадают в низшее возбужденное состояние 3S_1 (конфигурации $1s^12s^1$) либо непосредственно в результате возбуждения, либо в результате распада высокоэнергетических возбужденных состояний. Излучательный переход из состояния 3S_1 в синглетное основное состояние запрещен по спину, вследствие чего состояние 3S_1 обладает сравнительно большим временем жизни. Это состояние лежит приблизительно на $1,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ над основным состоянием гелия. Высшее энергетическое состояние конфигурации $1s^22s^22p^54s^1$ неона [эту конфигурацию мы сокращенно обозначим символом $(\text{Ne}^+, 4s)$] лежит всего на 314 см^{-1} ниже по энергии, чем указанное возбужденное состояние, относительно основного состояния неона. В такой ситуации возможен резонансный перенос энергии, при котором энергия возбуждения переходит от гелия к неону. Состояния конфигураций $(\text{Ne}^+, 3p)$ и $(\text{Ne}^+, 3s)$ расположены между конфигурацией $(\text{Ne}^+, 4s)$ и основным состоянием. Они не заселяются возбужденным гелием; следовательно, создается инверсная заселенность между различными возбужденными состояниями неона. Преобладающее лазерное дей-

ствие происходит из состояний конфигурации ($\text{Ne}^+, 4s$) в состояния конфигурации ($\text{Ne}^+, 3p$). Возникающее излучение находится в ближней инфракрасной области спектра [$\approx (5,8 - 9,7) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$]. Видимое излучение можно получить, когда исходная конфигурация ($\text{Ne}^+, 5s$) неона (которая может быть заселена через первое возбужденное синглетное состояние гелия) распадается с переходом в конфигурацию ($\text{Ne}^+, 3p$).

Эмиссионные свойства возбужденного неона отличаются от аналогичных свойств других легких элементов. Правила отбора для этого элемента не совпадают с теми, которых следовало бы ожидать в рамках схемы связи Рассела — Саундерса. Эта схема связи предсказывает четыре терма ($^1P_1, ^3P_{0,1,2}$) для конфигурации ($\text{Ne}^+, 4s$) и десять термов ($^1S, ^1P_1, ^1D_2, ^3P_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$) для конфигурации ($\text{Ne}^+, 3p$). Правила отбора для ΔS , ΔL и ΔJ предсказывают только восемнадцать переходов из верхней в нижнюю конфигурацию. Однако в действительности наблюдается большее число переходов. Экспериментальные данные приводят к правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ (но лишь ± 1 для $J = 0$) и $\Delta l = \pm 1$. Эти правила допускают тридцать переходов из конфигурации ($\text{Ne}^+, 4s$) в конфигурацию ($\text{Ne}^+, 3p$). Большинство из них обнаруживается в излучении лазера на смеси $\text{He} - \text{Ne}$.

Возбужденные состояния инертных газов часто определяют, пользуясь схемой *парной связи*, которая является промежуточной между схемой связи Рассела — Саундерса и схемой $j-j$ -связи. В рамках этой схемы одноэлектронный орбитальный угловой момент l возбуждаемого электрона взаимодействует с полным угловым моментом J_c невозбужденной основной оболочки (в данном случае Ne^+), вследствие чего получается результирующий момент K . Затем учитывается взаимодействие одноэлектронного спина s с моментом K , которое позволяет определить полный момент J . В этой схеме используются обозначения Рака, указывающие орбиталь возбужденного электрона nl , значение K и значение полного момента J символом $nl[K]J$. Для одноэлектронного орбитального момента l используются буквенные обозначения s, p и т. д., к которым присоединяется дополнительно штрих, если значение K определяется низшим из двух возможных значений J_c . В качестве примера рассмотрим конфигурации ($\text{Ne}^+, 4s$) и ($\text{Ne}^+, 3p$) неона. Для Ne^+ возможны всего два терма, $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$. Для $4s$ -электрона l равно нулю и значения K совпадают со значениями J , что дает $4s'[1/2]$ и $4s[3/2]$. Учет взаимодействия со спином $4s$ -электрона приводит к $4s'[1/2]_0, 4s'[1/2]_1, 4s[3/2]_1$ и $4s[3/2]_2$. Для $3p$ -электрона l равно 1. Значения K , обусловленные значением $J_c = 3/2$, равны $1/2, 3/2$ и $5/2$. Значения K , обусловленные значением $J_c = 1/2$, равны $1/2$ и $3/2$. Десять

резльтирующих состояний таковы: $3p[5/2]_{3,2}$, $3p[3/2]_{2,1}$, $3p[1/2]_{1,0}$, $3p'[3/2]_{2,1}$ и $3p'[1/2]_{1,0}$. Состояния для других конфигураций неона и для других инертных газов можно найти аналогичным способом.

Литература

1. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949.
2. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1948.
3. Moore C. E., Atomic Energy Levels, NBS Circular 467, Washington, D. C., Vol. I, 1949; Vol. II, 1952; Vol. III, 1958.

Задачи

8.1*. Укажите символы термов для состояний атома, достижимых из приведенных ниже состояний в результате прямого поглощения электромагнитного излучения (в рамках схемы связи Рассела — Саундерса):

а) 1D_2 , б) 3P_2 , в) 3S_1 , г) $^2S_{1/2}$, д) $^4F_{3/2}$, е) $^2P_{3/2}$, ж) $^4D_{7/2}$

8.2*. Схематически изобразите энергетические уровни для атомного перехода $^2P_{3/2} \leftarrow ^2S_{1/2}$ и для перехода $^3D_3 \leftarrow ^3P_2$:

- а) в отсутствие внешнего поля;
- б) во внешнем магнитном поле при одинаковом расщеплении верхних и нижних уровней;
- в) во внешнем магнитном поле при неодинаковом расщеплении верхних и нижних уровней;
- г) во внешнем электрическом поле.

8.3*. Сколько спектральных линий должно наблюдаться в каждом случае в предыдущей задаче?

8.4. Схематически изобразите спектры перехода $^2D_{5/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$ при нормальном и аномальном эффектах Зеемана. Укажите для каждой линии исходное и конечное значения квантового числа M .

8.5*. Схематически изобразите спектр перехода $^2D_{5/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$ при эффекте Штарка, исходя из предположения, что штарковское расщепление неодинаково для двух уровней.

8.6*. Какой переход из приведенных ниже исходных термов должен быть запрещен? Укажите, какие правила отбора нарушаются при каждом переходе. (Воспользуйтесь предположением, что исходная и конечная конфигурации неодинаковы.)

Исходное состояние	Переход в состояние				
1S_0	1P_1	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2
3P_1	3D_1	1D_2	3D_3	1S_0	1P_1
1D_2	1D_2	1P_1	3P_0	1S_0	1F_3
$^4P_{5/2}$	$^4S_{3/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4D_{1/2}$	$^4F_{3/2}$	$^2S_{1/2}$
$^2F_{5/2}$	$^2S_{1/2}$	$^2D_{5/2}$	$^2G_{7/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$

8.7*. Основное состояние азота имеет конфигурацию $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ и символ термина ${}^4S_{3/2}$. Какие термы, возникающие при возбуждении электрона с $2p$ -орбитали на орбиталь с $n = 3$, могут наблюдаться при прямом поглощении электромагнитного излучения? Схематически изобразите спектр с произвольными интенсивностями в предположении, что а) орбитальные энергетические уровни располагаются в последовательности $3s < 3p < 3d$ и б) правила, определяемые последовательностью термов для возбужденных конфигураций, не отличаются от таковых для основной конфигурации. (Последнее предположение не обязательно выполняется.)

8.8. Схематически изобразите спектры для каждого разрешенного перехода из предыдущей задачи при эффекте Штарка и нормальном эффекте Зеемана.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН ВОДОРОДА

9.1. Введение

Как ни интересно строение атомов, все же для химии наиболее важны совокупности атомов, называемые молекулами. Неспособность предсказать природу химической связи явилась в свое время одним из серьезнейших недостатков теории Бора. Лишь современной квантовой теории удастся предсказать существование химической связи и молекул. Для некоторых достаточно простых молекул полученные квантовомеханические результаты обладают по крайней мере не меньшей точностью, чем экспериментальные данные. Однако для квантовохимических расчетов больших молекул приходится использовать различные приближения. Оставшаяся часть данной книги посвящена главным образом использованию приближенных методов для получения качественных выводов об электронном строении и свойствах молекул. Чтобы иметь возможность сопоставить приближенные результаты с более точными, мы начнем с рассмотрения простейших систем.

Простейшая возможная молекулярная система должна включать по крайней мере два ядра (чтобы она была действительно молекулярной) и хотя бы один электрон (который будет обеспечивать химическую связь). Такой системой является молекулярный ион водорода H_2^+ , состоящий из двух ядер водорода и одного электрона. Точный нерелятивистский гамильтониан для H_2^+ содержит операторы кинетической энергии для электрона и каждого ядра, потенциал притяжения электрона к каждому ядру и потенциал межъядерного отталкивания:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{m_e}{2M} \nabla_A^2 - \frac{m_e}{2M} \nabla_B^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (9.1)$$

где индекс 1 относится к электрону, индексы A и B — к ядрам, r_A и r_B — расстояния от электрона до ядер, а R_{AB} — межъядерное расстояние (рис. 9.1). Поскольку в качестве единицы измерения массы используется масса электрона m_e , чтобы представить операторы кинетической энергии ядер в тех же единицах, в них вводится множитель m_e/M , где M — масса ядра.

Для большинства наших целей мы будем использовать *приближение Борна — Оппенгеймера*, которое заключается в том, что движения ядер и электронов молекулы рассматриваются порознь. Качественное соображение, обосновывающее это приближение, основывается на том факте, что масса ядер намного превышает массу электронов. Поэтому электроны движутся значительно быстрее ядер, и в результате оптимальное распределение успевает установиться при любом расположении ядер. Для строгого обоснования приближения Борна — Оппенгеймера (см. приложение 2 в книге [4]) используется электронный гамильтониан, в котором фиксированные положения

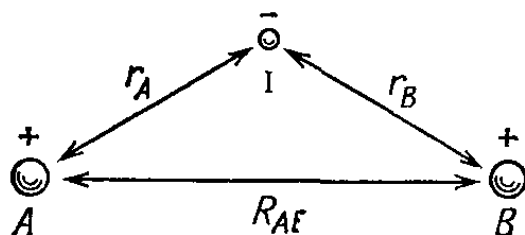


Рис. 9.1. Молекулярный ион водорода.

ядер играют роль параметров, и таким образом получают борн-оппенгеймеровскую энергию $E_{\text{БО}}$, зависящую от ядерных координат и от электронной волновой функции $\psi_{\text{эл}}$. Затем конструируют ядерный гамильтониан, используя в нем функцию $E_{\text{БО}}$ в качестве потенциала для ядер, и с помощью этого гамильтониана получают полную энергию и ядерную волновую функцию $\psi_{\text{яд}}$. Можно показать, что полная волновая функция, аппроксимируемая простым произведением $\psi_{\text{эл}}\psi_{\text{яд}}$, приближенно удовлетворяет уравнению Шредингера для полной молекулярной системы. Погрешность приближения Борна — Оппенгеймера имеет такой же порядок величины, как отношение массы электрона к массе ядра. Поэтому чем тяжелее ядра, тем точнее это приближение.

В рамках приближения Борна — Оппенгеймера электронный гамильтониан молекулярного иона водорода можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{эл}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (9.2)$$

где для простоты опущен индекс электрона. Электронная энергия является собственным значением электронного уравнения Шредингера, а полная борн-оппенгеймеровская энергия определяется выражением

$$E_{\text{БО}} = E_{\text{эл}} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (9.3)$$

Задача о H_2^+ достаточно проста и может быть численно решена до любой степени точности как в приближении Борна — Оппенгеймера, так и без него. (Разумеется, использование этого приближения упрощает расчет.) Полная энергия основного состояния H_2^+ , вычисленная в приближении Борна — Оппенгеймера, при равновесном межъядерном расстоянии 2,0 ат. ед. равна $-0,6026342$ ат. ед. При диссоциации H_2^+ образуются атом водорода и ион водорода. Ион водорода представляет собой оголенный протон, так что, согласно нашему условию относительно отсчета энергии, при котором нулевая энергия соответствует изолированным частицам, находящимся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, энергия атома водорода и иона водорода при таком расстоянии между ними должна в точности совпадать с энергией атома водорода, равной $-0,5$ ат. ед. Следовательно, вычисленная энергия диссоциации составляет $0,10263$ ат. ед. Эту энергию диссоциации обозначают символом D_e . Она соответствует указанному выше фиксированному межъядерному расстоянию и не учитывает энергии нулевых колебаний. Поправку на энергию нулевых колебаний можно ввести в результат, полученный в приближении Борна — Оппенгеймера, следующим образом: вычислить энергию при нескольких межъядерных расстояниях вблизи равновесного значения, рассматривая энергию как функцию смещения, а затем получить из этой функции силовую постоянную, по которой можно вычислить энергию нулевых колебаний. После введения такой поправки энергия диссоциации молекулярного иона водорода, обозначаемая в этом случае символом D_0 , оказывается равной $0,09748$ ат. ед.

Если приближение Борна — Оппенгеймера не используется, то вычисленная точно полная энергия при равновесном расстоянии 2,0 ат. ед. оказывается равной $-0,596689$ ат. ед. Заметим, что это значение отличается приблизительно на 1 % от полученного в приближении Борна — Оппенгеймера. Ошибка, обусловленная использованием этого приближения, в данном случае намного больше, чем в большинстве других случаев, поскольку ядро атома водорода легче всех остальных ядер. Приведенное выше точное значение энергии включает энергию нулевых колебаний, поскольку полный гамильтониан учитывает движения ядер. Следовательно, энергия диссоциации, найденная из точного расчета, обозначается символом D_0 и имеет значение $0,096689$ ат. ед. Разность между двумя вычисленными значениями D_0 составляет приблизительно 0,8 % или, в распространенных в химии единицах, около 0,5 ккал/моль. Оба полученных значения, по-видимому, точнее, чем наилучшее экспериментальное значение.

9.2. Пределы объединенного атома и изолированных атомов

Один из привлекательных аспектов вычислительной химии заключается в том, что с вычислениями можно проделывать даже то, что совершенно немыслимо при экспериментальных исследованиях. Например, можно провести вычисления в борн-оппенгеймеровском приближении для иона H_2^+ и найти его электронную энергию как функцию межъядерного расстояния R_{AB} , причем эти расчеты можно выполнить и при нулевом межъядерном расстоянии. Такого, разумеется, никогда нельзя проделать экспериментально; невозможно провести подобный расчет и с полным гамильтонианом, поскольку при сильном сближении ядер энергия принимает положительные значения и устремляется к бесконечности. Если бы два ядра, каждое с единичным положительным зарядом, слились воедино, то в результате образовался бы точечный заряд величиной в две единицы. Другими словами, с вычислительной точки зрения при этом образовалось бы ядро гелия. Задача о системе с ядром гелия и единственным электроном, He^+ , представляет собой задачу о водородоподобном атоме, точное решение которой известно. Если же ядра молекулярного иона водорода удаляются на бесконечно большое расстояние, то мы получаем атом водорода и ион водорода. В этом случае электронные энергетические уровни системы должны совпадать с уровнями атома водорода. Проводя вычисления на всех промежуточных расстояниях, можно получить набор кривых для энергетических уровней, показанный на рис. 9.2. Два описанных выше предельных случая называются *пределом объединенного атома* и *пределом изолированных атомов*. По бокам рисунка указаны значения квантовых чисел для предельных энергетических уровней.

Каждая кривая на рис. 9.2 представляет орбитальный энергетический уровень. В каждом из пределов они отвечают соответствующим атомным орбиталям, а в промежуточной области — молекулярным орбиталям иона H_2^+ . Каждая кривая обозначена двумя символами. Первый из них ($1\sigma_g^+$, $1\sigma_u^+$ и т. д.) является символом симметрии и состоит из символа представления точечной группы $D_{\infty h}$ (которая описывает свойства симметрии иона H_2^+ и любой другой гомоядерной двухатомной молекулы или любой линейной молекулы с инверсионной симметрией) и из порядкового номера n , который представляет собой псевдоквантовое число. Представления группы $C_{\infty v}$ позволяют получить символы для орбиталей гетероядерных двухатомных молекул или линейных молекул без инверсионной симметрии. Для орбиталей в качестве символов используются строчные буквы, поскольку орбитали являются одноэлектронными функ-

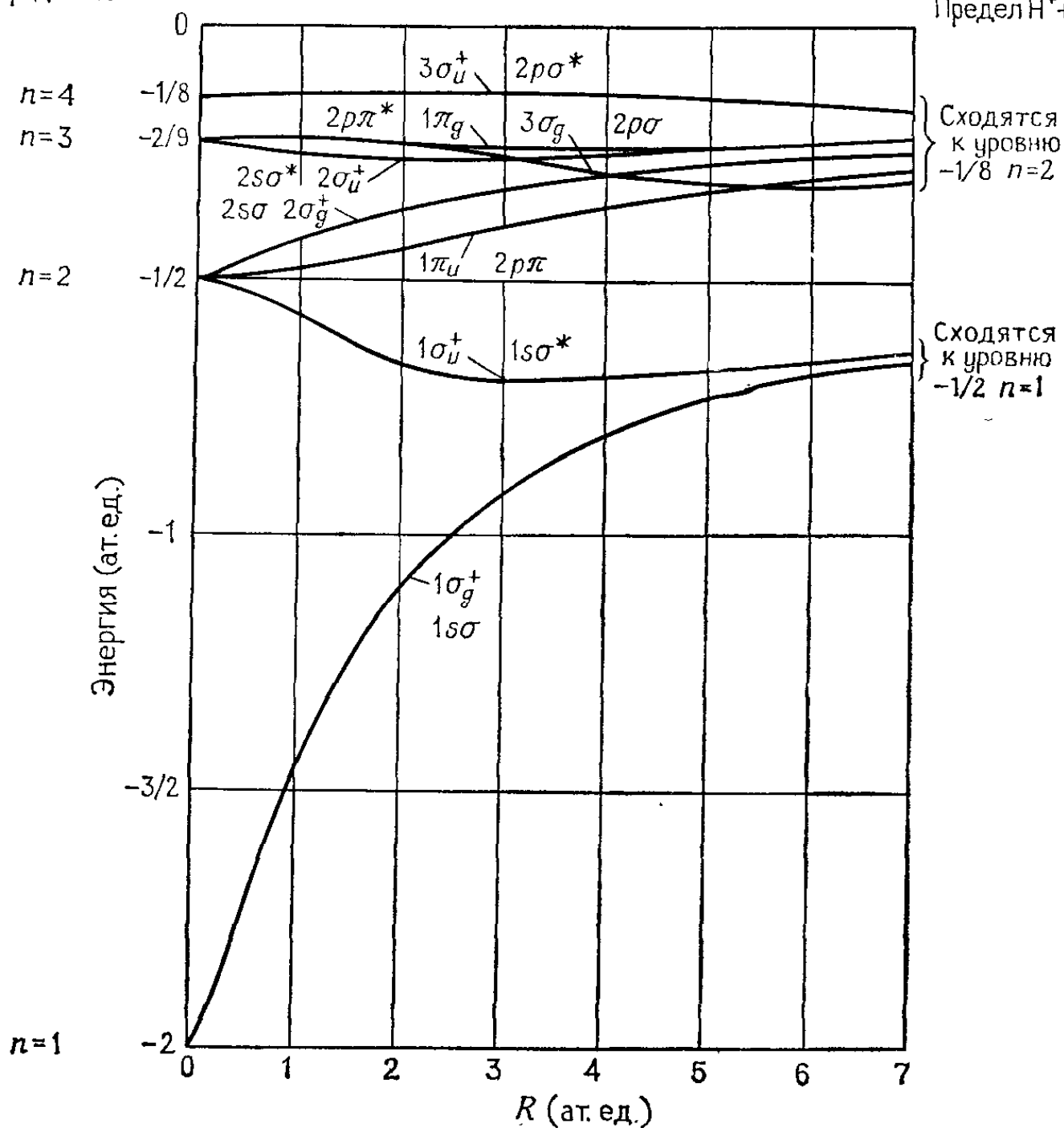
Предел He^+ Предел $\text{H}^+ + \text{H}$ 

Рис. 9.2. Зависимость нескольких низших электронных уровней иона H_2^+ от межъядерного расстояния [4].

циями. Численный символ указывает, что данная орбиталь является первой, второй, третьей и т. д. орбиталью, имеющей симметрию, указанную буквенным символом. Второй набор символов на рис. 9.2 основан на описании молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО, которое будет обсуждаться позже.

Рассмотрим теперь зависимость $\psi(z)$ от координаты z вдоль оси z (выбранной в направлении межъядерной оси) для орбиталей $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ при нескольких межъядерных расстояниях. Такие зависимости графически показаны на рис. 9.3. Рассмотрим сначала орбиталь $1\sigma_g^+$. При межъядерном расстоянии 8 ат. ед. эта орбиталь выглядит почти как сумма двух водородо-

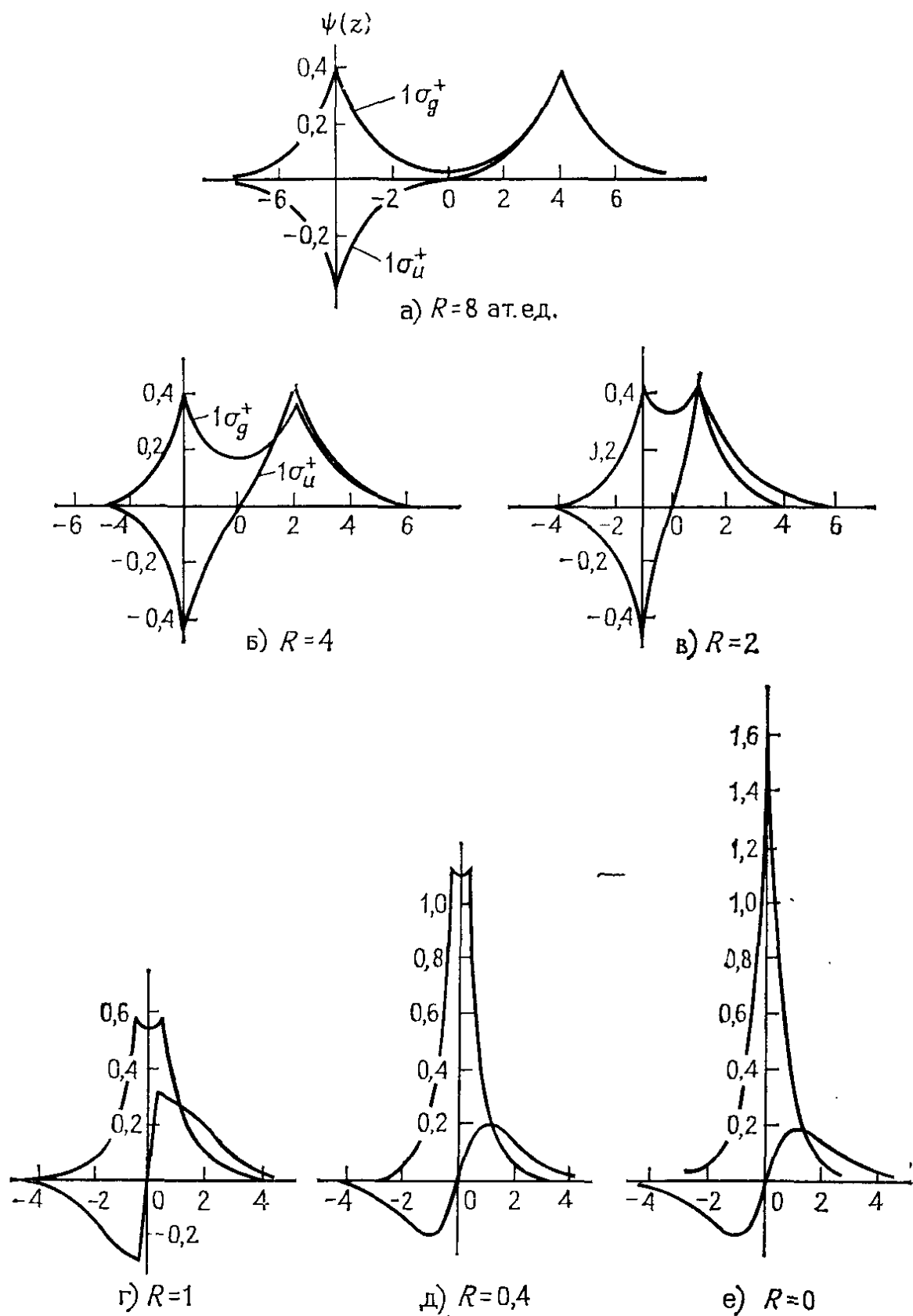


Рис. 9.3. Нормированные волновые функции для состояний $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ иона H_2^+ (вдоль межъядерной оси при различных межъядерных расстояниях) [4].

подобных $1s$ -орбиталей, центрированных на каждом из ядер молекулярного иона H_2^+ :

$$1\sigma_g^+ \sim 1s_A(H) + 1s_B(H) \quad (\text{при больших значениях } R) \quad (9.4)$$

При больших значениях R это соотношение выполняется еще точнее, а при бесконечном расстоянии между ядрами оно становится совершенно точным. При нулевом межъядерном расстоянии (в пределе объединенного атома) обсуждаемая орбиталь превращается в $1s$ -орбиталь иона He^+ :

$$1\sigma_g^+ = 1s(He^+) \quad (\text{при } R = 0) \quad (9.5)$$

При промежуточных расстояниях функция плавно переходит из одного предела в другой.

Орбиталь $1\sigma_u^+$ при больших расстояниях ведет себя как разность двух $1s$ -орбиталей атомов водорода:

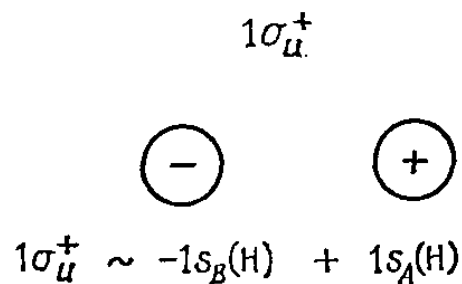
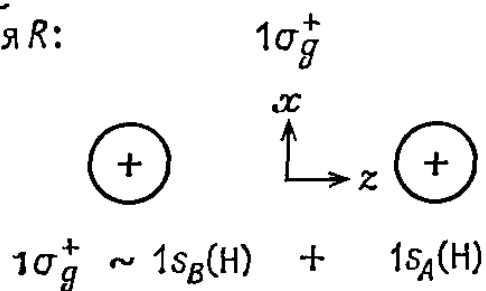
$$1\sigma_u^+ \sim 1s_A(H) - 1s_B(H) \quad (\text{при больших значениях } R) \quad (9.6)$$

где в качестве A выбран атом, расположенный в положительном направлении оси z . Однако при нулевом межъядерном расстоянии данная функция превращается в $2p_0$ -орбиталь иона He^+ (направленную вдоль оси z):

$$1\sigma_u^+ = 2p_0(He^+) \quad (\text{при } R = 0) \quad (9.7)$$

Вот почему в пределе объединенного атома ей соответствует значение главного квантового числа, равное 2. (Напомним, что для одноэлектронного атома или иона $2s$ - и $2p$ -уровни вырождены, т. е. соответствуют одному энергетическому уровню. Это же относится и к уровням $3s$, $3p$ и $3d$ и т. д.) Если начертить двумерный график контурных линий для постоянных значений ψ при больших R и при нулевом R , то для этих двух орбиталей получится картина, изображенная на рис. 9.4. Обратим внимание на то, что при переходе от одного предела к другому свойства симметрии орбиталей, в рамках симметрии $D_{\infty h}$ молекулы, сохраняются. Аналогичные результаты получаются и для всех других орбиталей. Например, на рис. 9.5 представлены результаты для орбиталей $1\pi_u$ и $1\pi_g$. [Заметим, что, поскольку индексы g и u относятся к свойствам симметрии относительно инверсии в точке начала отсчета, сумма двух p -орбиталей является *нечетной* (ungerade) функцией относительно инверсии, а их разность — *четной* (gerade).] Подобные соображения позволяют получить качественные выводы о последовательности молекулярно-орбитальных энергетических уровней иона H_2^+ без проведения вычислений. Второй набор символов для орбиталей, приведенный на рис. 9.2, основан на их классификации в пределе изолированных атомов. Символ $1s\sigma$ указывает, что

Большие
значения R :



$R=0$:

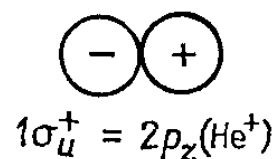
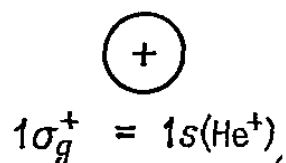
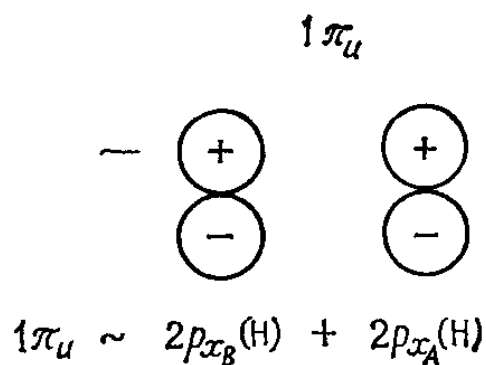
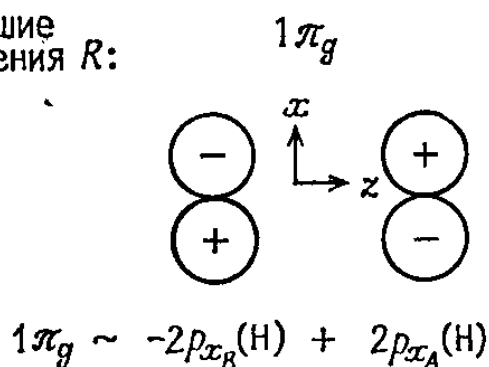


Рис. 9.4. Двумерные контуры постоянных значений ψ для орбиталей $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ иона H_2^+ при больших значениях R и при $R=0$. На рисунке показана только форма контуров. Функции иона He^+ более сжаты по сравнению с функциями H .

Большие
значения R :



$R=0$:

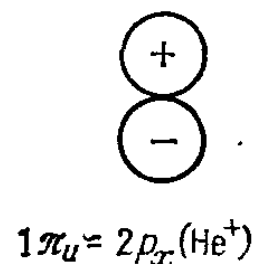
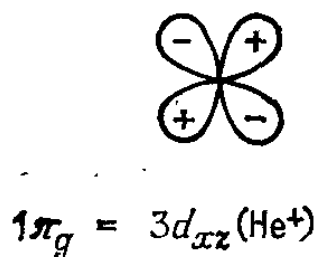


Рис. 9.5. Двумерные контуры постоянных значений ψ для орбиталей $1\pi_g$ и $1\pi_u$ иона H_2^+ при больших значениях R и при $R=0$. На рисунке показана только форма контуров. Функции иона He^+ более сжаты по сравнению с функциями H .

орбиталь имеет симметрию σ и в пределе изолированных атомов переходит в комбинацию $1s_A + 1s_B$, орбиталь $1\sigma^*$ в пределе переходит в комбинацию $1s_A - 1s_B$, орбиталь $2p\pi$ имеет симметрию π и в пределе переходит в комбинацию $2p_A + 2p_B$, орбиталь $2p\pi^*$ имеет симметрию π и в пределе переходит в комбинацию $2p_A - 2p_B$ и т. д.

Полная энергия в приближении Борна — Оппенгеймера равна сумме электронной энергии и энергии ядерного отталкивания. На рис. 9.6 приведены графики энергии ядерного оттал-

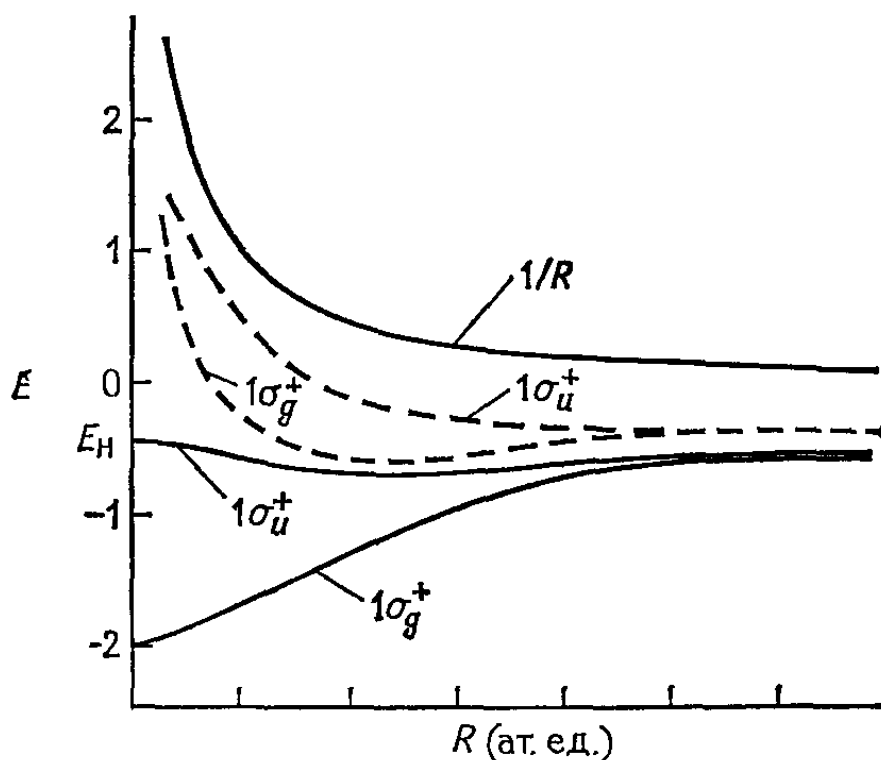


Рис. 9.6. Энергия отталкивания ядер (верхняя кривая), электронная энергия (нижние кривые) и полная энергия (пунктирные кривые) для состояний $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ иона H_2^+ .

кивания (которое должно быть одинаковым для любых электронных состояний), электронной энергии и полной энергии для состояний $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ иона H_2^+ . Отметим, что лишь полная энергия состояния $1\sigma_g^+$ оказывается ниже, чем предел изолированных атомов (E_n). Тот факт, что эта энергия ниже предела изолированных атомов, и является причиной образования химической связи. Система оказывается устойчивее в состоянии $1\sigma_g^+$ иона H_2^+ с межъядерным расстоянием около 2 ат. ед., чем в виде $H + H^+$. Однако для состояния $1\sigma_u^+$ справедливо обратное утверждение. Это состояние менее устойчиво во всей области межъядерных расстояний, чем $H + H^+$. Поэтому орбиталь $1\sigma_g^+$ называют связывающей орбиталью, а орбиталь $1\sigma_u^+$ — разрыхляющей. Разрыхляющее состояние $1\sigma_u^+$ иона H_2^+ действительно является отталкивательным состоянием. Если бы

оно каким-то образом могло возникнуть (скажем, при поглощении света из состояния $1\sigma_g^+$), то молекулярный ион должен был бы разлететься на более устойчивые частицы H и H^+ . В этом случае энергия разрыхляющего состояния перешла бы в кинетическую энергию фрагментов H и H^+ . Состояние $1\sigma_g^+$ молекулярного иона H_2^+ является его единственным состоянием, устойчивым по отношению к диссоциации на атом водорода в основном состоянии и ион водорода. Некоторые другие состояния устойчивы по отношению к диссоциации на возбужденные состояния атома водорода. Это такие состояния, в которых электрон находится на орбитали, имеющей знак плюс в волновой функции, соответствующей пределу изолированных атомов (состояния без звездочки в другой системе обозначений). Такие орбитали называются связывающими комбинациями функций в пределе изолированных атомов, тогда как другие орбитали называются разрыхляющими.

9.3. Приближение ЛКАО

Выше уже говорилось, что в пределе изолированных атомов орбитали иона H_2^+ имеют вид суммы или разности атомных орбиталей, центрированных на двух ядрах. Представим себе, что молекулярная орбиталь и при других расстояниях между атомами может быть выражена в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Это предположение является основой приближения *линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО) для построения *молекулярных орбиталей* (МО). Положим

$$\psi = a\phi_A + b\phi_B \quad (9.8)$$

где ψ — молекулярная орбиталь, ϕ_A и ϕ_B — атомные орбитали, центрированные на ядрах A и B , а a и b — коэффициенты линейной комбинации.

В большинстве задач, решаемых в приближении ЛКАО, эти коэффициенты рассматриваются как вариационные параметры, которые определяют при помощи вариационного принципа. При этом приходится минимизировать ожидаемое значение гамильтониана с соблюдением условия нормировки молекулярных орбиталей. Если соответствующий множитель Лагранжа принять равным энергии МО ЛКАО с обратным знаком [см. формулу (7.49)], то получим

$$\delta \{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \} = 0 \quad (9.9)$$

Выражение, стоящее в скобках, можно переписать так:

$$\{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \} = \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle \quad (9.10)$$

Если подставить сюда выражение (9.8) для волновой функции, то, учитывая, что $\langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle = \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_A \rangle$, найдем

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle &= a^2 \langle \phi_A | \hat{H} - E | \phi_A \rangle + b^2 \langle \phi_B | \hat{H} - E | \phi_B \rangle + \\ &+ 2ab \langle \phi_A | \hat{H} - E | \phi_B \rangle = a^2 (H_{AA} - E) + b^2 (H_{BB} - E) + \\ &+ 2ab (H_{AB} - ES_{AB}) \end{aligned} \quad (9.11)$$

где введены следующие обозначения

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle, \quad H_{BB} = \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle \\ H_{AB} &= \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle, \quad S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle \end{aligned} \quad (9.12)$$

Последний интеграл в формулах (9.12) называется *интегралом перекрывания*. Он представляет собой одноэлектронный интеграл, который включает атомные орбитали, центрированные на двух различных атомных ядрах.

Теперь необходимо взять вариации от уравнения (9.11) по вариационным параметрам a и b и результаты приравнять к нулю. Это дает

$$\frac{\partial}{\partial a} \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 2a (H_{AA} - E) + 2b (H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \quad (9.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 2a (H_{AB} - ES_{AB}) + 2b (H_{BB} - E) = 0 \quad (9.14)$$

Мы получаем два независимых уравнения для двух неизвестных коэффициентов. Единственное нетривиальное условие одновременного равенства этих уравнений нулю заключается в том, чтобы детерминант, составленный из множителей при этих коэффициентах, был равен нулю. Это приводит (после деления на 2) к уравнению

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.15)$$

Раскрывая детерминант, находим

$$H_{AA}H_{BB} - (H_{AA} + H_{BB})E + E^2 - H_{AB}^2 + 2H_{AB}S_{AB}E - E^2S_{AB}^2 = 0 \quad (9.16)$$

или, после преобразования,

$$\begin{aligned} E^2(1 - S_{AB}^2) - 2E \left[\frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB}S_{AB} \right] + \\ + H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2 = 0 \end{aligned} \quad (9.17)$$

Полученное уравнение квадратично по E . Его решения, выраженные через интегралы, таковы:

$$E = \frac{2 \left[\frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB} S_{AB} \right] \pm \sqrt{4 \left[\frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB} S_{AB} \right]^2 - 4 (1 - S_{AB}^2) (H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2)}}{2 (1 - S_{AB}^2)} \quad (9.18)$$

В случае H_2^+ орбитали, которые мы используем на различных ядрах, являются орбиталями одинакового типа; поэтому H_{AA} должно быть равно H_{BB} . Учитывая это, можно упростить уравнение (9.18), которое сводится к виду

$$E = \frac{(H_{AA} - H_{AB} S_{AB}) \pm [H_{AB}^2 - 2 H_{AA} H_{AB} S_{AB} + H_{AA}^2 S_{AB}^2]^{1/2}}{1 - S_{AB}^2} = \frac{(H_{AA} + H_{AB} S_{AB}) \pm (H_{AB} - H_{AA} S_{AB})}{1 - S_{AB}^2} \quad (9.19)$$

Корни этого уравнения равны

$$E_+ = \frac{(H_{AA} + H_{AB}) (1 - S_{AB})}{1 - S_{AB}^2} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (9.20)$$

$$E_- = \frac{(H_{AA} - H_{AB}) (1 + S_{AB})}{1 - S_{AB}^2} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (9.21)$$

Полученные энергии выражаются через три интеграла. Чтобы определить волновые функции, подставим эти значения энергии в уравнения (9.13) и (9.14). Учитывая, что $H_{AA} = H_{BB}$, в результате подстановки значения E_+ и деления на 2 получаем

$$a \left[H_{AA} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) \right] + b \left[H_{AB} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) S_{AB} \right] = 0 \quad (9.22)$$

$$a \left[H_{AB} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) S_{AB} \right] + b \left[H_{AA} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) \right] = 0 \quad (9.23)$$

Из этих уравнений следует, что $a = b$, и поэтому функцию ψ_+ можно записать так:

$$\psi_+ = a (\phi_A + \phi_B) \quad (9.24)$$

Входящая в это выражение постоянная является просто нормировочной постоянной. Ее можно вычислить из условия нормировки:

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = a^2 (\langle \phi_A | \phi_A \rangle + \langle \phi_B | \phi_B \rangle + 2 \langle \phi_A | \phi_B \rangle) = a^2 (2 + 2 S_{AB}) = 1 \quad (9.25)$$

откуда

$$a = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} \quad (9.26)$$

Таким образом,

$$\psi_+ = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.27)$$

Аналогично находим, что

$$\psi_- = (2 - 2S_{AB})^{-1/2} (\phi_A - \phi_B) \quad (9.28)$$

Проведенное выше рассмотрение молекулярного иона H_2^+ в приближении ЛКАО до сих пор носило общий характер, поскольку мы не конкретизировали вид атомных орбиталей изолированных атомов. Обратим теперь внимание на конкретную молекулярную орбиталь $1\sigma_g^+$ (или $1s\sigma$) и вычислим энергию основного состояния. Для этого необходимо вычислить электронную энергию в приближении Борна — Оппенгеймера (орбитальную энергию в рассматриваемом одноэлектронном случае) и добавить к ней энергию ядерного отталкивания. Для вычисления электронной энергии необходимо найти три интеграла, которые входят в уравнение (9.20). В качестве атомных орбиталей используются $1s$ -орбитали водорода. Электронный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{эл} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (9.2)$$

Величину H_{AA} можно записать в виде

$$H_{AA} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle = \langle 1s_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} | 1s_A \rangle - \langle 1s_A | \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle \quad (9.29)$$

Первый член в правой части этого выражения совпадает с энергией $1s$ -орбитали атома водорода с ядром А, т. е. равен E_H . Второй член можно вычислить, записав его как

$$\langle 1s_A | \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle = N^2 \int e^{-2r_A} \frac{1}{r_B} dv \quad (9.30)$$

Он имеет такой же вид, как и внутренняя часть интеграла, который мы использовали при вычислении межэлектронного отталкивания в задаче об атоме гелия [см. уравнение (6.20)]. Вычисление этого интеграла в пределах от нуля до бесконечности дает

$$\langle 1s_A | \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle = \frac{1}{R} [1 - e^{-2R} (1 + R)] \quad (9.31)$$

где R — межъядерное расстояние. Следовательно,

$$H_{AA} = E_H - \frac{1}{R} [1 - e^{-2R} (1 + R)] \quad (9.32)$$

Для H_{AB} можно записать

$$H_{AB} = \langle 1s_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} | 1s_B \rangle - \langle 1s_A | \frac{1}{r_A} | 1s_B \rangle \quad (9.33)$$

Оператор, входящий в первый интеграл, представляет собой водородоподобный гамильтониан атома В. Функция $1s_B$ является собственной функцией этого гамильтониана, соответствующей собственному значению E_H . Следовательно, первый интеграл равен $E_H S_{AB}$.

Второй интеграл в формуле (9.33) и S_{AB} удобнее всего вычислять в эллиптических координатах. Эллиптические координаты λ , μ и ϕ определяются следующим образом:

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \mu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad (9.34a, 9.34b)$$

а ϕ — угол вращения вокруг межъядерной оси. Элемент объема при интегрировании в эллиптических координатах выражается так:

$$dv = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi \quad (9.35)$$

Пределы изменения эллиптических координат таковы: $1 \leq \lambda \leq \infty$, $-1 \leq \mu \leq 1$ и $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Для водородоподобных орбиталей при единичном ядерном заряде [см. формулу (6.12)] интеграл перекрывания равен

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{\pi} \int e^{-r_A} e^{-r_B} dv = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_A + r_B)} dv = \\ &= \frac{1}{\pi} \int \int \int e^{-R\lambda} \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi = \\ &= \frac{R^3}{8\pi} \left(\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty \lambda^2 e^{-R\lambda} d\lambda - \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu \int_1^\infty e^{-R\lambda} d\lambda \right) = \\ &= \frac{R^3}{8\pi} \left[4\pi \int_1^\infty \lambda^2 e^{-R\lambda} d\lambda - \frac{4\pi}{3} \int_1^\infty e^{-R\lambda} d\lambda \right] \quad (9.36) \end{aligned}$$

Интегралы по переменной λ имеют общий вид:

$$\int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-ay}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{(ay)^k}{k!} \quad (9.37)$$

Следовательно,

$$S_{AB} = \frac{R^3}{2} \left[\frac{2}{R^3} e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{2} \right) - \frac{e^{-R}}{3R} \right] = e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) \quad (9.38)$$

Аналогично находим

$$\begin{aligned} \langle 1s_A | \frac{1}{r_A} | 1s_B \rangle &= \frac{1}{\pi} \int \frac{1}{r_A} e^{-(r_A+r_B)} dv = \\ &= \frac{1}{\pi} \int \int \int \frac{2}{(\lambda + \mu) R} e^{-R\lambda} \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi = \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int \int \int e^{-R\lambda} (\lambda - \mu) d\lambda d\mu d\phi = \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \left[\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu \int_1^{\infty} \lambda e^{-R\lambda} d\lambda - \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 \mu d\mu \int_1^{\infty} e^{-R\lambda} d\lambda \right] = \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \left[4\pi \frac{e^{-R}}{R^2} (1 + R) \right] = e^{-R} (1 + R) \quad (9.39) \end{aligned}$$

Общий результат вычисления H_{AB} таков:

$$H_{AB} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) E_H - e^{-R} (1 + R) \quad (9.40)$$

Подставляя выражения (9.32), (9.38) и (9.40) в (9.20), можно получить электронную энергию, представленную графически на

Рис. 9.7. Электронная энергия орбитали $1\sigma_g^+$ иона H_2^+ в простом представлении ЛКАО. Заряды ядер принимаются равными единице.

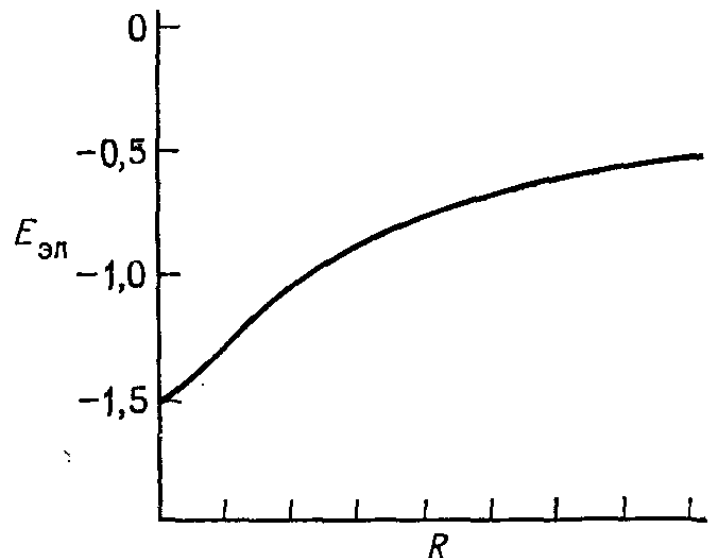


рис. 9.7. На рис. 9.8 показана вычисленная полная энергия иона H_2^+ в состоянии $1\sigma_g^+$.

Рассматривая рис. 9.7 и 9.8, можно видеть, что результаты простого расчета в приближении ЛКАО приводят к качественно правильным выводам. Электронная и полная энергии правильно ведут себя при переходе к пределу изолированных атомов. Однако электронная энергия неправильно ведет себя в пределе

объединенного атома, превышая точное значение на 25 %. Вид функции полной энергии отражает существование химической связи. Предсказываемое значение D_e составляет 0,065 ат. ед., т. е. приблизительно 65 % от точного значения 0,102 ат. ед. Предсказываемое расчетом равновесное межъядерное расстояние равно 2,5 ат. ед., что на 0,5 ат. ед. больше точного значения. Учитывая простоту использованной в расчете модели, полученные с ее помощью результаты следует признать не такими уж плохими.

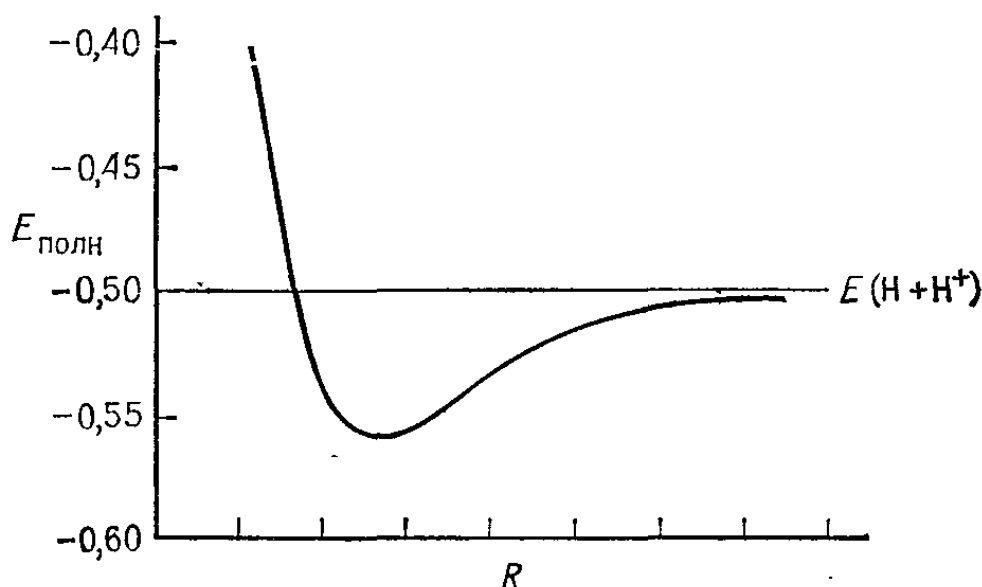


Рис. 9.8. Полная энергия иона H_2^+ в состоянии $1\sigma_g^+$ в рамках представления ЛКАО. Заряды ядер принимаются равными единице.

Простейшую модель ЛКАО для H_2^+ можно улучшить, введя эффективный заряд ядра в качестве вариационного параметра, подобно тому, как это делалось выше при вариационном рассмотрении атома гелия. Смысл этого усовершенствования заключается в том, что заряд ядра должен быть равен 2 в пределе объединенного атома и равен 1 только в пределе изолированных атомов. При промежуточных расстояниях эффективный заряд ядра должен принимать значения между этими двумя крайними величинами. Включив в рассмотрение эффективный заряд ядра ζ , получим выражения для различных членов, входящих в расчет:

$$E_H = -\frac{\zeta^2}{2} \quad (9.41)$$

$$S_{AB} = e^{-\zeta R} \left(1 + \zeta R + \frac{1}{3} \zeta^2 R^2 \right) \quad (9.42)$$

$$\langle 1s_A | \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle = \frac{1}{\zeta^3 R} [1 - e^{-2\zeta R} (1 + \zeta R)] \quad (9.43)$$

$$\langle 1s_A | \frac{1}{r_A} | 1s_B \rangle = \frac{e^{-\zeta R}}{\zeta^2} (1 + \zeta R) \quad (9.44)$$

Если параметр ζ определяется вариационным методом при каждом значении R , то он принимает правильные значения в пределах объединенного атома и изолированных атомов. При этом правильные предельные значения принимает и электронная энергия $E_{эл}$. Кроме того, минимум функции $E_{полн}$ получается при правильном межъядерном расстоянии. При этом расстоянии (2,0 ат. ед.) параметр ζ имеет значение 1,293, полная энергия равна $-0,58651$ ат. ед. (ее точное значение $-0,60263$ ат. ед.), а энергия диссоциации D_e равна $0,08651$ ат. ед. (ее точное значение $0,10263$ ат. ед.). Дальнейшее уточнение вычисленной энергии может быть получено путем придания волновой функции большей гибкости. Например, задачу можно решить с любой желаемой степенью точности в эллиптических координатах, выбирая волновую функцию в виде степенного ряда по переменным λ и μ :

$$\psi = e^{-\alpha\lambda} \sum_m \sum_n c_{mn} \lambda^m \mu^n \quad (9.45)$$

и рассматривая коэффициенты разложения c_{mn} и величину α как вариационные параметры.

Литература

1. *Parr R. G.*, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
2. *Pauling L., Wilson E. B., Jr.*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.
3. *Pilar F. L.*, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
4. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.

Задачи

9.1. В чем заключается приближение Борна — Оппенгеймера в квантовой механике молекул? Какую пользу оно приносит? Чем объясняется достаточная обоснованность этого приближения?

9.2*. Для молекулярного иона водорода никогда не наблюдалось никаких возбужденных состояний. Следует ли ожидать этого с теоретической точки зрения? Как объяснить это?

9.3*. Сколько связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей можно построить для молекулярного иона водорода из набора $3d$ -орбиталей на атомах? Какова степень вырождения каждого полученного при этом молекулярного уровня энергии? Какие обозначения должны иметь построенные молекулярные орбитали при использовании символов представлений группы $D_{\infty h}$?

9.4*. Найдите пределы объединенного атома для молекулярных орбиталей, которые можно построить из $3d$ -орбиталей в пределе изолированных атомов для иона H_2^+ .

9.5*. «Полуэмпирические» квантовомеханические расчеты обычно включают решение задачи на некотором уровне приближения путем представления

этого решения через интегралы, которым затем приписывают численные значения на основе экспериментальных данных; это делается для того, чтобы не проводить интегрирование. Такой подход основан на мнении, что эмпирическая оценка значений интегралов позволяет учесть эффекты, которые трудно или вообще невозможно вычислить, и что учет этих эффектов позволяет предсказывать не только те свойства, которые были использованы при оценке параметров.

Примем для Li_2 приближение, учитывающее при рассмотрении химической связи только валентные $2s$ -орбитали атомов и пренебрегающее электронными взаимодействиями. В этом случае полная энергия оказывается суммой только одноэлектронных энергий. Воспользуйтесь приведенными ниже данными и вычислите соответствующие интегралы, при помощи которых затем следует найти потенциал ионизации для Li_2 .

$$\begin{aligned} \text{Потенциал ионизации атома Li} &= 5,39 \text{ эВ} \\ \text{Энергия диссоциации Li}_2 &= 1,03 \text{ эВ} \\ \Delta E (2s\sigma_g) (2s\sigma_u) \leftarrow (2s\sigma_g)^2 &= 1,74 \text{ эВ} \end{aligned}$$

9.6. а) Каково изменение электронной энергии при диссоциации основного состояния иона H_2^+ на $\text{H} + \text{H}^+$, если его выразить через величины E_{H} , H_{AB} и S_{AB} (в приближении ЛКАО)?

б) Что можно сказать о первом возбужденном состоянии этой системы?

в) Что больше — связывающий эффект $1s\sigma$ -орбитали или разрыхляющий эффект $1s\sigma^*$ -орбитали?

г) Можно ли ожидать, на основе ответов на предыдущие вопросы, что молекула He_2 будет иметь устойчивое основное состояние? Поясните ответ. Что можно сказать в этом отношении об ионе He_2^+ ?

МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

10.1. Введение

Молекула водорода — простейшая нейтральная молекула. Ее полный нерелятивистский гамильтониан включает следующие члены:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{m_e}{2M} \nabla_A^2 - \frac{m_e}{2M} \nabla_B^2 + \frac{1}{R_{AB}} \quad (10.1)$$

В рамках приближения Борна — Оппенгеймера, которое мы теперь будем использовать во всех случаях, кроме оговариваемых особо, электронный гамильтониан молекулы водорода записывается так:

$$\hat{H}_{э.л} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (10.2)$$

Полная энергия при любом межъядерном расстоянии снова определяется как сумма электронной энергии и энергии межъядерного отталкивания. Заметим, что электронный гамильтониан (10.2) включает электронный гамильтониан для H_2^+ с электроном 1, такой же гамильтониан с электроном 2 и член межэлектронного отталкивания

$$\hat{H}_{э.л} = 2\hat{H}_{\text{H}_2^+} + \frac{1}{r_{12}} \quad (10.3)$$

Этот гамильтониан так же соотносится с гамильтонианом задачи об H_2^+ , как гамильтониан атома гелия с гамильтонианом атома водорода.

Один из подходов к решению задачи об H_2 заключается в использовании теории возмущений с точными волновыми функциями из задачи об H_2^+ . Однако этот подход неудобен, поскольку вычисление интеграла $\langle \psi_i^0 | 1/r_{12} | \psi_i^0 \rangle$ в аналитической форме в данном случае сопряжено с гораздо большими затруднениями, чем в задаче об атоме гелия. Для молекулы H_2 удастся провести прямые численные расчеты с высокой точностью, между тем эти расчеты чрезвычайно трудоемки и их нельзя

распространить на гораздо более сложные системы. Мы больше заинтересованы в развитии методов, которые могут быть применены к большому разнообразию молекул. Приближение ЛКАО применительно к H_2^+ оказалось очень простым и привело к качественно правильным результатам. По-видимому, оно должно оказаться удобным приближением и при рассмотрении молекулы H_2 .

Однако при этом сразу же возникает такой вопрос. При рассмотрении многоэлектронных атомов мы обнаружили, что в рамках приближения независимых частиц многоэлектронная волновая функция должна иметь вид произведения одноэлектронных функций. То же самое должно относиться и к многоэлектронным молекулам. Вопрос заключается в следующем: если нам предстоит сконструировать молекулярную волновую функцию в виде линейного произведения атомных функций, то следует ли выбрать произведение членов, которые сами являются линейными комбинациями одноэлектронных функций, либо использовать линейную комбинацию членов, каждый из которых является произведением одноэлектронных функций? Ответ заключается в том, что оба варианта одинаково пригодны. Они соответствуют двум различным приближениям при построении молекулярных волновых функций. Первый вариант приводит к теории *молекулярных орбиталей*, а второй — к *теории валентных связей*. Каждый из этих подходов обладает определенными достоинствами и недостатками.

10.2. Метод молекулярных орбиталей

Полную волновую функцию основного состояния молекулы водорода в рамках метода молекулярных орбиталей можно записать как произведение двух одноэлектронных молекулярных орбиталей $1s\sigma$:

$$\Psi_{\text{MO}} = 1s\sigma(1) 1s\sigma(2) \quad (10.4)$$

Если записать молекулярные орбитали $1s\sigma$ в форме ЛКАО, то получим (рассматривая только пространственную часть волновых функций)

$$\Psi_{\text{MO}} = N [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (10.5)$$

Нормировочный множитель N можно найти прямым путем:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{MO}} | \Psi_{\text{MO}} \rangle &= N^2 \langle 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2) + \\ &+ 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) | 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2) + \\ &+ 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle = N^2 (4 + 8S + 4S^2) = \\ &= 4N^2 (1 + S)^2 \end{aligned} \quad (10.6)$$

откуда

$$N = \frac{1}{2(1+S)} \quad (10.6a)$$

(Для простоты мы опустили индексы в обозначении S .)

Вычислим теперь электронную энергию H_2 в рамках метода молекулярных орбиталей

$$\begin{aligned} E_{MO} &= \langle \Psi_{MO} | \hat{H} | \Psi_{MO} \rangle = \\ &= 2E_H + \frac{(aa|aa) + (aa|bb) + 2(ab|ab) + 4(aa|ab)}{2(1+S)^2} - \\ &\quad - \frac{2(B|aa) + 2(A|ab)}{1+S} \end{aligned} \quad (10.7)$$

Здесь мы воспользовались следующими обозначениями:

$$(aa|aa) = \left\langle 1s_A(1) 1s_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_A(1) 1s_A(2) \right\rangle \quad (10.8a)$$

$$(aa|bb) = \left\langle 1s_A(1) 1s_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_A(1) 1s_B(2) \right\rangle \quad (10.8б)$$

$$(ab|ab) = \left\langle 1s_A(1) 1s_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_B(1) 1s_B(2) \right\rangle \quad (10.8в)$$

$$(aa|ab) = \left\langle 1s_A(1) 1s_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_A(1) 1s_B(2) \right\rangle \quad (10.8г)$$

$$(B|aa) = \left\langle 1s_A(1) \left| \frac{1}{r_{B1}} \right| 1s_A(1) \right\rangle \quad (10.8д)$$

$$(A|ab) = \left\langle 1s_A(1) \left| \frac{1}{r_{A1}} \right| 1s_B(1) \right\rangle \quad (10.8е)$$

Вычисление всех этих интегралов не составляет слишком большого труда (см., например, гл. 3 и приложение 6 в книге [5]). Если эти вычисления провести при различных значениях R_{AB} , используя водородоподобные $1s$ -орбитали, соответствующие единичному заряду ядра, то минимум полной энергии обнаруживается при значении $R = 1,59$ ат. ед. Вычисленная при таком межъядерном расстоянии полная энергия составляет $-1,0974$ ат. ед. Энергия двух изолированных атомов водорода равна $-1,0$ ат. ед. Следовательно, предсказываемая данным расчетом энергия диссоциации (вычисленная относительно истинного предела изолированных атомов) равна $0,0974$ ат. ед. Экспериментальное значение длины связи для молекулы H_2 равно $1,40$ ат. ед., а энергии диссоциации равно $0,174$ ат. ед. Найденные из расчета по методу МО результаты оказываются качественно правильными, но их численные значения не слишком точны.

Как и в случае молекулярного иона водорода, численные результаты для молекулы водорода можно улучшить, вводя эффективный заряд ядра ζ , который играет роль вариационного параметра. Оптимизируя энергию по отношению к ζ при каждом межъядерном расстоянии, мы найдем минимум энергии при расстоянии 1,38 ат. ед., которому соответствует полная энергия $-1,128$ ат. ед. и энергия диссоциации 0,128 ат. ед. Оптимальное значение ζ при указанном равновесном расстоянии равно 1,197. Вычисленное межъядерное расстояние лишь на

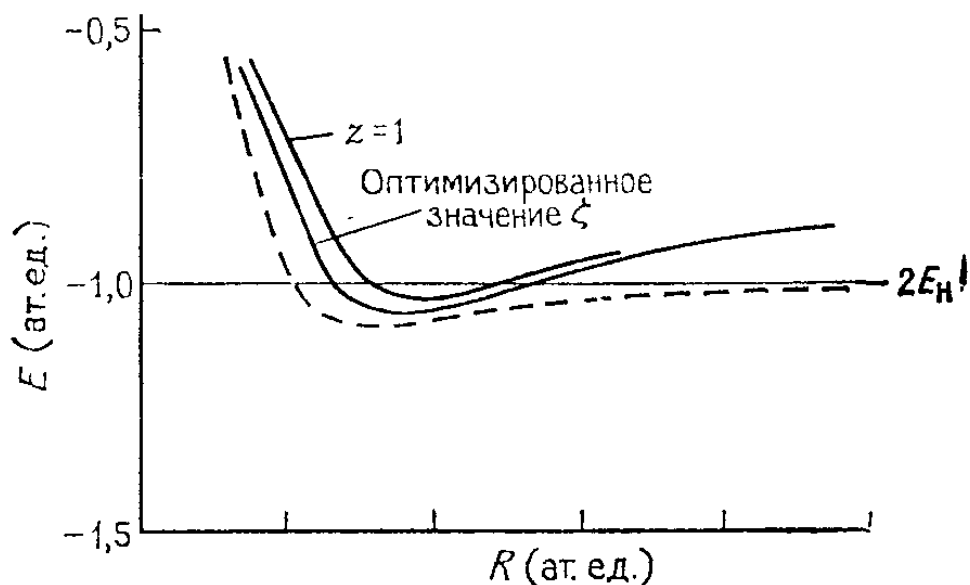


Рис. 10.1. График полной энергии основного состояния молекулы водорода, вычисленной методом молекулярных орбиталей.

Верхняя кривая соответствует значению зарядов ядер, фиксированному при единице, средняя — оптимизированному значению эффективного заряда ядер, пунктирная — точному значению энергии.

0,02 ат. ед. отличается от правильного значения. Однако энергия диссоциации (в пределе изолированных атомов) отличается от экспериментального значения на 0,046 ат. ед. (т. е. приблизительно на 29 ккал/моль), что означает довольно большую погрешность в абсолютном выражении.

На рис. 10.1 графически представлена зависимость вычисленных по методу молекулярных орбиталей полных энергий H_2 от межъядерного расстояния. Простая молекулярно-орбитальная функция в приближении ЛКАО и функция с оптимизированным значением ζ качественно правильно воспроизводят ход экспериментальной кривой при межъядерных расстояниях, близких к равновесному. Однако обе вычисленные функции энергии приводят к неправильному пределу диссоциации (пределу изолированных атомов): порядка $-0,75$ ат. ед. вместо правильного значения $-1,0$ ат. ед. Это является общим недостатком простых молекулярно-орбитальных расчетов, и мы еще вернемся к его обсуждению.

10.3. Метод валентных связей

В методе валентных связей (иначе называемом методом Гайтлера — Лондона по имени его создателей) волновую функцию молекулы записывают в виде суммы членов, первый из которых представляет собой произведение атомных орбиталей, по одному от каждого атома, а последующие члены получаются из первого перестановкой индексов электронов. Для основного состояния молекулы водорода это приводит к волновой функции (здесь мы снова ограничиваемся только ее пространственной частью)

$$\Psi_{\text{BC}} = N [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2)] \quad (10.9)$$

Вычисление нормировочного множителя дает

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{BC}} | \Psi_{\text{BC}} \rangle &= N^2 \langle 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) | 1s_A(1) 1s_B(2) + \\ &\quad + 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle = N^2 \{ \langle 1s_A(1) 1s_B(2) | 1s_A(1) 1s_B(2) \rangle + \\ &\quad + \langle 1s_B(1) 1s_A(2) | 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle + 2 \langle 1s_A(1) 1s_B(2) | 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle \} = \\ &= 2N^2 (1 + S^2) \end{aligned} \quad (10.10)$$

откуда

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}} \quad (10.11)$$

Энергия молекулы водорода в рамках метода валентных связей (ВС) определяется выражением

$$\langle \Psi_{\text{BC}} | \hat{H} | \Psi_{\text{BC}} \rangle = 2E_{\text{H}} + \frac{(aa | bb) + 2(B | aa) + (ab | ab) - 2S(A | ab)}{1 + S^2} \quad (10.12)$$

где обозначения различных интегралов имеют такой же смысл, как указано в формулах (10.8). Если вычислить полную энергию как функцию R_{AB} , используя водородоподобные $1s$ -орбитали с единичным зарядом ядра, то минимум энергии приходится на межъядерное расстояние 1,51 ат. ед. Полная энергия при этом расстоянии оказывается равной $-1,1161$ ат. ед., а энергия диссоциации составляет 0,1161 ат. ед. Эти результаты несколько лучше, чем данные простого молекулярно-орбитального расчета, но не настолько хороши, как полученные методом молекулярных орбиталей с варьированием эффективного заряда ядра ξ .

Результаты расчета методом валентных связей тоже можно улучшить, проводя вариационное определение эффективного заряда ядра при каждом межъядерном расстоянии. Таким способом находят, что минимум энергии соответствует значению $R = 1,44$ ат. ед., а полная энергия при этом оказывается равной $-1,1389$ ат. ед. (энергия диссоциации 0,1389 ат. ед.). Зна-

чение ζ при указанном R равно 1,166. Найденная таким путем энергия несколько лучше энергии, полученной методом молекулярных орбиталей с варьированием ζ , но предсказываемая длина связи несколько хуже. На рис. 10.2 графически изображена зависимость полной энергии H_2 , вычисленной методом валентных связей, от межъядерного расстояния. Наиболее важным отличием рис. 10.2 от рис. 10.1 является то, что энергии, найденные методом валентных связей, сходятся к правильному пределу изолированных атомов с энергией $-1,0$ ат. ед.

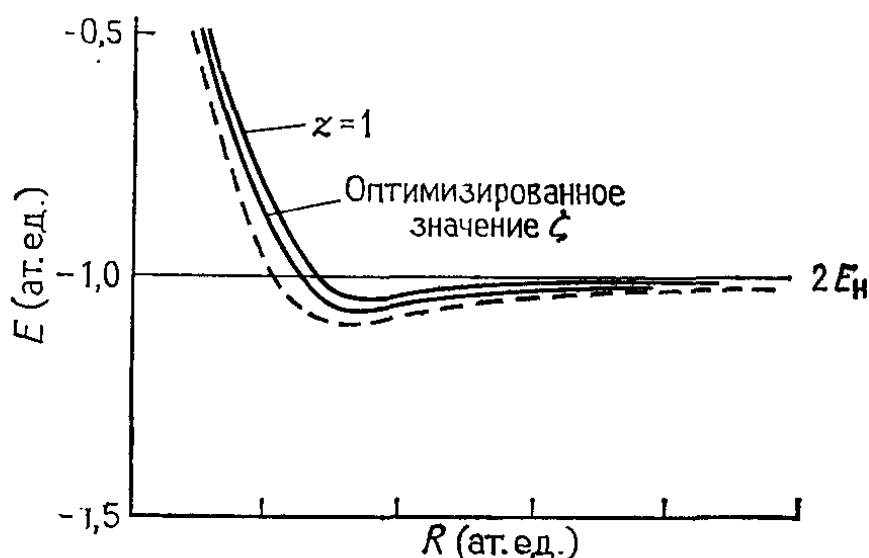


Рис. 10.2. График полной энергии основного состояния молекулы водорода, вычисленной методом валентных связей.

Верхняя кривая соответствует значению зарядов ядер, фиксированному при единце; средняя — оптимизированному значению эффективного заряда ядер, пунктирная — точному значению энергии.

Чтобы разобраться в причине различия результатов вычисления энергии методом молекулярных орбиталей и методом валентных связей в пределе изолированных атомов, сравним выражения (10.7) и (10.12). При стремлении R к бесконечности члены S , $(aa|bb)$, $(ab|ab)$, $(aa|ab)$, $(B|aa)$ и $(A|ab)$ становятся равными нулю [см. выражения (10.8)]. Следовательно,

$$E_{MO} \rightarrow 2E_H + \frac{1}{2}(aa|aa) \quad (\text{при } R = \infty) \quad (10.13)$$

$$E_{VS} \rightarrow 2E_H \quad (\text{при } R = \infty) \quad (10.14)$$

Метод валентных связей обеспечивает правильное поведение энергии в пределе изолированных атомов, а метод молекулярных орбиталей завышает ее на величину $(aa|aa)/2$. Физический смысл интеграла $(aa|aa)$ заключается в том, что он описывает отталкивание между двумя электронами, принадлежащими одному и тому же атомному центру. Чтобы понять причину указанного недостатка метода молекулярных орбита-

лей, сравним обе волновые функции. Волновая функция метода валентных связей имеет вид

$$\Psi_{\text{ВС}} = N [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2)] \quad (10.9)$$

а волновую функцию метода молекулярных орбиталей можно записать, раскрывая выражение (10.5), как

$$\Psi_{\text{МО}} = N [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) + 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)] \quad (10.15)$$

Первые два члена в правой части выражения (10.15) (называемые ковалентными членами) совпадают с двумя членами, из которых состоит выражение (10.9) для волновой функции метода валентных связей. Вторые два члена описывают состояния, при которых два электрона одновременно принадлежат каждому из атомов. Хотя такие состояния вполне могут реализовываться при небольших расстояниях между атомными центрами, они физически мало реальны при больших значениях R . Именно наличие этих двух *ионных* членов приводит к тому, что энергия, вычисленная методом молекулярных орбиталей, ведет себя неправильно в пределе изолированных атомов.

10.4. Конфигурационное взаимодействие

Если бы удалось найти способ удалить ионные члены из молекулярно-орбитальной волновой функции при больших межъядерных расстояниях, то это привело бы к лучшему результату для энергии, вычисленной методом молекулярных орбиталей. Рассмотрим молекулярно-орбитальную волновую функцию, построенную в виде произведения двух одноэлектронных орбиталей $1s\sigma^*$ иона H_2^+ . В приближении ЛКАО получаем

$$\begin{aligned} \Psi'_{\text{МО}} &= \frac{1}{2(1-S)} [1s_A(1) - 1s_B(1)] [1s_A(2) - 1s_B(2)] = \\ &= \frac{1}{2(1-S)} [1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2) - 1s_A(1) 1s_B(2) - \\ &\quad - 1s_B(1) 1s_A(2)] \quad (10.16) \end{aligned}$$

Ковалентные и ионные члены в этой функции появляются с противоположными знаками. Если вычесть выражение (10.16) из выражения (10.15) при больших значениях R , то это привело бы к устранению ионных членов. Представим улучшенную таким способом волновую функцию Ψ в виде линейной комбинации функций (10.15) и (10.16):

$$\Psi = c_1 \Psi_{\text{МО}} + c_2 \Psi'_{\text{МО}} \quad (10.17)$$

и будем рассматривать коэффициенты этой линейной комбинации как вариационные параметры. В сущности, то, что мы делаем, представляет собой смешение конфигураций $(1\sigma_g^+)^2$ и $(1\sigma_u^+)^2$ и, таким образом, соответствует расчету *методом конфигурационного взаимодействия*. В этом случае вариационный подход аналогичен тому, который мы использовали для определения волновой функции иона H_2^+ в приближении ЛКАО. В результате имеем детерминантное уравнение

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_{\text{MO}} | \hat{H} | \Psi_{\text{MO}} \rangle - E & \langle \Psi_{\text{MO}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{MO}} \rangle \\ \langle \Psi_{\text{MO}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{MO}} \rangle & \langle \Psi'_{\text{MO}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{MO}} \rangle - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.18)$$

(Недиагональные элементы не включают перекрывания, поскольку функции $1\sigma_g^+$ и $1\sigma_u^+$ являются ортогональными.)

Если расчет методом конфигурационного взаимодействия проводится при различных значениях R и если он сопровождается вариационным определением эффективного заряда ядра, то для H_2 получается равновесное межъядерное расстояние 1,45 ат. ед. Полная энергия при таком межъядерном расстоянии равна $-1,1477$ ат. ед., а энергия диссоциации составляет 0,1477 ат. ед. Оптимальное значение ζ при указанном расстоянии равно 1,193. Данный расчет приводит к более правильному значению энергии, чем при использовании метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей. Кроме того, вычисленная методом конфигурационного взаимодействия полная энергия сходится к правильному значению в пределе изолированных атомов.

Молекулярно-орбитальный подход с учетом конфигурационного взаимодействия приводит к лучшим результатам, чем метод валентных связей. При межъядерных расстояниях, близких к равновесному значению, из волновой функции конфигурационного взаимодействия вычитается небольшая часть ионного вклада простой молекулярно-орбитальной волновой функции, а в пределе изолированных атомов — весь этот вклад. Метод валентных связей в свою очередь можно улучшить, если найти способ частичного учета ионного вклада. Построим волновую функцию вида

$$\Psi = c_1 \Psi_{\text{BC}} + c_2 \Psi'_{\text{BC}} \quad (10.19)$$

где

$$\Psi'_{\text{BC}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \quad (10.20)$$

Физический смысл двух членов функции Ψ'_{BC} соответствует одновременному помещению обоих электронов на атоме А и на атоме В. Волновая функция (10.19) также учитывает конфигурационное взаимодействие: функция Ψ_{BC} соответствует кова-

лентной конфигурации в представлении метода валентных связей, а функция Ψ'_{BC} — сумме двух ионных конфигураций с одинаковым статистическим весом. Коэффициенты c_1 и c_2 тоже определяются вариационным методом. Это приводит к детерминантному уравнению

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_{\text{BC}} | \hat{H} | \Psi_{\text{BC}} \rangle - E & \langle \Psi_{\text{BC}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{BC}} \rangle - \frac{2SE}{1+S^2} \\ \langle \Psi_{\text{BC}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{BC}} \rangle - \frac{2SE}{1+S^2} & \langle \Psi'_{\text{BC}} | \hat{H} | \Psi'_{\text{BC}} \rangle - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.21)$$

Если провести вычисления методом валентных связей с учетом конфигурационного взаимодействия в зависимости от межъядерного расстояния R , включив в них вариационное определение эффективного заряда ядра ζ , то результаты оказываются идентичными с полученными методом молекулярных орбиталей при учете конфигурационного взаимодействия. Численное определение коэффициентов приводит к одинаковым волновым функциям. Этот результат имеет общий характер: если исходить из заданного базисного набора, то молекулярно-орбитальный подход с полным учетом конфигурационного взаимодействия приводит к таким же результатам, как и метод валентных связей с полным учетом конфигурационного взаимодействия.

Результаты, полученные с учетом конфигурационного взаимодействия, оказываются наилучшими, которые можно получить для молекулы водорода при использовании волновой функции, сконструированной из простых водородоподобных $1s$ -орбиталей на каждом атоме. Эти результаты можно улучшить, добавляя дополнительные базисные функции к набору, используемому для построения волновой функции, поскольку в данном случае появляются дополнительные вариационные параметры.

Заметим, что волновая функция, полученная с учетом конфигурационного взаимодействия, в сущности, учитывает некоторую часть корреляционной энергии. Это достигается косвенным путем через коэффициенты смещения конфигураций, которые в свою очередь зависят от элементов детерминанта конфигурационного взаимодействия. Его недиагональные элементы содержат члены, описывающие электронное отталкивание между конфигурациями. Следовательно, в волновую функцию косвенным образом включено взаимодействие с оператором $1/r_{12}$. (Если конфигурации различаются двумя электронами, как в рассматриваемом случае, то недиагональные матричные элементы включают только эти члены.) Полный учет конфигурационного взаимодействия, проведенный на заданном базисном наборе, дает всю корреляционную энергию, которую можно учесть в рамках данного базисного набора. В рассматриваемом

случае расчет методом конфигурационного взаимодействия (КВ) дает всю корреляционную энергию, которую можно получить, включая в базис $1s$ -функцию каждого атома. В таком случае электроны имеют возможность избегать друг друга, только перемещаясь между двумя $1s$ -орбиталями. Результаты расчета можно улучшить, добавляя в базис орбитали с более высоким значением главного квантового числа. Тогда электроны получают возможность избегать друг друга, перемещаясь на больших расстояниях от ядер. Включение в базис дополнительных орбиталей с более высокими значениями орбитального квантового числа l позволяет учесть угловую корреляцию электронов. При использовании достаточно большого базисного набора можно получить точное значение энергии молекулы.

10.5. «Точный» расчет

Чтобы улучшить результат, получаемый для энергии молекулы в приближении независимых частиц, следует каким-то образом включить в волновую функцию межэлектронное расстояние r_{12} . В 1933 г. Джеймс и Кулидж предложили волновую функцию вида

$$\Psi = \frac{e^{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)}}{2\pi} \sum_m \sum_n \sum_j \sum_k \sum_p c_{mnjkr} (\lambda_1^m \lambda_2^n \mu_1^j \mu_2^k u^p + \lambda_1^n \lambda_2^m \mu_1^k \mu_2^j u^p) \quad (10.22)$$

где λ и μ имеют такой же смысл, как в выражении (9.34), u зависит от межэлектронного расстояния:

$$\lambda_i = \frac{r_{Ai} + r_{Bi}}{R_{AB}}, \quad \mu_i = \frac{r_{Ai} - r_{Bi}}{R_{AB}}, \quad u = \frac{2r_{12}}{R_{AB}} \quad (10.23a - 10.23b)$$

а α — произвольный параметр. Используя 13-членное разложение указанного вида, они получили для энергии диссоциации значение, которое всего на $7 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. ($\approx 0,46$ ккал/моль) отличается от экспериментального.

Наиболее точный расчет молекулы H_2 до настоящего времени был выполнен Колосом и Вольниевичем в 1965 г. Они применили 90-членную волновую функцию вида (10.22), но отказались от использования приближения Борна — Оппенгеймера. Полученная ими полная энергия равна $-1,1744744$ ат. ед., а значение $D_0 = 0,1744744$ ат. ед. Это весьма значительно отличалось от принятого экспериментального значения. Однако когда спектроскописты перепроверили свои результаты, они обнаружили, что правильными были теоретические, а не экспериментальные результаты. В принципе вычисления сопоставимой точности могут быть проведены и для более сложных систем. Однако в действительности непрактично проводить такие по-

дробные расчеты для больших систем. Даже при использовании самых современных электронно-вычислительных машин получение таких результатов занимает слишком много времени и оказывается непомерно дорогостоящим.

Литература

1. *Karplus M., Porter R. N.*, Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
2. *Parr R. G.*, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
3. *Pauling L., Wilson E. B., Jr.*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.
4. *Pilar F. L.*, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
5. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.

Задачи

10.1*. Молекулярный ион He_2^+ является устойчивой частицей (его энергия диссоциации равна 3,2 эВ). В рамках метода валентных связей для He_2^+ можно записать две структуры, каждой из которых соответствуют два электрона на одном атоме и один электрон на другом. Запишите правильно антисимметризованную волновую функцию иона He_2^+ в рамках метода валентных связей.

10.2. Используя полуэмпирический подход, подобный описанному в задаче 9.5, значение энергии атома водорода и приведенные ниже данные, оцените энергию электронного перехода $(1s\sigma_g)(1s\sigma_u) \leftarrow (1s\sigma_g)^2$ в молекуле H_2 (ее экспериментальное значение 11,37 эВ).

$$\text{Энергия диссоциации} = 4,75 \text{ эВ}$$

$$\text{Потенциал ионизации } \text{H}_2 = 15,42 \text{ эВ}$$

10.3. Постройте в рамках метода валентных связей волновую функцию молекулы H_2 , используя в качестве базисного набора атомные $1s$ - и $2s$ -орбитали. Включите в волновую функцию только ковалентные члены. Не забудьте включить коэффициенты смешения для членов, которые не обязательно должны быть равны друг другу по требованиям симметрии.

10.4. Прodelайте указанное в задаче 10.3 в рамках метода молекулярных орбиталей.

10.5. Запишите через соответствующие интегралы выражения для энергии, полученные с волновыми функциями, которые составлены при ответе на задачи 10.3 и 10.4.

10.6*. В общем случае, при расчетах методом конфигурационного взаимодействия, можно использовать всевозможные конфигурации, возникающие из имеющихся орбиталей. (При рассмотрении молекулы H_2 методом МО — КВ мы опустили одну из таких конфигураций.) Сколько конфигураций можно построить для системы из трех электронов при учете трех молекулярных орбиталей? Сколько конфигураций можно построить для системы из четырех электронов при учете четырех молекулярных орбиталей? Запишите общее выражение для числа конфигураций, возникающих при рассмотрении n электронов и n орбиталей.

10.7. Выпишите первые десять членов в разложении Джеймса и Кулиджа для волновой функции H_2 [см. выражение (10.22)].

КАЧЕСТВЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ ГОМОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

11.1. Введение

Мы получили возможность извлечь много сведений об электронном строении многоэлектронных атомов из квантовомеханических результатов для атома водорода. В частности, угловое распределение электронов в многоэлектронных атомах оказалось таким же, как и предсказываемое волновой функцией для атома водорода. Более того, потребовалось ввести лишь одно простое видоизменение в последовательность энергетических уровней, чтобы развить качественную схему вывода электронных конфигураций для большинства многоэлектронных атомов. Из этих источников сведений мы смогли установить периодичность в свойствах элементов. Кроме того, мы научились определять символы термов основного состояния атомов.

Подобным же образом можно надеяться получить сведения об электронном строении многоэлектронных молекул, в частности гомоядерных двухатомных молекул, из квантовомеханических результатов для молекулярного иона водорода и молекулы водорода. Прежде всего отметим, что, как и в случае атомов, угловое поведение орбиталей во многоэлектронных двухатомных молекулах должно совпадать с их поведением в одноэлектронной двухатомной молекуле. Далее, как мы убедимся, можно воспользоваться качественными сведениями о последовательности энергетических уровней многоэлектронных атомов, чтобы, основываясь на представлениях о связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях, вывести электронные конфигурации гомоядерных двухатомных молекул. Это позволит нам установить целый ряд свойств двухатомных молекул. Кроме того, мы, как и в случае атомов, сможем находить символы молекулярных термов.

11.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

Обратимся снова к рассмотрению полных энергий молекулы с единственным электроном, который находится либо на связывающей (ϵ_+), либо на разрыхляющей (ϵ_-) одноэлектронной молекулярной орбитали, представляющей собой линейную ком-

бинацию $1s$ -орбиталей двух атомов. Эти энергии равны

$$\epsilon_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (11.1a)$$

$$\epsilon_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (11.1b)$$

Из формулы (9.29) видно, что H_{AA} включает E_A — энергию изолированного атома, а также интеграл $\langle 1s_A | -1/r_B | 1s_A \rangle$. Последний интеграл описывает притяжение электрона к ядру соседнего атома и по порядку величины равен $1/R_{AB}$, где R_{AB} — длина связи. Это позволяет записать для полных энергий приближенные выражения

$$\epsilon_+ \sim \frac{E_A + H_{AB}}{1 + S}, \quad \epsilon_- \sim \frac{E_A - H_{AB}}{1 - S} \quad (11.2a, 11.2b)$$

При бесконечно большом расстоянии между ядрами каждое из этих выражений переходит в E_A . Изменение энергии при переходе от изолированных атомов к системе из двух атомов на расстоянии длины связи для случая, когда электрон находится на связывающей орбитали ϵ_+ , равно

$$\epsilon_+ - E_A \simeq \frac{E_A + H_{AB}}{1 + S} - E_A = \frac{H_{AB} - E_A S}{1 + S} \quad (11.3)$$

а для случая, когда электрон находится на разрыхляющей орбитали ϵ_- ,

$$\epsilon_- - E_A \simeq \frac{E_A - H_{AB}}{1 - S} - E_A = -\frac{H_{AB} - E_A S}{1 - S} \quad (11.4)$$

Интеграл перекрывания S всегда имеет значение между 0 и +1, если орбитали совпадают друг с другом по фазе (другими словами, если в области связывания происходит перекрывание атомных функций, принадлежащих разным центрам, с одинаковыми знаками). Вследствие этого наличие электрона на разрыхляющей орбитали приводит к несколько большей дестабилизации молекулы, чем стабилизация, вызываемая наличием электрона на связывающей орбитали (см. «точные» энергии на рис. 9.6). Оба этих эффекта непосредственно зависят от величины H_{AB} .

Рассмотрим теперь двухэлектронную молекулу. Каждая молекулярная орбиталь может быть заселена двумя электронами, как и в случае атомных орбиталей. В двухэлектронной двухатомной молекуле, образованной двумя атомами, каждый из

которых вносит в молекулу по одному $1s$ -электрону, оба электрона оказываются на связывающей орбитали. Это обуславливает устойчивость молекулы (например, молекулы водорода). Если же каждый атом вносит в молекулу по два $1s$ -электрона (как, например, атомы гелия), то получается двухатомная молекула с четырьмя электронами. Два из них могут располагаться на связывающей молекулярной орбитали, но два остальных должны располагаться на разрыхляющей. На основе рассматриваемой модели необходимо заключить, что результирующая молекулярная система менее устойчива, чем два изолированных атома. Отсюда следует, что молекула He_2 в основном состоянии не может существовать (правда, существуют ее возбужденные состояния, устойчивые к диссоциации на возбужденные атомы). Между этими двумя случаями возможен третий — молекулярный ион гелия He_2^+ с тремя электронами: двумя связывающими и одним разрыхляющим. Наличие этих трех электронов в сумме дает эффект связывания. Частицы He_2^+ достаточно устойчивы по отношению к распаду на $\text{He} + \text{He}^+$, хотя они являются чрезвычайно реакционноспособными.

Рассмотрим теперь возможность образования молекулярных орбиталей двухатомной молекулы из $1s$ - и $2s$ -орбиталей каждого ее атома. Образуемые в приближении ЛКАО молекулярные орбитали такой молекулы имели бы вид

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B \quad (11.5)$$

где c_i — численные коэффициенты, подлежащие вариационному определению. Если индексировать атомные орбитали теми же номерами, что и коэффициенты в формуле (11.5), то для нахождения последних придется решать детерминантное уравнение

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{13} - \epsilon S_{13} & H_{14} - \epsilon S_{14} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{22} - \epsilon & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{24} - \epsilon S_{24} \\ H_{13} - \epsilon S_{13} & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{33} - \epsilon & H_{34} - \epsilon S_{34} \\ H_{14} - \epsilon S_{14} & H_{24} - \epsilon S_{24} & H_{34} - \epsilon S_{34} & H_{44} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (11.6)$$

где $H_{11} = H_{1s_A 1s_A}$, $H_{14} = H_{1s_A 2s_B}$ и т. д., а индексы у интегралов перекрывания необходимы в связи с тем, что возникает несколько типов перекрывания. Интегралы перекрывания и матричные элементы гамильтониана, включающие $1s$ - и $2s$ -орбитали на одном и том же атоме, исчезают вследствие ортогональности атомных орбиталей на одном атоме. Кроме того, все члены, включающие одновременно $1s$ - и $2s$ -орбитали, малы по сравнению с включающими только $1s$ - или только $2s$ -орбитали. Следовательно, уравнение (11.6) можно переписать в приближенном

виде:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} & 0 & 0 \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{22} - \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - \epsilon & H_{34} - \epsilon S_{34} \\ 0 & 0 & H_{34} - \epsilon S_{34} & H_{44} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (11.7)$$

Уравнение (11.7) факторизуется на два двумерных уравнения, из которых одно включает атомные орбитали $1s_A$ и $1s_B$, а другое — атомные орбитали $2s_A$ и $2s_B$. Они приводят к приближенным значениям энергий:

$$\epsilon_{1s+} \simeq \frac{H_{1s_A 1s_A} + H_{1s_A 1s_B}}{1 + S_{1s_A 1s_B}} \quad (11.8)$$

$$\epsilon_{1s-} \simeq \frac{H_{1s_A 1s_A} - H_{1s_A 1s_B}}{1 - S_{1s_A 1s_B}} \quad (11.9)$$

$$\epsilon_{2s+} \simeq \frac{H_{2s_A 2s_A} + H_{2s_A 2s_B}}{1 + S_{2s_A 2s_B}} \quad (11.10)$$

$$\epsilon_{2s-} \simeq \frac{H_{2s_A 2s_A} - H_{2s_A 2s_B}}{1 - S_{2s_A 2s_B}} \quad (11.11)$$

где в качестве индексов непосредственно использованы обозначения соответствующих атомных орбиталей. Энергетический уровень, описываемый выражением (11.8), является связывающим по отношению к атомным $1s$ -орбиталям, а уровень, описываемый формулой (11.9), — разрыхляющим. Уровень, описываемый формулой (11.10), является связывающим по отношению к атомным $2s$ -орбиталям (хотя по энергии он расположен выше, чем ϵ_{1s-}), а уровень, описываемый формулой (11.11), — разрыхляющим.

В рамках указанного приближения можно провести подобное разделение всех молекулярных орбиталей произвольной гомоядерной двухатомной молекулы на связывающие и разрыхляющие комбинации атомных орбиталей каждого типа. Каждая связывающая орбиталь имеет энергию, описываемую выражением вида

$$\epsilon_+ \simeq \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (11.12)$$

а каждая разрыхляющая орбиталь — энергию

$$\epsilon_- \simeq \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (11.13)$$

Однако при наличии вырожденных атомных орбиталей дело обстоит сложнее. Рассмотрим, например, набор из атомных $2p$ -орбиталей. Поскольку они имеют несферическую форму, взаимодействия между электронами на таких орбиталях зависят от ориентации последних. Локальная симметрия (*симметрия положения*) потенциала, действие которого испытывает атом

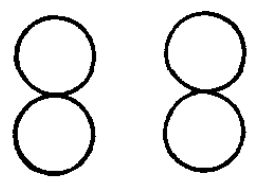
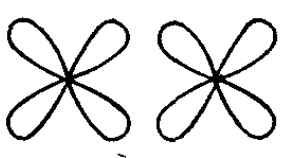
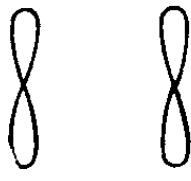
Атомные орбитали			Молекулярные орбитали		
l	$ m $	Тип	λ	Тип	Вырождение
1	0	p_z			
1	1	(p_x, p_y)			
2	0	d_{z^2}	0	$d\sigma$	1
2	1	(d_{xz}, d_{yz})			
2	2	$(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$			
			1	$d\pi$	2
			2	$d\delta$	2

Рис. 11.1. Взаимодействия между атомными орбиталями со значениями l , превышающими нуль. Чем меньше значение λ , тем сильнее взаимодействие.

в двухатомной молекуле, соответствует группе $C_{\infty v}$. Вырождение атомных энергетических уровней в молекуле частично снимается, как при эффекте Штарка. Уровни с нулевыми значениями квантового числа m являются невырожденными, а уровни с большими значениями $|m|$ — дважды вырожденными. Направление молекулярной оси определяет ось квантования z ; следовательно, орбитали с нулевым значением квантового числа m должны быть ориентированы вдоль этой оси. Чем больше значения $|m|$ для других орбиталей, тем большие углы образуют максимумы их распределения с молекулярной осью. При межъядерных расстояниях порядка длины связи перекрывание, а значит, и взаимодействие орбиталей, больше всего направленных

в сторону друг друга (орбитали с нулевым значением m), должны быть максимальными, а перекрывание и взаимодействие орбиталей, ориентированных под углами к молекулярной оси, тем меньше, чем больше эти углы. Это положение иллюстрируется графически на рис. 11.1.

Величина $|m|$ определяет конкретное представление λ точечной группы $D_{\infty h}$ молекулы. Следовательно, из набора атом-

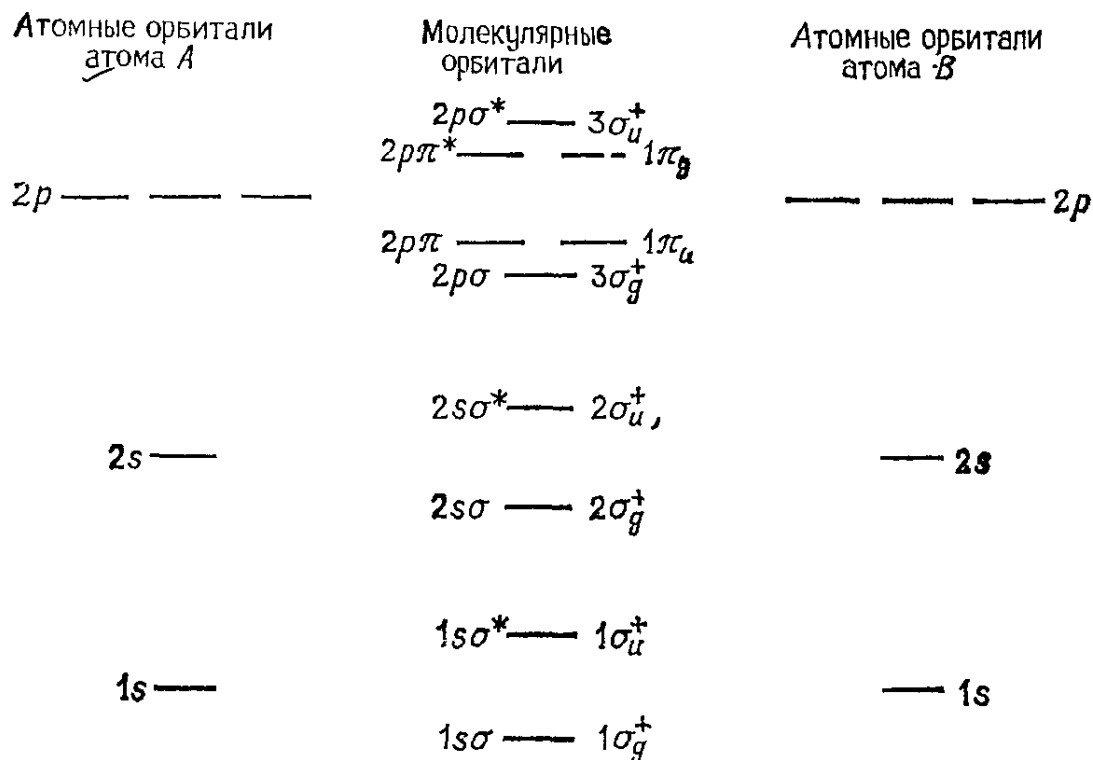


Рис. 11.2. Качественная схема одноэлектронных энергетических уровней (молекулярных орбиталей) для произвольной гомоядерной двухатомной молекулы, полученная с использованием атомных $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей.

Для молекулярных орбиталей использованы обозначения двух типов. Левое обозначение указывает атомные орбитали, из которых получена молекулярная орбиталь, значение λ (определяемое буквенным символом σ или π) и связывающий либо разрыхляющий (отмечено звездочкой) характер молекулярной орбитали. Правое обозначение основано на использовании символов неприводимых представлений точечной группы $D_{\infty h}$, а первое число в этом обозначении указывает порядковый номер молекулярной орбитали соответствующего типа симметрии.

ных орбиталей с заданным значением l связывающая σ -орбиталь (с нулевым значением λ) должна быть наиболее связывающей, а разрыхляющая σ -орбиталь — наиболее разрыхляющей, следом за ними должны располагаться связывающая и разрыхляющая π -орбитали ($\lambda = 1$) и т. д. Все орбитали, кроме σ -орбиталей, дважды вырождены. На рис. 11.2 показана общая схема энергетических уровней, возникающих из атомных $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей, построенная на основе подобных рассуждений. (В многоатомных молекулах появляются орбитали, не обнаруживающие ни связывающих, ни разрыхляющих свойств. Они называются *несвязывающими* орбиталями.) Из указанной

последовательности возможны исключения, аналогичные тем, которые возникают из последовательности $n + l$ для атомных орбиталей.

11.3. Электронные конфигурации

С помощью рис. 11.2 можно определять электронные конфигурации большинства гомоядерных двухатомных молекул, состоящих из атомов элементов с порядковыми номерами до 10. Правила построения этих конфигураций подобны правилу заполнения для атомов. На каждой невырожденной молекулярной орбитали могут располагаться два электрона. На дважды вырожденных орбиталях может располагаться до четырех электронов. Каждый атом вносит в молекулу все свои электроны.

Например, в молекуле Li_2 каждый атом лития вносит по три электрона, так что их общее число равно 6. По два электрона располагаются на каждой из $1s\sigma$ -, $1s\sigma^*$ - и $2s\sigma$ -орбиталей. Электронная конфигурация этой молекулы записывается как $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2$. Разрыхляющая орбиталь $1s\sigma^*$, в сущности, компенсирует связывающий эффект $1s\sigma$ -орбитали; однако орбиталь $2s\sigma$ является связывающей по отношению к атомным $2s$ -орбиталям. В результате получается двухэлектронная химическая связь. Это позволяет предсказать устойчивость молекулы лития.

В молекуле N_2 каждый атом азота вносит по семь электронов, так что их общее число равно 14. Конфигурация этой молекулы записывается как $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4$. Связывающий эффект орбиталей $1s\sigma$ и $2s\sigma$ компенсируется соответствующим разрыхляющим эффектом орбиталей $1s\sigma^*$ и $2s\sigma^*$. Однако остается еще шесть электронов (три электронные пары, три двухэлектронные связи) на орбиталях $2p\sigma$ и $2p\pi$, которые являются связывающими по отношению к изолированным атомным $2p$ -орбиталям. Поскольку связывающие и разрыхляющие эффекты заполненных связывающих и разрыхляющих пар орбиталей компенсируются, не внося результирующего вклада в химическую связь, эти пары орбиталей иногда рассматриваются как несвязывающие орбитали. Так, например, валентные электроны в молекуле N_2 можно подразделить на четыре несвязывающих (появляющихся с атомных $2s$ -орбиталей) и шесть связывающих (с атомных $2p$ -орбиталей), которые образуют тройную связь в молекуле.

В табл. 11.1 указаны электронные конфигурации, предсказываемые для гомоядерных двухатомных молекул первых десяти элементов периодической системы. В эту таблицу также включены данные об энергиях диссоциации молекул. Рассмотрение табл. 11.1 показывает, что качественные рассуждения позво-

Таблица 11.1. Электронные конфигурации гомоядерных двухатомных молекул первых десяти элементов, предсказываемые при помощи рис. 11.2, а также экспериментальные значения энергий диссоциации этих молекул

Молекула	Конфигурация	Эффективное число связывающих электронов	Энергия диссоциации, ккал/моль
H ₂	(1σ) ²	2	104
He ₂	(1σ) ² (1σ*) ²	0	0
Li ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ²	2	27
Be ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ²	0	0
B ₂ ^a	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ²	2	67
C ₂ ^a	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ² (2ρπ) ²	4	144
N ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ² (2ρπ) ⁴	6	227
O ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ² (2ρπ) ⁴ (2ρπ*) ²	4	119
F ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ² (2ρπ) ⁴ (2ρπ*) ⁴	2	37
Ne ₂	(1σ) ² (1σ*) ² (2σ) ² (2σ*) ² (2ρσ) ² (2ρπ) ⁴ (2ρπ*) ⁴ (2ρσ*) ²	0	0

* Предсказание конфигурации для этих двух молекул оказывается качественно неправильным. На самом деле энергетический уровень 2ρπ расположен ниже уровня 2ρσ.

ляют правильно предсказать, какие молекулы являются устойчивыми, а какие — неустойчивыми. Кроме того, нетрудно убедиться в наличии качественной корреляции энергии диссоциации с эффективным числом связывающих электронов в молекуле. Аналогичным образом можно определить электронную конфигурацию любой другой гомоядерной двухатомной молекулы.

Хотя для многих молекул, не имеющих в своей конфигурации основного состояния эффективных связывающих электронов, предсказываются неустойчивые основные состояния, для них наблюдаются возбужденные состояния, устойчивые к диссоциации на возбужденные атомные состояния. Примером является первое возбужденное состояние $^3\Sigma_u^+$ молекулы He₂. Это состояние возникает из конфигурации (1σ)²(1σ*)¹(2σ)¹ и диссоциирует на атом гелия в основном состоянии и атом гелия в возбужденном состоянии 3S_1 с конфигурацией (1s)¹(2s)¹. Тот факт, что молекулярная орбиталь 2σ является связывающей по отношению к атомной 2s-орбитали, придает молекуле устойчивость в указанном состоянии (энергия диссоциации приблизительно равна 60 ккал/моль). Благодаря тому что синглет-триплетные переходы запрещены, возбужденная молекула He₂ обладает достаточно большим временем жизни, чтобы ее можно было наблюдать экспериментально.

Качественное предсказание последовательности молекулярно-орбитальных энергий гомоядерных двухатомных молекул возможно потому, что диагональные матричные элементы гамильтониана (которые аппроксимируют энергетические уровни атомных орбиталей) для конкретной атомной орбитали имеют одинаковое значение у обоих атомов. Главные взаимодействия в молекуле происходят между одинаковыми орбиталями на двух атомах. Энергетическое расщепление уровней возникающих молекулярных орбиталей является в первом приближении симметричным относительно их исходного энергетического уровня. Относительные величины расщеплений σ - и π -типов можно установить на основании учета геометрических факторов.

Такой качественный вывод последовательности уровней, вообще говоря, оказывается невозможным для гетероядерных двухатомных молекул. Атомные орбитали одинакового типа, но принадлежащие двум химически различным атомам, имеют неодинаковые энергии. Их основные взаимодействия могут осуществляться с орбиталями иного типа на другом атоме, а не с орбиталями того же типа. Даже качественное обсуждение молекулярно-орбитальных энергетических уровней для таких молекул обычно требует обращения к методам, описанным в гл. 12. В очень редких случаях атомы молекулы обладают достаточно сходными свойствами, чтобы их молекулярно-орбитальные энергетические уровни удалось аппроксимировать изображенными на рис. 11.2. Наиболее примечательным примером таких молекул является СО. Несмотря на то что атомные орбитали кислорода по энергии расположены ниже, чем у углерода, возникающие молекулярные орбитали имеют энергетические уровни, расположение которых напоминает схему уровней гомоядерных двухатомных молекул. Электронная конфигурация молекулы СО совпадает с описанной выше для N_2 . И действительно, многие свойства СО близки к свойствам N_2 . В частности, энергия диссоциации СО лишь слегка превышает таковую для N_2 (≈ 257 ккал/моль), и молекула имеет очень малый дипольный момент.

11.4. Символы молекулярных термов

Определение символов термов для молекул осуществляется аналогично определению символов атомных термов. Если все уровни молекулы полностью заполнены, то ее спиновое состояние представляет собой полностью антисимметричный синглет, а пространственное состояние должно быть полносимметричным, и такому состоянию соответствует символ Σ_g^+ в точечной группе $D_{\infty h}$. Если же какие-либо уровни заселены не полностью, то пространственные и спиновые функции должны быть спроек-

тированы на представления группы перестановочной симметрии так, чтобы полная волновая функция молекулы была антисимметричной.

Как и в случае атомов, пространственная и спиновая части волновой функции должны быть спроектированы на сопряженные представления соответствующей группы перестановок. Для двухатомных молекул это требование сравнительно легко выполнимо, поскольку наибольшее вырождение орбиталей не превышает двух. Дважды вырожденные орбитали способны принять на себя один, два, три либо четыре электрона. При четырех электронах уровень полностью заполнен, и поэтому симметризацию орбитали не требуется проводить. При одном электроном на орбитали (или при трех на вырожденных орбиталях, согласно дырочному формализму) пространственное представление состояния совпадает с таковым для орбитали. Следовательно, единственная необходимость в симметризации возникает в случае, когда на вырожденном уровне находятся два электрона. Такая симметризация может быть выполнена методами, описанными в разд. 7.5, с использованием таблицы характеров

Таблица 11.2. Таблица характеров точечной группы $D_{\infty h}$ (только для целочисленных значений λ)

$D_{\infty h}$	E	$2C(\phi)$	$\infty C_{\phi'}$	i	$2S(\phi)$	∞C_2
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1
Π_g	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0
Δ_g	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0
Σ_g^λ	2	$2 \cos \lambda\phi$	0	2	$(-1)^\lambda 2 \cos \lambda\phi$	0
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1
Π_u	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0
Δ_u	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0
Γ_u^λ	2	$2 \cos \lambda\phi$	0	-2	$-(-1)^\lambda 2 \cos \lambda\phi$	0

группы $D_{\infty h}$ (табл. 11.2). Однако, как и в случае атомов, если приходится рассматривать только два электрона, можно воспользоваться правилами умножения без явного проектирования на представления группы перестановочной симметрии.

Правила умножения для точечной группы $D_{\infty h}$ таковы:

$$\Gamma^\mu \times \Gamma^\nu = \Gamma^{|\mu-\nu|} + \Gamma^{\mu+\nu}, \quad \Gamma^\mu \times \Gamma^\mu = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma^{2\mu} \quad (11.14, 11.15)$$

$$g \times g = u \times u = g, \quad g \times u = u \quad (11.16, 11.17)$$

$$+ \times + = - \times - = +, \quad + \times - = - \quad (11.18, 11.19)$$

В прямом произведении двух одинаковых представлений [формула (11.15)] представление Σ^- является антисимметризованной частью произведения, а сумма представлений $\Sigma^+ + \Gamma^{2u}$ — симметризованной. Следовательно, для пространственной функции любого вырожденного уровня двухатомной молекулы, занятого двумя электронами, функция Σ^- всегда является антисимметричной по отношению к перестановке электронов, а функции Σ^+ и Γ^{2u} — симметричными. Это правило выполняется не только для гомоядерных, но и для гетероядерных систем, поскольку представления групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ различаются только наличием или отсутствием свойств (g и u), характеризующих поведение относительно инверсии. Указанное правило выполняется также и для линейных многоатомных молекул.

Молекула кислорода имеет конфигурацию основного состояния

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^2$$

Если заменить здесь символы орбиталей на символы представлений группы $D_{\infty h}$ и добавить к ним порядковый номер, указывающий последовательность орбиталей каждого типа симметрии, то эту конфигурацию можно записать как $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 \times \times (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2$. В ней не полностью заполнен уровень π_g . Произведение двух одинаковых представлений для данного уровня дает

$$\Pi_g \times \Pi_g = \Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Delta_g \quad (11.20)$$

Уровень Σ_g^- является антисимметричным и должен быть связан с симметричным триплетным спиновым состоянием. Другие два уровня симметричны и должны быть связаны с антисимметричным синглетным спиновым состоянием. Таким образом, из минимальной по энергии конфигурации молекулы кислорода возникают, в порядке возрастания энергии, состояния ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$. Состояние ${}^3\Sigma_g^-$ является основным состоянием, а два других лежат соответственно на 7981,1 и 13195,2 см^{-1} выше основного состояния.

Литература

1. Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
2. Karplus M., Porter R. N., Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
3. Pilar F. L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
4. Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.

Задачи

11.1*. Укажите, какие из молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул, обозначенных символами представлений группы симметрии $D_{\infty h}$, являются связывающими, а какие — разрыхляющими:

а) σ_g^+ , б) σ_u^+ , в) π_g , г) π_u , д) δ_g , е) δ_u , ж) ϕ_g , з) ϕ_u

11.2*. Предскажите электронные конфигурации основного состояния и символы термина основного состояния для молекул C_2 , P_2 и V_2 , основываясь на простой молекулярно-орбитальной схеме уровней для двухатомных молекул.

11.3*. Укажите электронные конфигурации основного состояния и символы термов для следующих молекулярных ионов: C_2^+ , C_2^- , N_2^+ , N_2^- , O_2^+ , O_2^- , F_2^{2+} , F_2^+ , F_2^- .

11.4*. Укажите, должен ли каждый из молекулярных ионов, перечисленных в задаче 11.3, иметь большую или меньшую энергию диссоциации, чем соответствующая нейтральная молекула.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

12.1. Неэмпирические расчеты

Расчеты, которые мы обсуждали применительно к двухатомной молекуле, можно непосредственно распространить и на многоатомные молекулы. Нерелятивистский электронный гамильтониан для произвольной многоатомной молекулы имеет общий вид

$$\hat{H} = \sum_i^{\text{электроны}} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{атомы}} \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right) + \sum_{i < j}^{\text{электроны}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (12.1)$$

Члены в скобках зависят от координат только одного электрона, а члены, по которым проводится двойное суммирование, описывают двухэлектронные отталкивательные взаимодействия. Уравнение Шредингера с таким гамильтонианом можно решать любым из описанных выше методов. Для небольших систем (с числом электронов порядка десяти) удастся провести прямые численные расчеты. Однако такой подход оказывается непрактичным для большинства систем, представляющих интерес с точки зрения химии (например, в молекуле бензола содержится 42 электрона). Большинство расчетов систем сколь угодно значительного размера начинается с использования волновой функции в приближении независимых частиц. При этом чаще всего используется молекулярно-орбитальный подход теории самосогласованного поля Хартри — Фока. Расчеты по методу валентных связей применительно к большим молекулам используются гораздо реже.

Используемые приближения ограничивают точность, достигаемую при определении полной энергии в молекулярных расчетах. Наиболее распространенный предел этой точности обусловлен применением волновых функций в рамках приближения независимых частиц. Если бы используемая волновая функция обладала достаточной гибкостью, позволяющей получить точное решение уравнений Хартри — Фока (так называемый *хартри-фоковский предел*), то при этом результат расчета все равно включал бы еще ошибку, поскольку волновая функция не содержит межэлектронных расстояний. Разность энергий между хартри-фоковским пределом и истинной нерелятивистской энергией системы называется *корреляционной энергией*

или корреляционной ошибкой. Обычно корреляционная энергия молекулы составляет 0,5—1 % от ее полной энергии. (Например, для молекулы воды она равна 0,4 хартри, или приблизительно 250 ккал/моль, по сравнению с полной энергией —76,48 хартри.) Однако в большинстве случаев не представляется возможным даже пытаться достичь хартри-фоковского предела. Следовательно, на практике при использовании волновой функции приближения независимых частиц погрешность вычислений оказывается еще большей.

Многие молекулярные свойства, интересные с точки зрения химии, зависят от разности энергий. Например, спектральные переходы определяются разностью энергий между различными состояниями одной и той же молекулы. Теплоты реакций включают разности полных энергий реагентов и продуктов. Расчетное определение молекулярной структуры сводится к вычислению полной энергии молекулы как функции ее варьируемых структурных параметров (длин связей и валентных углов) и нахождению минимума энергии. Расчеты энергий активации химических реакций включают вычисление полной энергии реагирующей системы вдоль пути реакции. В любых таких приложениях погрешности вычисления абсолютных энергий, как правило, компенсируют друг друга, если индивидуальные расчеты выполняются с одинаковой совокупностью приближений. Это дает возможность получать результаты для разностей энергий, которые имеют бóльшую абсолютную точность, чем полные энергии в индивидуальных расчетах. Вычислительная квантовая химия позволяет получать полезные результаты во всех упомянутых выше областях применения, несмотря на все используемые ею приближения. В приложении 3 приведены характерные примеры результатов, основанных на проведении неэмпирических расчетов.

По-видимому, квантовые расчеты приносят наибольшую пользу в тех случаях, когда они проводятся на системах, для которых не существует экспериментальных данных. К числу примеров, когда в подобных ситуациях удается получать важную информацию, относятся предсказания свойств молекулярных фрагментов, которые могут обнаруживаться в космическом пространстве, в пламенах и взрывах. В последнее время достигнуты успехи в выяснении механизмов метаболического действия лекарственных препаратов на основании расчетов молекул лекарственных веществ и постулированных моделей рецепторных центров. Такие расчеты привели к синтезу лекарственных препаратов, обладающих желаемым специфическим действием.

Постоянно проводится большая исследовательская работа, направленная на повышение точности молекулярных расчетов.

В 1960-е годы введение базисов гауссовых функций для молекулярных расчетов (основанное на предложении С. Ф. Бойза, сделанном в 1950 г.) значительно снизило вычислительное время, необходимое для получения хороших результатов при хартри-фоковских расчетах молекул, что сделало реальными расчеты больших молекул. Развита и продолжают развиваться различные методы хотя бы частичной компенсации корреляционной ошибки. Полный расчет по методу конфигурационного взаимодействия с применением функций, определяемых выбранным базисным набором, в принципе должен исключить всю корреляционную ошибку, которую можно учесть при использовании данного базисного набора; однако проблема быстро становится практически неразрешимой при возрастании размеров системы. По этой причине расчеты по методу конфигурационного взаимодействия (КВ) проводятся лишь с учетом ограниченного числа конфигураций. В последнее время разработаны многоконфигурационные методы ССП, в которых волновые функции возбужденных конфигураций оптимизируются одновременно с оптимизацией функции основного состояния. Эти и многие другие усовершенствования призваны постоянно повышать точность молекулярных расчетов. Тем временем удается непрерывно получать полезные результаты с использованием уже отработанных методов.

12.2. Методы, включающие дополнительные приближения

Ввиду сложности решения молекулярных уравнений даже на хартри-фоковском уровне различные исследователи разработали методы, в которых используются дополнительные приближения. Некоторые из них включают систематическое исследование уравнений для полной энергии, основанных на одноэлектронных молекулярных орбиталях, которые являются линейными комбинациями базисных функций. Это делается с целью нахождения таких типов интегралов на базисных функциях, которые могут оказаться пренебрежимо малыми. Тогда такие интегралы могут систематически исключаться из расчетов. Например, выражение для электронной энергии молекулы, записанное через молекулярные орбитали, имеет вид

$$E = \sum_i^{\text{по занятым орбиталям}} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i < j} \sum \left(\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right) \quad (12.2)$$

где оператор $\hat{h}$ содержит одноэлектронные члены, указанные в выражении (12.1). Если в качестве молекулярных орбиталей

используются линейные комбинации базисных функций χ_μ :

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu \quad (12.3)$$

то двухэлектронные интегралы имеют вид

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c_{i\mu}^* c_{j\nu}^* c_{i\lambda} c_{j\sigma} \langle \chi_\mu \chi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle \quad (12.4)$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c_{i\mu}^* c_{j\nu}^* c_{j\lambda} c_{i\sigma} \langle \chi_\mu \chi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle \quad (12.5)$$

При наличии n базисных функций должно существовать n^4 двухэлектронных интегралов на этих базисных функциях. Многие из них оказываются равными друг другу; однако число несовпадающих интегралов все же превышает $n^4/4$ и может быть снижено, только если симметрия системы достаточно высока. Но даже и в таком случае число интегралов удастся уменьшить лишь приблизительно на порядок величины.

В общем случае двухэлектронный интеграл по центрированным на атомах базисным функциям, который входит в выражения (12.4) и (12.5), может включать до четырех различных базисных функций, и эти функции могут принадлежать различным центрам числом от одного до четырех. Функции χ_μ и χ_λ относятся к первому электрону, а функции χ_ν и χ_σ — ко второму. Если μ и λ не совпадают, то первый электрон распределен между двумя базисными функциями, которые могут принадлежать одному или двум различным атомным центрам. (О таком распределении говорят, используя термины *дифференциальное перекрывание* и *двухатомное дифференциальное перекрывание*, если центры различны.) То же самое относится и ко второму электрону, если ν и σ не совпадают. Физический смысл подобной ситуации заключается в том, что интеграл описывает отталкивание между двумя перекрывающимися распределениями. Грубо говоря, речь идет об отталкивании между двумя «размытыми» распределениями зарядов, а не между двумя локализованными распределениями, как в случае, когда $\mu = \lambda$ и $\nu = \sigma$. Те интегралы, в которых у всех четырех функций χ совпадают индексы, имеют наибольшую величину. Следом за ними, в порядке убывания величины, идут интегралы, у которых совпадают индексы двух функций первого электрона и индексы двух функций второго электрона; при постоянном расстоянии между базисными центрами такие интегралы оказываются больше других. Следует также указать, что величина интегралов, включающих базисные функции на различных центрах, экспоненциально уменьшается с возрастанием расстояния между центрами базисных функций.

По предложению Парра, анализ таких факторов позволяет пренебречь в расчетах многими интегралами. Приближение ЧУДДП (частичный учет двухатомного дифференциального перекрывания), разработанное Липскомбом с сотрудниками, основано непосредственно на таком подходе. Широко распространен целый ряд других приближений, основанных на пренебрежении перекрыванием, как, например, ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) и МЧПДП (модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием).

Другой подход заключается в том, чтобы учесть эффекты межэлектронного отталкивания неявно, путем введения одноэлектронного эффективного гамильтониана, и выразить полный гамильтониан в виде суммы одноэлектронных эффективных гамильтонианов:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i^{\text{eff}} \quad (12.6)$$

При таком подходе остаются только одноэлектронные интегралы. Их вычисляют на основании экспериментальных данных вместо того, чтобы проводить интегрирование по соответствующим функциям. (Обычно при таком подходе в качестве базисного набора используют только валентные орбитали.) Такова основа различных вариантов метода молекулярных орбиталей Хюккеля. Простейшие из них являются неитеративными методами. В них ограничиваются однократным решением одноэлектронного секулярного уравнения. Существуют модификации метода Хюккеля, в которых интегралы эффективного гамильтониана варьируют, чтобы скомпенсировать вычисленное перераспределение зарядов. Такие методы включают итерационную процедуру, подобно истинным методам ССП.

Существуют еще третьи методы, в которых сочетаются два описанных выше подхода. В таких методах часть интегралов или все они вычисляются из экспериментальных данных. Возникающие ССП-подобные уравнения требуется решать с привлечением итерационной процедуры. (В этом случае обычно тоже ограничиваются только базисом валентных орбиталей.) Такова основа методов ППДП и ЧПДП, разработанных Поплом с сотрудниками, метода МЧПДП, предложенного Дьюаром с сотрудниками, метода Паризера — Парра — Попла для π -электронных систем и многочисленных других методов.

Эти *полуэмпирические методы*, как их принято называть, намного проще неэмпирических и требуют гораздо меньших затрат вычислительного времени. Поэтому они применимы к еще большим молекулам. Их важнейшим недостатком является непредсказуемая точность. Эмпирические параметры

оценивают на основе некоторых экспериментальных данных для молекул определенных типов. Эти методы могут приводить к плохим результатам для разнородных экспериментальных данных или даже для экспериментальных данных одного типа применительно к неродственным соединениям. По этой причине такие методы часто оказываются более полезными для изучения закономерностей в рядах близкородственных молекул, чем для вычисления абсолютных свойств индивидуальных соединений. Несмотря на это, они остаются чрезвычайно полезными методами для изучения сравнительно больших молекулярных систем.

12.3. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля

Здесь мы интересуемся главным образом изучением принципов, на которых основано проведение квантовохимических расчетов, а также выяснением того, как результаты этих расчетов применяются для объяснения химической связи и других химических явлений. При этом могут использоваться любые методы молекулярных расчетов. Однако большинство из них требует для изучения систем, представляющих химический интерес, использования электронно-вычислительных машин. Хотя практическая квантовая химия тесно связана с применением вычислительных машин, мы сосредоточим внимание на проблемах, для решения которых вполне достаточно карманного калькулятора. Смысл такого подхода заключается в том, что лучший способ разобраться в чем-нибудь — это сделать все самому. Введение численных данных в вычислительную машину и изучение ее выходных данных вовсе не то же самое, что проведение расчетов. Написание программ для вычислительной машины могло бы лучше послужить поставленной цели, но такой путь является слишком медленным, чтобы мы смогли разобраться в необходимом материале за ограниченное время. По этим причинам мы сосредоточимся на простейшем из описанных выше молекулярно-орбитальных методов, а именно на методе Хюккеля.

Метод Хюккеля позволяет проиллюстрировать принципы, на которых основаны и более сложные расчеты. Вместе с тем он не требует вычисления сложных интегралов или итеративного решения секулярного уравнения. С помощью теории групп, которая будет развита нами применительно к данному случаю, он позволяет решать довольно сложные проблемы, что достигается на хюккелевском уровне приближения с большой легкостью.

В предыдущем разделе было указано, что в теории Хюккеля используются только валентные орбитали и эффективный

гамильтониан, а все необходимые интегралы оцениваются эмпирически. «Классическая» теория Хюккеля предназначена для плоских π -электронных систем. В таких системах каждая двойная связь считается состоящей из σ -связи, лежащей в плоскости молекулы, и π -связи, имеющей узел в этой плоскости. (Понятие о σ - и π -орбиталях и связях заимствовано из теории двухатомных молекул. Если связь между двумя атомами обладает аксиальной симметрией, то она называется σ -связью; если же она обладает симметрией π -орбитали в двухатомной молекуле, то такая связь называется π -связью.) Предполагается, что система π -связей молекулы может рассматриваться отдельно от ее σ -системы. Классическая теория Хюккеля имеет дело исключительно с π -электронной системой.

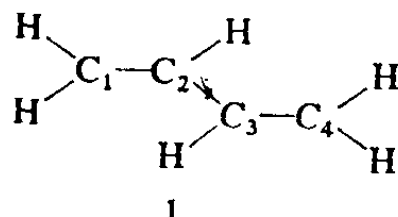
В молекулах, состоящих из атомов типичных элементов, каждый атом имеет четыре валентные орбитали. В плоских π -электронных системах каждый атом вносит в общую π -систему вклад в виде только одной p -орбитали. Остальные его валентные орбитали принимают участие в образовании σ -системы связей. Следовательно, базисный набор для молекулярных π -орбиталей оказывается намного меньше полного валентного набора. Отдельное рассмотрение π -электронной системы обосновано тем, что молекулярные π -орбитали являются высшими (по энергии) занятыми и низшими вакантными молекулярными орбиталями. Кроме того, по законам симметрии, одноэлектронные интегралы между базисными функциями σ - и π -типов равны нулю. Спектральные переходы с минимальными энергиями, первые потенциалы ионизации, а также сродство к электрону π -систем связаны с энергиями именно π -орбиталей. Химические реакции, в которых участвуют такие системы, обычно сопровождаются значительно большими изменениями в π -системе, чем в σ -системе. Простая теория Хюккеля позволяет получить много полезных сведений о химических свойствах π -электронных систем.

Поскольку хюккелевский гамильтониан является суммой одноэлектронных эффективных гамильтонианов и поскольку все эти одноэлектронные гамильтонианы имеют одинаковую форму [см. выражение (12.1)], приближение Хюккеля сводится к решению уравнений ЛКАО для одного электрона, движущегося в поле всех атомных остовов (т. е. ядер и всех электронов, кроме входящих в состав π -системы). В результате получается набор одноэлектронных молекулярных орбиталей и соответствующих энергий. Расселяя π -электроны по этим молекулярным орбиталям, можно установить соответствующую молекулярно-орбитальную конфигурацию. При необходимости для построения правильных состояний можно учесть перестановочную симметрию электронов, однако на хюккелевском уровне приближения

все состояния, возникающие из заданной электронной конфигурации, обладают одинаковой энергией. При желании для улучшения вычисленных спектроскопических энергий переходов можно выполнить учет конфигурационного взаимодействия наряду с учетом межэлектронного отталкивания. Если требуется найти и другие свойства, кроме энергии, то их можно получить как ожидаемые значения соответствующих операторов. В некоторых случаях для улучшения полученных результатов может использоваться теория возмущений. Но сначала мы сосредоточим внимание на рассмотрении простейших π -электронных систем.

12.4. Бутадиен и акролеин

В молекулах бутадиена и акролеина содержится по четыре π -электрона. Эти системы достаточно велики, чтобы на их примере можно было в полной мере продемонстрировать применение метода Хюккеля, но все же достаточно просты, чтобы можно было легко решить соответствующие уравнения. Кроме того, задачу о бутадиене можно упростить, используя свойства симметрии. Бутадиен имеет следующую структуру σ -связей:



Каждый атом углерода содержит еще по одной $p\pi$ -орбитали, из которых можно сконструировать молекулярные π -орбитали. Эти молекулярные орбитали предполагаются нормированными и их можно представить в виде

$$\psi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + c_{i3}\chi_3 + c_{i4}\chi_4 \quad (12.7)$$

где i принимает значения от 1 до 4. Пользуясь такой формой молекулярных орбиталей, можно вывести секулярное уравнение, варьируя величину $\langle \psi_i | \hat{H} - \epsilon_i | \psi_i \rangle$, где ϵ_i — энергия одноэлектронных молекулярных орбиталей, по коэффициентам c_{ik} и полагая результаты варьирования равными нулю. Запишем

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{H} - \epsilon_i | \psi_i \rangle = & \langle c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + c_{i3}\chi_3 + \\ & + c_{i4}\chi_4 | \hat{H} - \epsilon_i | c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + c_{i3}\chi_3 + c_{i4}\chi_4 \rangle \end{aligned} \quad (12.8)$$

Введем теперь следующие обозначения:

$$\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\mu \rangle = \alpha_\mu, \quad \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle = \beta_{\mu\nu}, \quad \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = S_{\mu\nu} \quad (12.9a - 12.9b)$$

Раскрывая выражение (12.8), находим

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{h} - \varepsilon_i | \psi_i \rangle = & c_{i1}^2 (\alpha_1 - \varepsilon_i) + c_{i2}^2 (\alpha_2 - \varepsilon_i) + \\ & + c_{i3}^2 (\alpha_3 - \varepsilon_i) + c_{i4}^2 (\alpha_4 - \varepsilon_i) + \\ & + 2c_{i1}c_{i2} (\beta_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + 2c_{i1}c_{i3} (\beta_{13} - \varepsilon_i S_{13}) + \\ & + 2c_{i1}c_{i4} (\beta_{14} - \varepsilon_i S_{14}) + 2c_{i2}c_{i3} (\beta_{23} - \varepsilon_i S_{23}) + \\ & + 2c_{i2}c_{i4} (\beta_{24} - \varepsilon_i S_{24}) + 2c_{i3}c_{i4} (\beta_{34} - \varepsilon_i S_{34}) \quad (12.10) \end{aligned}$$

Варьируя это выражение по каждому из входящих в него коэффициентов и считая каждый раз результат равным нулю, получим систему уравнений

$$2c_{i1}(\alpha_1 - \varepsilon_i) + 2c_{i2}(\beta_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + 2c_{i3}(\beta_{13} - \varepsilon_i S_{13}) + 2c_{i4}(\beta_{14} - \varepsilon_i S_{14}) = 0 \quad (12.11a)$$

$$2c_{i1}(\beta_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + 2c_{i2}(\alpha_2 - \varepsilon_i) + 2c_{i3}(\beta_{23} - \varepsilon_i S_{23}) + 2c_{i4}(\beta_{24} - \varepsilon_i S_{24}) = 0 \quad (12.11b)$$

$$2c_{i1}(\beta_{13} - \varepsilon_i S_{13}) + 2c_{i2}(\beta_{23} - \varepsilon_i S_{23}) + 2c_{i3}(\alpha_3 - \varepsilon_i) + 2c_{i4}(\beta_{34} - \varepsilon_i S_{34}) = 0 \quad (12.11b)$$

$$2c_{i1}(\beta_{14} - \varepsilon_i S_{14}) + 2c_{i2}(\beta_{24} - \varepsilon_i S_{24}) + 2c_{i3}(\beta_{34} - \varepsilon_i S_{34}) + 2c_{i4}(\alpha_4 - \varepsilon_i) = 0 \quad (12.11r)$$

Для того чтобы эта система уравнений имела совместные решения, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных величинах c_{ik} , должен быть равен нулю. Это приводит к детерминантному (секулярному) уравнению

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon_i & \beta_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \beta_{13} - \varepsilon_i S_{13} & \beta_{14} - \varepsilon_i S_{14} \\ \beta_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \alpha_2 - \varepsilon_i & \beta_{23} - \varepsilon_i S_{23} & \beta_{24} - \varepsilon_i S_{24} \\ \beta_{13} - \varepsilon_i S_{13} & \beta_{23} - \varepsilon_i S_{23} & \alpha_3 - \varepsilon_i & \beta_{34} - \varepsilon_i S_{34} \\ \beta_{14} - \varepsilon_i S_{14} & \beta_{24} - \varepsilon_i S_{24} & \beta_{34} - \varepsilon_i S_{34} & \alpha_4 - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (12.12)$$

Рассмотрим вид детерминанта (12.12). Порядок этого детерминанта равен числу базисных функций, из которых построены молекулярные орбитали. Каждый элемент детерминанта, стоящий на его главной диагонали, равен $\alpha_\mu - \varepsilon_i$, где μ нумерует строку и столбец одновременно. Недиagonальные элементы имеют вид $\beta_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}$, где μ и ν нумеруют строку и столбец соответственно. (Обычно сначала записывают меньший из этих индексов, так как $\beta_{\mu\nu} = \beta_{\nu\mu}$ и $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$.) Детерминант симметричен относительно главной диагонали. Это означает, что элемент в μ -й строке и ν -м столбце совпадает с элементом в ν -й строке и μ -м столбце. Такое свойство является общим для любого секулярного детерминанта, получающегося из линейной

комбинации функций. Зная это обстоятельство, можно записать секулярный детерминант, не прибегая к предварительной записи вариационных уравнений. Точно так же можно непосредственно записать систему линейных уравнений, аналогичную уравнениям (12.11), поскольку последовательность их членов такая же, как и в детерминантном уравнении. (В линейных уравнениях обычно опускают постоянный коэффициент 2.)

При записи хюккелевского детерминанта для бутадиена делается целый ряд упрощающих предположений. Прежде всего считается, что бутадиен состоит только из атомов углерода. Следовательно, предполагается, что все члены α одинаковы. Поэтому их индексы опускаются. (Если бы для решения этой задачи использовался метод Хартри—Фока, то члены, соответствующие α , должны были включать двухэлектронные вклады, которые зависят от распределения заряда. Тогда эти члены уже не были бы одинаковыми.) Интеграл $\beta_{\mu\nu}$, в сущности, представляет функцию, экспоненциально убывающую с расстоянием. Таким образом, члены вида β , возникающие от непосредственно связанных между собой атомов, должны иметь намного большую величину, чем возникающие от пар атомов, непосредственно не связанных друг с другом. Теория Хюккеля пренебрегает членами вида β , соответствующими парам непосредственно не связанных между собой атомов. (Эти члены могут быть включены в рассмотрение при проведении более точных расчетов.) Далее, следует учесть еще то обстоятельство, что в π -электронных системах длины связей между одинаковыми атомами не слишком сильно различаются между собой. Поэтому в теории Хюккеля все члены вида β , соответствующие подобным парам атомов, считаются одинаковыми. (В более точных расчетах принимается во внимание изменение величины β в зависимости от длины связи.) Наконец, в π -электронной теории Хюккеля все величины $S_{\mu\nu}$ полагаются равными $\delta_{\mu\nu}$. (Величина интеграла перекрывания S между двумя непосредственно связанными атомами углерода составляет приблизительно 0,25. В более точных расчетах следует учитывать истинную величину интегралов перекрывания.) С учетом всех перечисленных приближений секулярный детерминант для π -электронной системы бутадиена в теории Хюккеля приобретает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_1 & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (12.13)$$

Уравнение (12.13) имеет вид, общий для хюккелевского π -электронного детерминанта любой системы. На диагонали

стоят члены $\alpha - \varepsilon_i$, соответствующие каждой базисной функции (т. е. каждому атому). Недиagonальные члены равны β для каждой непосредственно связанной между собой пары атомов и нулю во всех остальных случаях. Если рассматриваются только атомы углерода, то величины α и β не сопровождаются никакими индексами. Если молекула включает какие-либо гетероатомы, то эти величины сопровождаются соответствующими индексами. Аналогичные приближения используются при записи системы линейных уравнений для вариационных коэффициентов [аналогичной уравнению (12.11)]. Эти линейные уравнения для молекулы бутадиена принимают (после удаления постоянного множителя 2) вид

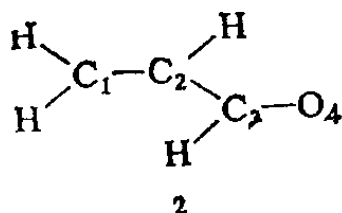
$$c_{i1}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i2}\beta = 0 \quad (12.14 \text{ а})$$

$$c_{i1}\beta + c_{i2}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i3}\beta = 0 \quad (12.14 \text{ б})$$

$$c_{i2}\beta + c_{i3}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i4}\beta = 0 \quad (12.14 \text{ в})$$

$$c_{i3}\beta + c_{i4}(\alpha - \varepsilon_i) = 0 \quad (12.14 \text{ г})$$

σ -Система акролеина такова:



В этой молекуле, как и в молекуле бутадиена, каждый атом углерода, а также и атом кислорода вносят в π -электронную систему по одной $p\pi$ -орбитали. Не составляет труда сообразить, что секулярное уравнение для определения молекулярных π -орбиталей акролеина должно иметь вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta_{CO} \\ 0 & 0 & \beta_{CO} & \alpha_O - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (12.15)$$

а соответствующая система линейных уравнений с неизвестными коэффициентами разложения молекулярных орбиталей по базисным атомным орбиталям записывается следующим образом:

$$c_{i1}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i2}\beta = 0 \quad (12.16 \text{ а})$$

$$c_{i1}\beta + c_{i2}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i3}\beta = 0 \quad (12.16 \text{ б})$$

$$c_{i2}\beta + c_{i3}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{i4}\beta_{CO} = 0 \quad (12.16 \text{ в})$$

$$c_{i3}\beta_{CO} + c_{i4}(\alpha_O - \varepsilon_i) = 0 \quad (12.16 \text{ г})$$

Для того чтобы провести численное решение этих хюккелевских уравнений, примем углерод-углеродный резонансный интеграл β за единицу измерения энергии, а углеродный кулоновский интеграл α положим, как это часто принято делать, равным нулю, выбирая таким образом условную точку отсчета энергии. Соответствующие параметры, относящиеся к гетероатому, можно представить в виде

$$\alpha_a = \alpha + h_a \beta, \quad \beta_{ab} = k_{ab} \beta \quad (12.17, 12.18)$$

где h_a и k_{ab} — эмпирически определяемые численные параметры, зависящие от конкретного гетероатома и рассматриваемой связи. Если теперь разделить все матричные элементы секулярного детерминанта на β и ввести новую переменную

$$x_i = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta} \quad (12.19)$$

то хюккелевское секулярное уравнение для бутадиена приобретает вид

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x_i & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x_i & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x_i \end{vmatrix} = 0 \quad (12.20)$$

и соответствующая система линейных уравнений такова:

$$c_{i1}x_i + c_{i2} = 0 \quad (12.21a)$$

$$c_{i1} + c_{i2}x_i + c_{i3} = 0 \quad (12.21б)$$

$$c_{i2} + c_{i3}x_i + c_{i4} = 0 \quad (12.21в)$$

$$c_{i3} + c_{i4}x_i = 0 \quad (12.21г)$$

Для акролеина аналогичные уравнения записываются так:

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x_i & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x_i & k_{CO} \\ 0 & 0 & k_{CO} & h_O + x_i \end{vmatrix} = 0 \quad (12.22)$$

$$c_{i1}x_i + c_{i2} = 0 \quad (12.23a)$$

$$c_{i1} + c_{i2}x_i + c_{i3} = 0 \quad (12.23б)$$

$$c_{i2} + c_{i3}x_i + c_{i4}k_{CO} = 0 \quad (12.23в)$$

$$c_{i3}k_{CO} + c_{i4}(h_O + x_i) = 0 \quad (12.23г)$$

Каждый из детерминантов, входящих в уравнения (12.20) и (12.22), приводит к многочлену четвертой степени по x . По-

этому каждое из этих секулярных уравнений имеет по четыре корня, которые позволяют при помощи соотношения (12.19) определить соответствующие орбитальные энергии. Подстановка каждого из этих корней поочередно в соответствующую систему линейных уравнений дает возможность в свою очередь определить коэффициенты разложения ЛКАО.

Раскрывая уравнение (12.20), мы получаем для бутадиена уравнение

$$x_i^4 - 3x_i^2 + 1 = 0 \quad (12.24)$$

Это уравнение является квадратным по переменной x_i^2 и имеет для нее решения 2,618 и 0,382. Таким образом, искомые значения x_i должны быть равны $\pm 1,618$ и $\pm 0,618$. При помощи соотношения (12.19) находим, что энергии молекулярных π -орбиталей бутадиена в порядке возрастания (следует учесть, что величины α и β всегда отрицательны по своему смыслу) таковы:

$$\epsilon_1 = \alpha + 1,618\beta, \quad \epsilon_2 = \alpha + 0,618\beta \quad (12.25a, 12.25b)$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,618\beta, \quad \epsilon_4 = \alpha - 1,618\beta \quad (12.25b, 12.25c)$$

Каждый атом углерода в молекуле бутадиена вносит в π -систему по одному электрону, так что их общее число равно четырем. В основном состоянии молекулы бутадиена каждая из двух низших молекулярных π -орбиталей оказывается заселенной двумя электронами, и таким образом π -электронная энергия основного состояния, E_0 , равна

$$E_0 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 4,472\beta \quad (12.26)$$

Первое возбужденное состояние с энергией E_1 может рассматриваться как состояние, возникающее в результате возбуждения одного электрона с энергетического уровня ϵ_2 на уровень ϵ_3 ; энергия E_1 этого состояния равна

$$E_1 = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 4\alpha + 3,236\beta \quad (12.27)$$

Первый электронный переход должен иметь энергию ΔE_1 , равную разности между энергиями этих состояний:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \epsilon_3 - \epsilon_2 = -1,236\beta \quad (12.28)$$

Экспериментальное значение энергии первого синглетного перехода равно $4,63 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. (Поскольку теория Хюккеля не учитывает межэлектронного отталкивания, она не в состоянии предсказать синглет-триплетного расщепления.) Это значение можно использовать для оценки величины β , которая должна быть равна $-3,75 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. (Лучшее значение можно получить путем усреднения результатов, найденных для нескольких родственных бутадиену молекул.)

Коэффициенты разложения ЛКАО можно получить после поочередной подстановки корней секулярного уравнения в соответствующую систему линейных уравнений и в уравнение, определяющее условие нормировки орбиталей. В приближении Хюккеля, где величины $S_{\mu\nu}$ полагаются равными $\delta_{\mu\nu}$, условие нормировки определяется уравнением

$$\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 = 1 \quad (12.29)$$

Рассмотрим молекулярную орбиталь ψ_1 . Значение x , которое приводит к ϵ_1 , равно $-1,618$. Подставляя это значение в уравнение (12.21а), находим

$$-1,618c_{11} + c_{12} = 0$$

откуда

$$c_{12} = 1,618c_{11} \quad (12.30)$$

Подстановка этого результата вместе с соответствующим значением x в уравнение (12.21б) дает

$$c_{11} + 1,618c_{11} \times (-1,618) + c_{13} = 0$$

откуда

$$c_{13} = 1,618c_{11} \quad (12.31)$$

Подставляя эти результаты в уравнение (12.21в) или (12.21г), получаем

$$c_{14} = c_{11} \quad (12.32)$$

Условие нормировки

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 + c_{14}^2 = 1 \quad (12.33)$$

дает

$$c_{11}^2 [2 + 2(1,618)^2] = 1$$

откуда

$$c_{11} = 0,3718 \quad (12.34а)$$

а из уравнений (12.30) — (12.32) находим

$$c_{12} = 0,6015, \quad c_{13} = 0,6015, \quad c_{14} = 0,3718 \quad (12.34б — 12.34г)$$

Коэффициенты разложения ЛКАО для других молекулярных орбиталей можно найти аналогичным образом. Окончательные результаты таковы:

$$\psi_1 = 0,3718\chi_1 + 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 + 0,3718\chi_4 \quad (12.35а)$$

$$\psi_2 = 0,6015\chi_1 + 0,3718\chi_2 - 0,3718\chi_3 - 0,6015\chi_4 \quad (12.35б)$$

$$\psi_3 = 0,6015\chi_1 - 0,3718\chi_2 - 0,3718\chi_3 + 0,6015\chi_4 \quad (12.35в)$$

$$\psi_4 = 0,3718\chi_1 - 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 - 0,3718\chi_4 \quad (12.35г)$$

Обратим внимание, что число узлов в молекулярной орбитали (равное числу перемен знака при коэффициентах разложения ЛКАО) возрастает по мере повышения энергии молекулярных орбиталей. Это правило является общим для любых волновых функций, построенных из заданного базисного набора; следовательно, если число узлов для набора волновых функций может быть определено на основании качественных соображений, то это позволяет качественно предсказать последовательность их энергий. И наоборот, если существует возможность качественного предсказания последовательности орбитальных энергий, то это дает возможность сделать выводы об узловых свойствах волновых функций.

Раскрывая детерминант в уравнении (12.22) для акролеина, находим

$$x^4 + h_0 x^3 - (2 + k_{co}) x^2 - 2h_0 x + k_{co}^2 = 0 \quad (12.36)$$

Имеет смысл параметры h_0 и k_{co} считать равными единице, что позволяет записать

$$\alpha_0 = \alpha + \beta \text{ и } \beta_{co} = \beta \quad (12.37a, 12.37b)$$

Подстановка этих значений в уравнение (12.36) дает

$$x^4 + x^3 - 3x^2 - 2x + 1 = 0 \quad (12.38)$$

Это уравнение можно решать любыми известными методами. В результате его корни оказываются равными $-1,879$, $-1,000$, $0,347$ и $1,523$. При помощи соотношения (12.19) находим соответствующие энергии одноэлектронных орбиталей:

$$\epsilon_1 = \alpha + 1,879\beta, \quad \epsilon_2 = \alpha + \beta \quad (12.39a, 12.39b)$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,347\beta, \quad \epsilon_4 = \alpha - 1,523\beta \quad (12.39b, 12.39r)$$

π -Электронная энергия основного состояния акролеина имеет значение

$$E_0 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 5,758\beta \quad (12.40)$$

а энергия первого возбужденного состояния — значение

$$E_1 = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 4\alpha + 4,411\beta \quad (12.41)$$

Предсказываемая теорией Хюккеля энергия первого электронного перехода в акролеине равна

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \epsilon_3 - \epsilon_2 = -1,347\beta \quad (12.42)$$

Если мы воспользуемся значением параметра β , калиброванным при помощи спектра бутадиена, то энергия первого электронного перехода в акролеине, согласно предсказанию, равна $5,05 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальное значение для первого синглетного перехода $\pi^* \leftarrow \pi$ в акролеине равно $4,26 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, и, таким

образом, следует признать, что теория приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом, если учесть, насколько простым является используемое приближение. (Отметим, однако, что предсказываемая последовательность энергий первых электронных переходов для бутадиена и акролеина оказывается неверной. Если необходимо использовать теорию Хюккеля для спектральных расчетов, то следовало бы калибровать значения параметров h_a и k_{ab} по экспериментальным данным для какого-либо ряда соединений, родственных с рассматриваемыми соединениями. Сопряженные полиены и сопряженные альдегиды должны принадлежать двум различным рядам соединений.)

Коэффициенты разложения ЛКАО для акролеина можно определить точно так же, как в случае бутадиена. Каждый из корней секулярного уравнения поочередно подставляется в уравнения (12.23), которые используются вместе с нормировочным условием [уравнение (12.29)] для получения искомых результатов:

$$\psi_1 = 0,2280\chi_1 + 0,4285\chi_2 + 0,5774\chi_3 + 0,6565\chi_4 \quad (12.43a)$$

$$\psi_2 = 0,5774\chi_1 + 0,5774\chi_2 + 0 - 0,5774\chi_4 \quad (12.43б)$$

$$\psi_3 = 0,6565\chi_1 - 0,2280\chi_2 - 0,5774\chi_3 + 0,4285\chi_4 \quad (12.43в)$$

$$\psi_4 = 0,4285\chi_1 - 0,6565\chi_2 + 0,5774\chi_3 - 0,2280\chi_4 \quad (12.43г)$$

12.5. Коэффициенты ЛКАО в векторной и матричной формах

Запишем коэффициенты разложения ЛКАО для волновых функций бутадиена в виде одностолбцовых матриц, или векторов, как показано ниже:

$$c_1 = \begin{bmatrix} 0,3718 \\ 0,6015 \\ 0,6015 \\ 0,3718 \end{bmatrix}, \quad c_2 = \begin{bmatrix} 0,6015 \\ 0,3718 \\ -0,3718 \\ -0,6015 \end{bmatrix} \quad (12.44a, 12.44б)$$

$$c_3 = \begin{bmatrix} 0,6015 \\ -0,3718 \\ -0,3718 \\ 0,6015 \end{bmatrix}, \quad c_4 = \begin{bmatrix} 0,3718 \\ -0,6015 \\ 0,6015 \\ -0,3718 \end{bmatrix} \quad (12.44в, 12.44г)$$

Рассмотрим теперь результат умножения матрицы хюккелевского гамильтониана $\mathbf{h}$ на один из этих векторов, скажем c_1 ; не-

трудно видеть, что

$$\begin{aligned} \mathbf{h}\mathbf{c}_1 &= \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,3718 \\ 0,6015 \\ 0,6015 \\ 0,3718 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,3718\alpha + 0,6015\beta \\ 0,6015\alpha + 0,9733\beta \\ 0,6015\alpha + 0,9733\beta \\ 0,3718\alpha + 0,6015\beta \end{bmatrix} = \\ &= (\alpha + 1,618\beta) \begin{bmatrix} 0,3718 \\ 0,6015 \\ 0,6015 \\ 0,3718 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (12.45)$$

или, иначе,

$$\mathbf{h}\mathbf{c}_1 = \varepsilon_1 \mathbf{c}_1 \quad (12.45a)$$

Последнее уравнение имеет вид уравнения на собственные значения. В этом случае вектор $\mathbf{c}_1$ рассматривается как *собственный вектор* гамильтониановой матрицы $\mathbf{h}$, соответствующий собственному значению ε_1 . Заметим также, что

$$\mathbf{c}_1^\dagger \mathbf{c}_1 = [0,3718 \quad 0,6015 \quad 0,6015 \quad 0,3718] \begin{bmatrix} 0,3718 \\ 0,6015 \\ 0,6015 \\ 0,3718 \end{bmatrix} = 1 \quad (12.46)$$

Следовательно,

$$\mathbf{c}_1^\dagger \mathbf{h}\mathbf{c}_1 = \varepsilon_1 \quad (12.47)$$

Аналогичные результаты получаются для других векторов $\mathbf{c}_i$. Каждый из них является собственным вектором матрицы $\mathbf{h}$, отвечающим соответствующему собственному значению (значению энергии). Если построить квадратную матрицу $\mathbf{C}$, столбцами которой являются собственные векторы (12.44), то можно записать

$$\mathbf{C} = [\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 \quad \mathbf{c}_3 \quad \mathbf{c}_4] \quad (12.48)$$

Матричное произведение $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{h}\mathbf{C}$ оказывается равным

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{h}\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \alpha + 1,618\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0,618\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0,618\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1,618\beta \end{bmatrix} \quad (12.49)$$

Матрица $\mathbf{h}$ *диагонализуется* (приобретает диагональную форму) в результате *унитарного преобразования* при помощи матрицы $\mathbf{C}$. Диагональные элементы диагонализированной матрицы явля-

ются корнями соответствующего секулярного уравнения. При решении уравнений ЛКАО с использованием вычислительной машины поступают следующим образом. Сначала составляют матрицу оператора $\hat{H}$. Она имеет такой же вид, как и детерминант секулярного уравнения, различаясь лишь тем, что в ней опущены неизвестные значения орбитальных энергий. Затем эту матрицу диагонализуют путем некоторого унитарного преобразования. Диагональные элементы диагонализированной матрицы являются корнями секулярного уравнения. Столбцы матрицы унитарного преобразования, при помощи которого достигается диагонализация, состоят из коэффициентов разложения ЛКАО для молекулярных орбиталей, которым отвечают соответствующие энергии.

12.6. Интерпретация волновых функций в форме ЛКАО

Условие нормировки для молекулярных волновых функций имеет вид

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \quad (12.50)$$

Если умножить уравнение (12.50) на число электронов на каждой орбитали, f_i , а затем просуммировать результаты по всем заполненным орбиталям, то получим

$$\sum_{\substack{\text{по занятым} \\ \text{орбиталям}}} f_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = n \quad (12.51)$$

где n — полное число электронов в рассматриваемой системе.

Мы уже указывали, что квадрат волновой функции $|\psi_i|^2$ определяет вероятность нахождения частицы, описываемой функцией ψ_i , в различных областях пространства. Для молекулы акролеина (или для бутадиена) $|\psi_i|^2$ определяется выражением

$$\begin{aligned} |\psi_i|^2 = & c_{i1}^2 |\chi_1|^2 + c_{i2}^2 |\chi_2|^2 + c_{i3}^2 |\chi_3|^2 + c_{i4}^2 |\chi_4|^2 + \\ & + c_{i1}^* c_{i2} \chi_1^* \chi_2 + c_{i1}^* c_{i3} \chi_1^* \chi_3 + c_{i1}^* c_{i4} \chi_1^* \chi_4 + c_{i2}^* c_{i1} \chi_2^* \chi_1 + \\ & + c_{i2}^* c_{i3} \chi_2^* \chi_3 + c_{i2}^* c_{i4} \chi_2^* \chi_4 + c_{i3}^* c_{i1} \chi_3^* \chi_1 + c_{i3}^* c_{i2} \chi_3^* \chi_2 + \\ & + c_{i3}^* c_{i4} \chi_3^* \chi_4 + c_{i4}^* c_{i1} \chi_4^* \chi_1 + c_{i4}^* c_{i2} \chi_4^* \chi_2 + c_{i4}^* c_{i3} \chi_4^* \chi_3 \end{aligned} \quad (12.52)$$

Если проинтегрировать это выражение, используя приближения теории Хюккеля, то получим

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 + c_{i4}^2 \quad (12.53)$$

а этот результат совпадает с нормировочным интегралом. Следовательно, $c_{i\mu}^2$ представляет собой интегральную вероятность

обнаружения отдельного электрона, описываемого волновой функцией ψ_i , на атомной орбитали χ_μ . Полная электронная плотность на атоме μ , обозначаемая как q_μ , есть сумма вкладов такого типа от каждой занятой молекулярной орбитали (разумеется, умноженных на соответствующую орбитальную заселенность f_i):

$$q_\mu = \sum_{\substack{\text{по занятым} \\ \text{орбиталям}}} f_i c_{i\mu}^2 \quad (12.54)$$

Величину q_μ иногда рассматривают как полную *плотность заряда*, или просто как плотность заряда, хотя на самом деле для этого ее следовало бы умножить на величину заряда электрона. *Эффективный заряд* на каком-либо из атомных центров молекулы определяется как разность между значением q_μ и числом электронов, которые данный центр поставляет при образовании молекулярных орбиталей. Заметим, однако, что это определение относится только к теории Хюккеля. Если отказаться от используемого в теории Хюккеля пренебрежения орбитальным перекрыванием, то в уравнении (12.53) появятся дополнительные члены. В тех случаях, когда не пренебрегают интегралами перекрывания, приходится использовать различные варианты определения зарядов на атомных центрах молекулы.

Для бутадиена, как и для любых молекул, которые могут быть отнесены к классу *альтернантных углеводородов*, величина q_μ в рамках приближения Хюккеля равна 1,00 при любом положении углеродного центра. Поскольку каждый такой центр поставляет в π -систему по одному электрону, эффективный заряд этих центров оказывается равным нулю. Однако для акролеина дело обстоит не так. Для основного состояния акролеина можно записать

$$q_1 = 2(0,2280)^2 + 2(0,5774)^2 = 0,771 \quad (12.55a)$$

$$q_2 = 2(0,4285)^2 + 2(0,5774)^2 = 1,034 \quad (12.55b)$$

$$q_3 = 2(0,5774)^2 + 2(0)^2 = 0,667 \quad (12.55b)$$

$$q_4 = 2(0,6565)^2 + 2(-0,5774)^2 = 1,529 \quad (12.55г)$$

(Заметим, что сумма всех величин q_μ равна четырём, как и должно быть, поскольку в π -системе акролеина содержится четыре электрона.) Каждый центр вносит в π -систему по одному электрону. Центры в положениях 1 и 3 имеют электронную плотность меньше единицы, поэтому они обладают положительными эффективными зарядами, а центры в положениях 2 и 4 имеют электронную плотность больше единицы и отрицательные эффективные заряды. Эффективные заряды в молекуле акролеина оказываются равными соответственно 0,229, —0,034, 0,333

и $-0,529$. Как и следовало ожидать, в молекуле акролеина происходит поляризация заряда с перераспределением электронной плотности в сторону наиболее электроотрицательного атома — кислорода.

В первом возбужденном состоянии, возникающем в результате перехода $\pi^* \leftarrow \pi$, молекула акролеина приобретает конфигурацию $(\psi_1)^2(\psi_2)(\psi_3)$ с реорганизацией указанного выше распределения заряда. (Этого не происходит у бутадиена.) В данном состоянии

$$q_1 = 2(0,2280)^2 + (0,5774)^2 + (0,6565)^2 = 0,868 \quad (12.56a)$$

$$q_2 = 2(0,4285)^2 + (0,5774)^2 + (-0,2280)^2 = 0,753 \quad (12.56б)$$

$$q_3 = 2(0,5774)^2 + (0)^2 + (-0,5774)^2 = 1,000 \quad (12.56в)$$

$$q_4 = 2(0,6565)^2 + (-0,5774)^2 + (0,4285)^2 = 1,379 \quad (12.56г)$$

Эффективные заряды на атомах 1—4 равны соответственно 0,132, 0,247, 0 и $-0,379$. В результате возбуждения атомы, имевшие в основном состоянии наибольшую электронную плотность, теряют ее, а атомы с наибольшим дефицитом электронов преобретают электронную плотность. Подобные перераспределения зарядов имеют важные последствия в фотохимии.

В 1939 г. Коулсон ввел понятие *порядка связи*. Порядок связи определяется соотношением

$$p_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{по занятым орбиталям}} f_i c_{i\mu}^* c_{i\nu} \quad (12.57)$$

Для непосредственно связанных между собой атомов порядок связи зависит от ее длины. В случае бутадиена для основного состояния имеем

$$p_{12} = p_{34} = 2(0,3718)(0,6015) + 2(0,6015)(0,3718) = 0,894 \quad (12.58a)$$

$$p_{23} = 2(0,6015)(0,6015) + 2(0,3718)(-0,3718) = 0,447 \quad (12.58б)$$

Связи между атомами 1 и 2, а также между атомами 3 и 4 имеют длину 1,35 Å, а связь между атомами 2 и 3 — длину 1,46 Å. Следовательно, можно видеть, что если речь идет об одинаковых атомах, то чем выше порядок связи, тем короче эта связь. Для молекулы акролеина порядки связи и длины связи имеют значения

$$p_{12} = 0,862 \quad (\text{длина} = 1,36 \text{ Å}) \quad (12.59a)$$

$$p_{23} = 0,495 \quad (\text{длина} = 1,45 \text{ Å}) \quad (12.59б)$$

$$p_{34} = 0,758 \quad (\text{длина} = 1,22 \text{ Å}) \quad (12.59в)$$

Совершенно очевидно, что прямое сопоставление длины связи С—О с длиной связи С—С невозможно. Однако соотношение между длиной и порядком связи С—О удовлетворительно выполняется при сопоставлении данных для связей С—О в различных молекулах.

12.7. Матрица плотности первого порядка

Величины, подобные порядку связи, могут быть также вычислены и для не связанных между собой атомов. Хотя эти величины не имеют прямого отношения к длинам связей, образуемая ими матрица играет важную роль в квантовой химии. Эта матрица называется *матрицей плотности первого порядка* для одноконфигурационного приближения ЛКАО. Диагональные элементы матрицы плотности представляют собой не что иное, как плотности заряда на соответствующих центрах. Матрица плотности первого порядка **P** для основного состояния акролеина в рамках теории Хюккеля такова:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} 0,771 & 0,862 & 0,263 & -0,367 \\ 0,862 & 1,034 & 0,495 & -0,104 \\ 0,263 & 0,495 & 0,667 & 0,758 \\ -0,367 & -0,104 & 0,758 & 1,529 \end{bmatrix} \quad (12.60)$$

(Следует обратить внимание на то, что след матрицы **P** равен числу электронов в рассматриваемой системе.) Матрица плотности первого порядка позволяет вычислить любое одноэлектронное свойство того состояния системы, к которому она относится. Если произвольное одноэлектронное свойство системы обозначить как *A*, то

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{A} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \quad (12.61)$$

Правая часть этого равенства выражает след произведения матриц через индивидуальные матричные элементы. В качестве примера рассмотрим хюккелевскую энергию акролеина. Хюккелевская энергия содержит только одноэлектронные операторы и, следовательно, равна

$$\begin{aligned} E = \langle H \rangle &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} = \\ &= 0,771\alpha + 0,862\beta + 0,862\beta + 1,034\alpha + \\ &+ 0,495\beta + 0,495\beta + 0,667\alpha + 0,758\beta_{co} + \\ &+ 0,758\beta_{co} + 1,529\alpha_o = 4\alpha + 5,759\beta \end{aligned} \quad (12.62)$$

[Здесь мы воспользовались равенствами (12.37) для α_0 и β_{00} .] Этот результат с точностью до погрешности на округление совпадает с полученным ранее. В приближении независимых частиц матрица плотности первого порядка позволяет также вычислять свойства, зависящие от двухэлектронных операторов. Кроме того, можно определить еще матрицы плотности более высоких порядков. Матрица плотности второго порядка дает возможность вычислять все двухэлектронные свойства (в том числе энергию точного нерелятивистского гамильтониана) и т. д. При использовании волновых функций приближения независимых частиц матрицы плотности высших порядков можно построить с помощью матрицы плотности первого порядка. Если же волновые функции включают корреляционные эффекты, то построение матрицы плотности высших порядков усложняется. В этой книге матрицы плотности высших порядков более не обсуждаются.

12.8. Хартри-фоковские расчеты молекул

Применение метода ССП Хартри — Фока к молекулам полностью аналогично его применению к атомам, описанному в разд. 7.10, если соответствующие уравнения записывать через молекулярные орбитали. При выводе уравнений Хартри — Фока отправной точкой является выражение (12.2) для молекулярной электронной энергии. Это выражение отличается от соответствующего выражения (7.61) для атомов только тем, что в его одноэлектронной части появляется сумма операторов притяжения электрона к ядрам вместо одного такого члена в случае атома. Оператор Фока для молекулярного случая приобретает вид

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (12.63)$$

где операторы J и K определяются точно так же, как и в случае атома [см. выражение (7.49)], но только через молекулярные, а не атомные орбитали.

Когда молекулярные орбитали представлены линейными комбинациями базисных функций, хартри-фоковские уравнения значительно усложняются. Причина заключается в том, что базисные функции не являются ортогональными. Разложения для интегралов J и K определяются уравнениями (12.4) и (12.5) соответственно. Если ввести сокращенное обозначение

$$\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} = \left\langle \chi_\mu \chi_\nu \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\lambda \chi_\sigma \right\rangle \quad (12.64)$$

то матрицу Фока можно переписать так:

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right| \chi_\nu \right\rangle + \\ + \sum_{j \neq i} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c_{i\mu}^* c_{j\nu}^* c_{i\lambda} c_{j\sigma} (\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} - \gamma_{\mu\nu\sigma\lambda} \delta_{m_{si} m_{sj}}) \quad (12.65)$$

Введем теперь матрицу D , которая отличается от матрицы плотности первого порядка [см. выражение (12.57)] только *отсутствием* множителя, учитывающего орбитальную заселенность. Это позволяет выражение для произвольного элемента матрицы Фока записать более компактно:

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right| \chi_\nu \right\rangle + \\ + \sum_\mu \sum_\nu D_{\mu\nu} (\gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} - \gamma_{\mu\nu\sigma\lambda} \delta_{m_{si} m_{sj}}) \quad (12.66)$$

Оператор Фока является одноэлектронным оператором. Поэтому решение уравнений Хартри—Фока в приближении ЛКАО должно быть аналогично решению уравнений теории Хюккеля, но только с включением всех недиагональных матричных элементов и интегралов перекрывания [см. уравнение (12.12)]. Однако, поскольку члены, учитывающие межэлектронное отталкивание, зависят от плотности заряда, задачу необходимо решать с применением итерационной процедуры. Для этого при помощи какого-либо удобного способа сначала выбирают исходный набор коэффициентов ЛКАО; чаще всего в этих целях используют решение одноэлектронного секулярного уравнения (одноэлектронную часть матрицы Фока или матрицу перекрывания). Этот набор коэффициентов применяют для построения исходной матрицы Фока. Найденные в результате решения соответствующих уравнений Хартри—Фока новые коэффициенты ЛКАО используют в качестве исходных для следующего приближения и итерационную процедуру продолжают до тех пор, пока функции ЛКАО оказываются самосогласованными. За сходимостью можно следить, сравнивая в последующих итерациях значения энергии, элементы матрицы плотности, элементы матрицы Фока либо коэффициенты ЛКАО. Точно такая же процедура используется при проведении атомных расчетов методом ССП, если атомные орбитали выражены в виде линейных комбинаций некоторых базисных функций.

Для проведения расчетов атомов или многоатомных молекул методом ССП разработано много сложных вычислительных программ, реализуемых на быстродействующих ЭВМ. (Некоторые из этих программ могут быть получены заинтересованными

организациями из Международного центра по обмену квантово-химическими программами, находящегося в Университете штата Индиана в США — Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University.) В этих программах в качестве атомных базисных функций почти всегда используются гауссовы функции (ГФ), или орбитали гауссова типа (ОГТ), обладающие радиальной зависимостью вида $\exp(-ar^2)$, либо орбитали слейтеровского типа (ОСТ), обладающие радиальной зависимостью вида $\exp(-br)$, где a и b — численные постоянные, зависящие от атома. (Если b зависит от эффективного заряда ядра и главного квантового числа орбитали, то a — чисто эмпирический параметр.) Ни те, ни другие функции не имеют радиальных узлов, присущих водородоподобным функциям, однако, поскольку это обстоятельство облегчает вычисление интегралов, оно позволяет использовать большее число базисных функций при той же затрате вычислительного времени. Если не считать полиномиальной зависимости от r , которая приводит к появлению радиальных узлов, то функциональная зависимость орбиталей слейтеровского типа в остальном такая же, как и у водородоподобных орбиталей. Но она имеет совсем иной вид у орбиталей гауссова типа. Вместе с тем вычисление интегралов в базисе ГФ осуществляется намного легче, чем в базисе ОСТ. Это обстоятельство опять-таки позволяет применять больше базисных функций при той же затрате вычислительного времени.

Базисные функции типа ОСТ чаще всего используются в программах для расчетов по методу ССП атомов или линейных молекул (в этих случаях интегрирование облегчается). Базисы из ГФ чаще используются в программах, предназначенных для проведения расчетов как атомов, так и молекулярных систем общего вида.

Следует обратить внимание на одно неблагоприятное обстоятельство, связанное с проведением неэмпирических расчетов молекул методом ССП. Вследствие того, что гауссовы функции быстро затухают с расстоянием и неправильно ведут себя вблизи нулевых значений r , волновые функции, конструируемые из ГФ, оказываются менее точными в области вблизи самого ядра по сравнению с волновыми функциями, сконструированными из ОСТ и имеющими сопоставимые (или даже менее точные) энергии. Этот недостаток часто обнаруживается в расчетах таких свойств (как, например, константы квадрупольного взаимодействия), которые зависят от распределения заряда вблизи ядра.

Большинство молекулярных свойств, вычисленных при проведении наиболее точных расчетов по методу ССП, совпадает с найденными в результате простых хюккелевских расчетов. Это относится в основном к орбитальным энергиям, полным энер-

гиям и волновым функциям. При желании можно вычислять и другие свойства, находя их как ожидаемые значения соответствующих операторов. Хартри-фоковские расчеты могут быть проведены неэмпирически с высокой степенью точности, если обеспечить достаточную гибкость волновой функции. Однако таким расчетам все-таки присущи ограничения, связанные с использованием приближения независимых частиц, в частности невозможность учета корреляционной ошибки. Для учета корреляционной ошибки с той или иной степенью точности можно дополнительно применять метод конфигурационного воздействия либо другие методы. Как было указано в разд. 12.2, расчеты, подобные хартри-фоковским, могут проводиться также с использованием разнообразных дополнительных приближений, призванных упростить вычисления.

12.9. Интенсивности электронных спектральных переходов молекул

Теоретические оценки интенсивностей электронных переходов молекул основаны на вычислениях переходных дипольных моментов. Запишем волновые функции состояний m и n в молекулярно-орбитальном приближении, т. е. как произведения одноэлектронных молекулярных орбиталей:

$$\Psi_m = \psi_k \prod_{i \neq k}^{\text{по занятым орбиталям}} \psi_i, \quad \Psi_n = \psi_l \prod_{j \neq l}^{\text{по занятым орбиталям}} \psi_j \quad (12.67a, 12.67b)$$

где ψ_k и ψ_l — орбитали, с одной из которых на другую переходит возбуждаемый электрон. Переходный дипольный момент определяется выражением

$$\begin{aligned} \mu_{mn} &= \langle \psi_k \prod_{i \neq k} \psi_i | \hat{\mu} | \psi_l \prod_{j \neq l} \psi_j \rangle = \\ &= \langle \psi_k | \hat{\mu} | \psi_l \rangle \langle \prod_i \psi_i | \prod_j \psi_j \rangle = \langle \psi_k | \hat{\mu} | \psi_l \rangle = \mu_{kl} \end{aligned} \quad (12.68)$$

При выводе этого выражения мы использовали тот факт, что оператор переходного момента является одноэлектронным оператором и что молекулярные орбитали нормированы. (Заметим, однако, что оператор дипольного момента является многоэлектронным оператором, так как он представляет собой сумму по всем электронам одноэлектронных дипольных операторов. Но и в том, и в другом случае одноэлектронные операторы имеют одинаковый вид.) Оператор дипольного момента определяется выражением

$$\hat{\mu} = e \sum_A \mathbf{r}_A \quad (12.69)$$

где $\mathbf{r}_A$ — радиусы-векторы центров каждой базисной функции, а суммирование проводится по всем таким центрам (атомным центрам).

В качестве примера рассмотрим первый переход $\pi^* \leftarrow \pi$ в молекуле бутадиена. Структура этой молекулы (1) показана на с. 241 в разд. 12.4. Если начало декартовой системы координат поместить в центре простой связи C_2-C_3 , ось x выбрать в направлении, параллельном связям C_1-C_2 и C_3-C_4 , так чтобы центры C_1 и C_2 имели положительные значения x , а ось y совместить с плоскостью молекулы и направить так, чтобы центрам C_1 и C_2 тоже соответствовали положительные значения y , то, используя данные о длинах связей, приведенные в разд. 12.6, и полагая все валентные углы равными 120° , получим следующие значения координат для углеродных центров:

	x	y	z
C_1	1,715	0,632	0
C_2	0,365	0,632	0
C_3	-0,365	-0,632	0
C_4	-1,715	-0,632	0

(Переходный дипольный момент не зависит от выбора системы координат. Указанный выбор сделан только из соображений удобства.) Индивидуальные радиусы-векторы углеродных центров имеют такие значения (численные коэффициенты выражены в ангстремах):

$$\mathbf{r}_1 = 1,715\mathbf{i} + 0,632\mathbf{j}, \quad \mathbf{r}_2 = 0,365\mathbf{i} + 0,632\mathbf{j} \quad (12.70a, 12.70b)$$

$$\mathbf{r}_3 = -0,365\mathbf{i} - 0,632\mathbf{j}, \quad \mathbf{r}_4 = -1,715\mathbf{i} - 0,632\mathbf{j} \quad (12.70b, 12.70c)$$

где $\mathbf{i}$ и $\mathbf{j}$ — орты декартовых осей x и y . Воспользуемся теперь π -электронными волновыми функциями бутадиена, определяемыми выражениями (12.35). Интересующий нас переход происходит при возбуждении электрона с орбитали ψ_2 на ψ_3 . Чтобы вычислить переходный дипольный момент, подставим выражение (12.69) в (12.68) и воспользуемся разложениями ЛКАО для волновых функций. В рамках хюккелевского приближения при этом получается следующий результат:

$$\mu_{kl} = \sum_{\mu} c_{k\mu} c_{l\mu} \mathbf{r}_{\mu} \quad (12.71)$$

(При использовании атомных единиц можно всюду опустить заряд электрона e .) В случае бутадиена, используя выражения (12.35б), (12.35в) и (12.70), получим

$$\begin{aligned} \mu_{32} &= 0,6015^2 \mathbf{r}_1 - 0,3718^2 \mathbf{r}_2 + 0,3718^2 \mathbf{r}_3 - 0,6015^2 \mathbf{r}_4 = \\ &= 2(0,6015^2 \mathbf{r}_1 - 0,3718^2 \mathbf{r}_2) = 2[0,3718(1,715\mathbf{i} + 0,632\mathbf{j}) - \\ &\quad - 0,1382(0,365\mathbf{i} + 0,632\mathbf{j})] = 0,767\mathbf{i} + 0,283\mathbf{j} \quad (12.72) \end{aligned}$$

Переходный дипольный момент представляет собой вектор, имеющий абсолютную величину $0,818$ [в единицах e (заряд электрона) $\times 10^{-8}$ см], который составляет угол 20° с положительной полуосью x и направлен в сторону положительной полуоси y . Если провести точно такие же расчеты для перехода $\pi^* \leftarrow \pi$ в молекуле акролеина, используя волновые функции (12.43) и данные о длинах связей из равенств (12.59), то теоретическое значение переходного дипольного момента (в тех же единицах) оказывается равным $1,066$, причем этот вектор составляет угол 22° с положительной полуосью x . Полная интенсивность перехода должна быть пропорциональна квадрату переходного момента [см. выражение (6.101)]. Для относительных интенсивностей переходов $\pi^* \leftarrow \pi$ в молекулах акролеина и бутадиена проведенные расчеты предсказывают соотношение $1,7 : 1$.

Литература

1. *Anderson J. M.*, Introduction to Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
2. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
3. *Flurry R. L., Jr.*, Molecular Orbital Theories of Bonding in Organic Compounds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.
4. *Levine I. N.*, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 2d ed., 1974.
5. *Parr R. G.*, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
6. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.

Задачи

12.1*. Установите вид волновых функций (одноэлектронных молекулярных орбиталей) в приближении МО ЛКАО для системы H_3 , используя в качестве базиса по одной $1s$ -орбитали от каждого атома водорода.

12.2*. Выведите секулярное уравнение для системы H_3 в рамках одноэлектронного приближения, полагая, что эта система обладает линейной структурой с равными длинами связей.

12.3*. Повторите все, что требовалось сделать в задаче 12.2, для системы H_3 со структурой равностороннего треугольника.

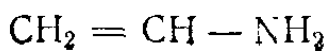
12.4*. Какая из двух систем H_3 — с линейной или треугольной структурой — должна быть более устойчивой, если исходить из качественных соображений и считать, что длины связей в этих системах приблизительно одинаковы?

12.5. Запишите подробное выражение для полного нерелятивистского гамильтониана молекулы B_2 .

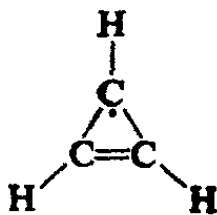
12.6*. Запишите подробно (через члены вида F_{1s1s} , F_{2s1s} и т. д.) секулярное уравнение для расчета молекулы B_2 методом ССП в приближении ЛКАО.

12.7. Запишите хюккелевские π -электронные детерминанты для указанных ниже молекул через соответствующие величины α и β :

а)* Этиленами (считая атом N частью π -электронной системы)



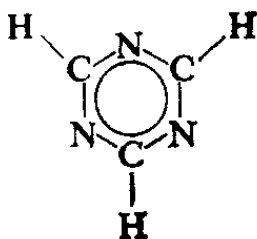
б) Циклопропенил



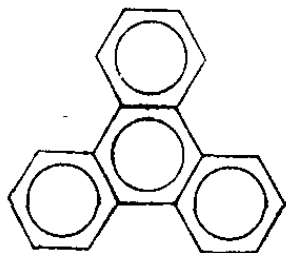
в)* Бензол



г) симм-Триазин

д)* *p*-Бензохинон

е) Трифенилен



12.8. Используя указанные ниже волновые функции для π -электронной системы этиленамина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$, вычислите π -электронную плотность, эффективный заряд на каждом центре и матрицы плотности первого порядка для основного и первого возбужденного состояний. (Обратите внимание на то, что атом азота вносит в π -систему два электрона.)

$$\phi_1 = 0,2737\chi_1 + 0,6151\chi_2 + 0,7394\chi_3$$

$$\phi_2 = 0,8285\chi_1 + 0,2398\chi_2 - 0,5061\chi_3$$

$$\phi_3 = 0,4886\chi_1 - 0,7511\chi_2 + 0,4440\chi_3$$

12.9. Вычислите хюккелевские π -электронные орбитальные энергии, волновые функции, полную π -электронную энергию основного состояния, энергию первого перехода $\pi^* \leftarrow \pi$, а также плотности заряда для следующих молекул: а) формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$; б) циклопропенила; в)* глиоксаля $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$; г)* карбонат-иона CO_3^{2-} (все атомы О связаны с атомом С, и этот ион имеет шесть π -электронов).

Одноэлектронные интегралы		Двухэлектронные интегралы		
Базисные функции ^a		Базисные функции		
Интегралы перекрывания:		б	в	
s s	1,00000	$\underbrace{s s}$	$\underbrace{s s}$	0,64978
S s	0,00000	S s	s s	0,12216
S S	1,00000	S s	S s	0,01412
h h	1,00000	S S	s s	0,32298
h s	0,14903	S S	S s	0,00278
h S	-0,50141	S S	S S	0,23448
$-\frac{1}{2}\nabla^2$:		h h	h h	0,62500
s s	3,61037	h s	s s	0,15526
S s	0,69533	h s	S s	0,00762
S S	0,20834	h s	S S	0,04611
h h	0,50000	h s	h s	0,01876
h s	-0,00084	h S	s s	-0,17113
h S	-0,05431	h S	S s	0,00002
$1/R_H$:		h S	S S	-0,12728
h h	1,00000	h S	h s	-0,02889
s s	0,38453	h S	h S	0,09722
S s	0,00037	h h	s s	0,37517
S S	0,27859	h h	S s	0,00177
h s	0,18998	h h	S S	0,26305
h S	-0,16662	h h	h s	0,06552
$1/R_{Li}$:		h h	h S	-0,23450
h	0,37698			
s s	2,68449			
S s	0,27275			
S S	0,34550			
h s	0,07368			
h S	-0,30501			

^a s = 1s (Li) S = 2s (Li); h = 1s (H). ^б Электрон 1. ^в Электрон 2.

12.10. В рамках приближения Хюккеля запишите секулярное уравнение для этилена в базисе валентных орбиталей, включающих σ - и π -системы этой молекулы. Включите в этот базис тригонально-гибридизованные (tr) валентные орбитали атомов углерода и по одной базисной функции (h) на атомах водорода. (При этом появятся члены типа β между орбиталями tr на одном и том же атоме наряду с подобными членами, соответствующими связям.) Используйте предположение, что между σ - и π -системами отсутствует взаимодействие.

12.11. Перепишите секулярное уравнение, полученное в предыдущей задаче, перейдя к переменной x . Выберите в качестве основных параметров величины α и β для π -электронов. Положите $\beta_{trtr} = 2,5\beta$, $\beta_{trh} = 2,35\beta$, $\alpha_h = \alpha + 0,5\beta$, $\alpha_{tr} = \alpha + \beta$, $\beta'_{trtr} = 0,1\beta$ (если речь идет об орбиталях tr на одном и том же атоме).

12.12. Если вы имеете возможность выполнить процедуру диагонализации матрицы, то найдите орбитальные энергетические уровни, волновые функции, полную энергию основного состояния, плотности заряда и энергии первых переходов $\pi^* \leftarrow \pi$, $\pi^* \leftarrow \sigma$, $\sigma^* \leftarrow \pi$ и $\sigma^* \leftarrow \sigma$ для молекулы этилена, рассматриваемой в полном валентном приближении.

12.13. Составьте хартри-фоковскую матрицу для гидрида лития LiH . Включите в базис $1s$ - и $2s$ -орбитали атома Li и $1s$ -орбиталь атома H . Запишите матричные элементы через интегралы по атомным функциям базисного набора.

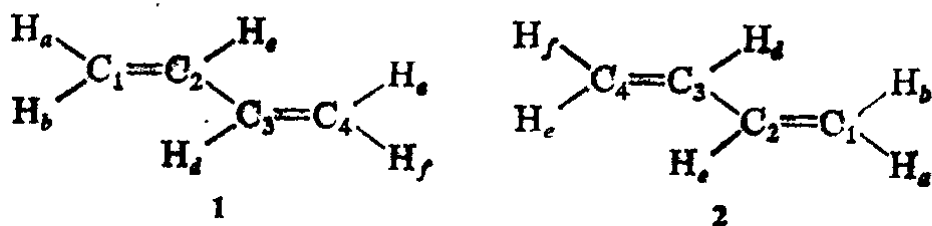
12.14. В приведенной на с. 262 таблице указаны значения ненулевых интегралов на атомных орбиталях (базис слейтеровского типа) для молекулы LiH при межъядерном расстоянии $2,6a_0$. Проведите несколько циклов итерационной процедуры метода ССП для этой системы. Для получения исходных коэффициентов ЛКАО воспользуйтесь только одноэлектронными интегралами. Если в вашем распоряжении имеется вычислительная машина, то продолжайте итерационную процедуру до тех пор, пока согласование между элементами матрицы плотности двух последовательных стадий будет не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ ат. ед.

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

13.1. Симметрия гамильтониана

Гамильтониан любой системы остается инвариантным при любом изменении системы координат и любой перестановке эквивалентных частиц. Если входящие в систему индивидуальные частицы обладают собственной (внутренней) симметрией (собственным угловым моментом, или спином), то полная группа симметрии гамильтониана должна также включать и эту симметрию. Взаимосвязь между внутренней симметрией и перестановочной симметрией приводит к перестановочным ограничениям, налагаемым на волновую функцию системы (т. е. к принципу Паули). В этой главе мы сосредоточим внимание на симметрии, связанной с изменением системы координат, т. е. на *пространственной симметрии*.

Изменения в системе координат могут быть выражены двумя способами. При одном из них положения частиц системы остаются фиксированными, а внешняя система координат изменяется в результате вращения, отражения или инверсии (пассивное условие); при другом способе внешняя система координат остается фиксированной, а молекула (вместе с ее внутренней системой координат) подвергается операциям вращения, отражения или инверсии (активное условие). Здесь мы остановимся на способе, соответствующем принятию активного условия. (Такое условие приводит к большим упрощениям, если необходимо рассматривать фазы орбиталей.) В качестве примера рассмотрим молекулу *транс*-бутадиена в двух ориентациях, различающихся поворотом на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы. В любой системе координат гамильтониан для структуры 1 отличается от гамильтониана структуры 2



только нумерацией атомов. Физические свойства молекулы не могут зависеть от того, какие индексы мы приписываем ее атомам. Потенциал, действие которого испытывают электроны и

ядра в структуре 1, ничем не отличается от потенциала в структуре 2. Следовательно, гамильтониан, соответствующий рассматриваемой физической ситуации, полностью идентичен для ориентаций 1 и 2.

Рассмотрим теперь результат некоторой операции симметрии $\hat{R}$, действующей на уравнение Шредингера для системы, находящейся в невырожденном состоянии:

$$\hat{R}\hat{H}\psi = \hat{R}E\psi \quad (13.1)$$

Поскольку гамильтониан инвариантен к операциям симметрии, он должен коммутировать с ними. Энергия, как постоянная величина, должна коммутировать с любой операцией. Следовательно, уравнение (13.1) полностью эквивалентно уравнению

$$\hat{H}\hat{R}\psi = E\hat{R}\psi \quad (13.2)$$

Это означает, что $\hat{R}\psi$ является собственной функцией гамильтониана $\hat{H}$, принадлежащей тому же собственному значению E , что и функция ψ . Такое возможно лишь при условии, что действие операции $\hat{R}$ на функцию ψ сводится просто к умножению последней на постоянную c , т. е.

$$\hat{R}\psi = c\psi \quad (13.3)$$

где постоянная c может быть комплексной величиной. Но условие нормировки требует, чтобы

$$1 = \langle c\psi | c\psi \rangle = c^*c \langle \psi | \psi \rangle = c^*c \quad (13.4)$$

Поэтому c должна быть комплексным (либо чисто действительным, либо чисто мнимым) числом, абсолютная величина которого равна единице. Если бы мы нашли какой-то способ определения значений c , соответствующих различным операциям симметрии, то он позволил бы наложить некоторые ограничения на функции ЛКАО (или функции любого иного типа, подбираемые в качестве волновых функций). Это помогло бы уменьшить число независимых варьируемых коэффициентов в искомым волновых функциях и, следовательно, размерность детерминанта секулярного уравнения, которое приходится решать.

Рассмотрим волновые функции ЛКАО для π -электронной системы бутадиена [см. уравнения (12.35)] и применим к ним операцию симметрии R , которая переводит структуру 1 в структуру 2. Результат действия этой операции на различные волновые функции оказывается таким:

$$\psi_1 = 0,3718\chi_1 + 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 + 0,3718\chi_4$$

$$R\psi_1 = 0,3718\chi_4 + 0,6015\chi_3 + 0,6015\chi_2 + 0,3718\chi_1 = \psi_1 \quad (13.5a)$$

$$\psi_2 = 0,6015\chi_1 + 0,3718\chi_2 - 0,3718\chi_3 - 0,6015\chi_4$$

$$R\psi_2 = 0,6015\chi_4 + 0,3718\chi_3 - 0,3718\chi_2 - 0,6015\chi_1 = -\psi_2 \quad (13.5b)$$

$$\psi_3 = 0,6015\chi_1 - 0,3718\chi_2 - 0,3718\chi_3 + 0,6015\chi_4$$

$$R\psi_3 = 0,6015\chi_4 - 0,3718\chi_3 - 0,3718\chi_2 + 0,6015\chi_1 = \psi_3 \quad (13.5в)$$

$$\psi_4 = 0,3718\chi_1 - 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 - 0,3718\chi_4$$

$$R\psi_4 = 0,3718\chi_4 - 0,6015\chi_3 + 0,6015\chi_2 - 0,3718\chi_1 = -\psi_4 \quad (13.5г)$$

Нетрудно видеть, что действие операции R на функции ψ_1 и ψ_3 сводится к их умножению на постоянную $+1$, а ее действие на функции ψ_2 и ψ_4 — к их умножению на постоянную -1 . Другими словами, функции ψ_1 и ψ_3 являются *симметричными* по отношению к вращению на 180° , а функции ψ_2 и ψ_4 — *антисимметричными* по отношению к этой операции. Если бы нам было известно это заранее, то мы смогли бы разложить детерминант для молекулы бутадиена, имеющий размерность 4 (иначе 4×4 -детерминант), на два 2×2 -детерминанта.

Выше мы утверждали, что гамильтониан должен быть инвариантен (т. е. симметричен) по отношению к операциям симметрии системы. На самом деле инвариантность гамильтониана определяет группу симметрии системы. Но волновые функции системы могут изменяться (возможно, изменять лишь знак) при операциях симметрии. Группа симметрии волновых функций должна быть такой же, как и группа симметрии гамильтониана. Однако различные собственные функции, которые описывают *движения* электронов в системе, преобразуются по разным неприводимым представлениям ее группы симметрии. В рассмотренном выше примере функции ψ_1 и ψ_3 преобразуются по представлению, симметричному относительно вращения на 180° , а функции ψ_2 и ψ_4 — по представлению, антисимметричному относительно этой операции.

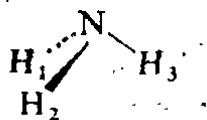
13.2. Элементы симметрии и операции симметрии

Выше уже указывалось (разд. 3.5), что произвольный трехмерный физический объект может иметь операции симметрии следующих пяти типов: тождественное преобразование E ; собственное вращение C_n ; зеркальное отражение σ ; инверсия i ; несобственное вращение S_n . Для собственного и несобственного вращений индекс n указывает порядок вращения, т. е. равен результату деления 2π на угол вращения. Все физические объекты остаются инвариантными при тождественном преобразовании E . Объекты, обладающие какой-либо симметрией, оказываются неотличимыми от исходного состояния после действия операций симметрии других типов. Геометрические точки, прямые или плоские, относительно которых осуществляются операции симметрии, называются *элементами симметрии*. Например, ось, вокруг которой осуществляется вращение, плоскость, в ко-

торой происходит зеркальное отражение, и точка, относительно которой производится инверсия, являются элементами симметрии. Наличие операций симметрии предполагает существование элементов симметрии, и наоборот. Понятия «операция симметрии» и «элемент симметрии» часто используются одно вместо другого. Однако следует обратить внимание на то, что *операции* симметрии являются *элементами* математической группы.

Рассмотрим несколько примеров. Молекула *транс*-бутадиена имеет четыре операции симметрии. Наличие тождественного преобразования тривиально. Мы уже упоминали о вращении на 180° , которое обозначается символом C_2 . Как у любой плоской молекулы, отражение в плоскости молекулы является операцией симметрии. Оно обозначается символом σ_h , где индекс h указывает, что отражение осуществляется в *горизонтальной* плоскости (перпендикулярной оси вращения, которая рассматривается как вертикальная ось). Эта операция не изменяет положения всех атомов молекулы. (Заметим, однако, что она приводит к изменению знаков всех базисных *p*-функций.) Инверсия всех координат в точке начала отсчета, выбранной в центре молекулы, тоже является операцией симметрии. Эта операция приводит к такой перестановке индексов атомов, как операция C_2 . (Она изменяет не только индексы, но и знаки базисных *p*-функций.) В данном конкретном случае система имеет по одному элементу симметрии (тождественное преобразование, ось, плоскость и точка), соответствующему каждой операции симметрии. Группа симметрии, состоящая из этих элементов, $\{E, C_2, i, \sigma_h\}$, называется группой C_{2h} . Все элементы симметрии бутадиена пересекаются в точке инверсии. Все элементы симметрии любого объекта должны пересекаться в некоторой точке; поэтому пространственные группы симметрии индивидуальных объектов часто называют *точечными группами*. Группы симметрии, используемые для описания кристаллов и других систем, обладающих повторяющейся трансляционной симметрией, называются *пространственными группами*. Здесь мы сосредоточим внимание на точечных группах симметрии объектов молекулярного типа.

Перейдем теперь к рассмотрению молекулы аммиака (3).



На рис. 13.1 показаны операции симметрии молекулы аммиака. Обратим внимание на то, что среди них имеется вращение против часовой стрелки на 120° , обозначенное как C_3 , и вращение в эту же сторону на 240° , обозначенное как C_3^2 . Последняя операция может также рассматриваться как вращение по часовой

стрелке на 120° . Имеются еще три плоскости симметрии, каждая из которых проходит через ось вращения и один из атомов водорода. Эти плоскости обозначены символом σ_v (индекс v указывает, что данные плоскости вертикальные). Точечная

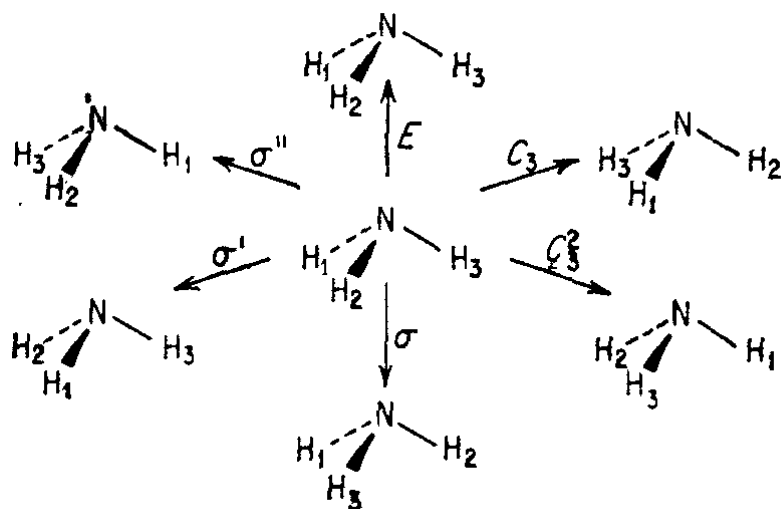
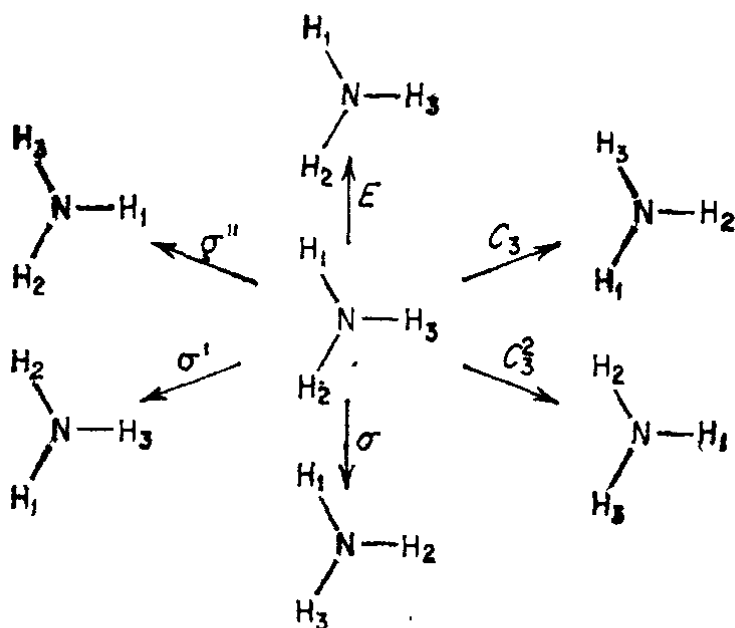
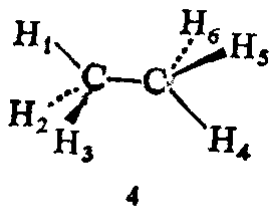


Рис. 13.1. Операции симметрии молекулы аммиака. Сверху — перспективное изображение, снизу — плоская проекция.



группа $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$, или $\{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$, называется точечной группой C_{3v} .

Этан, в своей шахматной конформации (4), в числе опера-



ций симметрии имеет инверсию и несобственное вращение. В целом он имеет двенадцать операций симметрии, $\{E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d\}$. Его группа симметрии называется D_{3d} . Операции каждого типа показаны на рис. 13.2. Наличие операций C_3 , ин-

версии и σ_d очевидно. Операция S_6 включает вращение против часовой стрелки на 60° в комбинации с отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. (В данном случае ни вращение на 60° , ни отражение в горизонтальной плоскости сами по себе не являются операциями симметрии молекулы. Операцию S_6

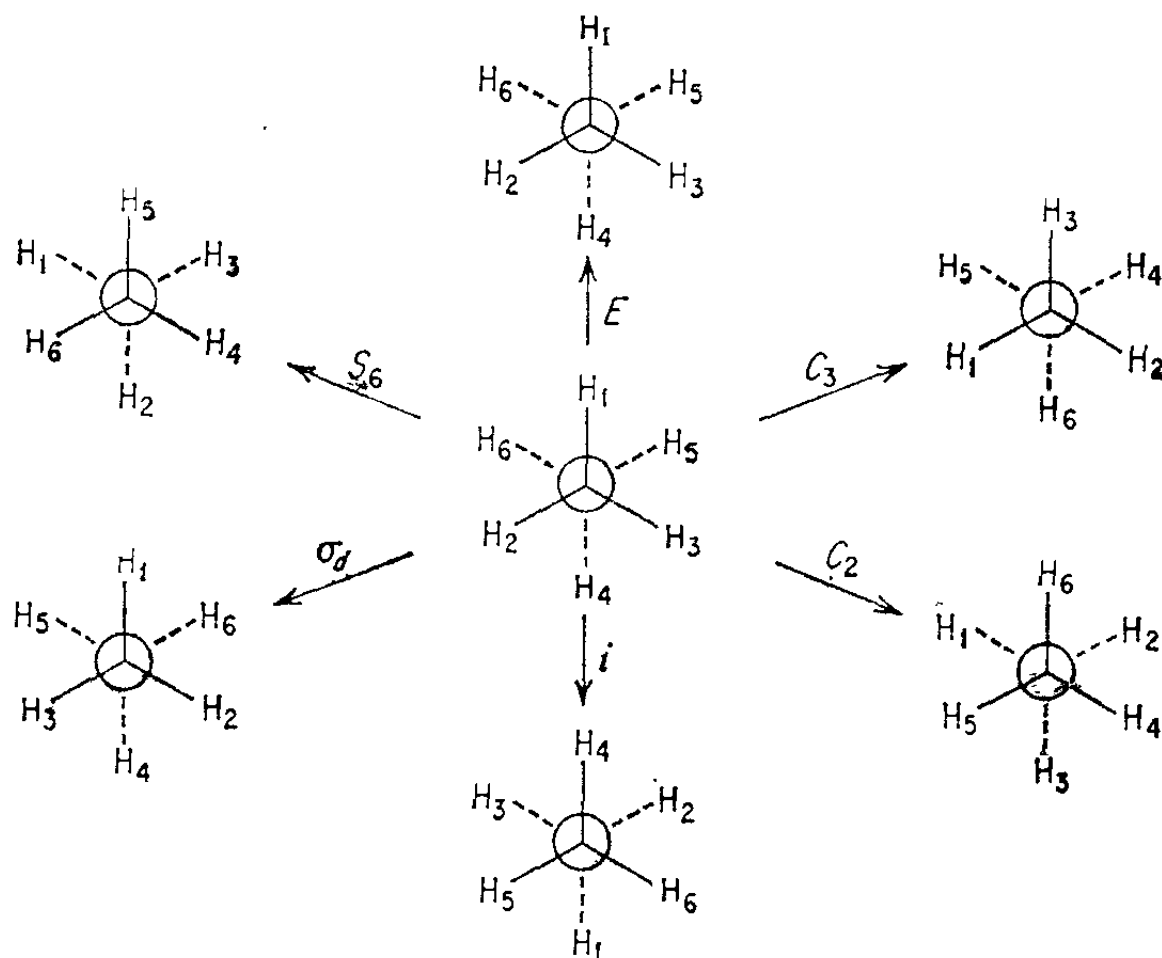


Рис. 13.2. Результаты действия операций симметрии каждого типа на шахматную конформацию этана.

На рисунке использована проекция Ньюмена: дан вид вдоль оси С—С, связи С—Н на переднем атоме изображены сплошными линиями, а связи С—Н на заднем атоме — пунктирными.

можно представить как C_3^2 с последующей операцией i .) Ось C_2 проходит точно посередине между плоскостями, определяемыми группами атомов $H_1-C-C-H_4$ и $H_3-C-C-H_6$, и перпендикулярна оси C_3 (или S_6). Плоскости симметрии тоже проходят через главную ось C_3 точно посередине между осями C_2 и обозначаются символом σ_d (индекс d означает «диагональный»).

13.3. Генераторы и классификация, соответствующая точечным группам

Операция симметрии каждого типа может сама по себе определять группу. Рассмотрим, например, операции группы D_{3d} . Если имеется операция C_3 , то должны существовать все степени этой операции. В данном конкретном случае имеются операции

C_3 , C_3^2 и $C_3^3 \equiv E$. Этот набор $\{E, C_3, C_3^2\}$ удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к группам. Точно так же набор i , $i^2 \equiv E$ образует группу $\{E, i\}$; набор σ , $\sigma^2 \equiv E$ образует группу $\{E, \sigma\}$; набор S_6 , $S_6^2 \equiv C_3$, $S_6^3 \equiv i$, $S_6^4 \equiv C_3^2$, S_6^5 , $S_6^6 \equiv E$ образует группу $\{E, 2C_3, i, 2S_6\}$ и т. д. Все эти группы, построенные из одной операции, называются *циклическими*. Каждая из них является подгруппой группы D_{3d} . Индивидуальные *независимые* операции, которые могут входить в какую-либо группу, называются *генераторами* этой группы. Циклические группы, образуемые отдельными генераторами, являются подгруппами полной группы. Полная группа представляет собой произведение подгрупп. Например, в случае молекулы аммиака в роли генераторов выступают операции симметрии C_3 и σ_v . Они образуют подгруппы порядка три и два соответственно. Порядок полной группы C_{3v} равен $3 \times 2 = 6$. В табл. 13.1 перечислены генераторы всех распространенных типов точечных групп. В этой таблице приняты обозначения системы Шёнфлиса, обычно используемые спектроскопистами и теоретиками.

Таблица 13.1. Генераторы конечных точечных групп симметрии ^a

Типы групп	Группа	Генераторы
Аксиальные группы	C_1	Нет
	C_i	i
	C_s	σ
	C_n	C_n
	S_n	S_n
	D_n	$C_n, \perp C_2$
	C_{nv}	$C_n, \parallel \sigma$
	C_{nh}	$C_n, \perp \sigma$
	D_{nh}	$C_n, \perp C_2, \perp \sigma$
	D_{nd}	$C_n, \perp C_2, \parallel \sigma$ посередине между парами осей C_2
Кубические группы	T	C_3 , не $\perp C_2$
	T_d	C_3 , не $\perp C_2, \sigma$
	T_h	C_3 , не $\perp C_2, i$
	O	C_3 , не $\perp C_4$
	O_h	C_3 , не $\perp C_4, i$
Икосаэдрические группы	I	C_3 , не $\perp C_5$
	I_h	C_3 , не $\perp C_5, i$

^a Для многих из этих групп выбор генераторов неоднозначен.

Установление точечной группы симметрии произвольной системы сводится к нахождению генераторов группы, описывающей эту систему. На рис. 13.3 показана диаграмма, которой

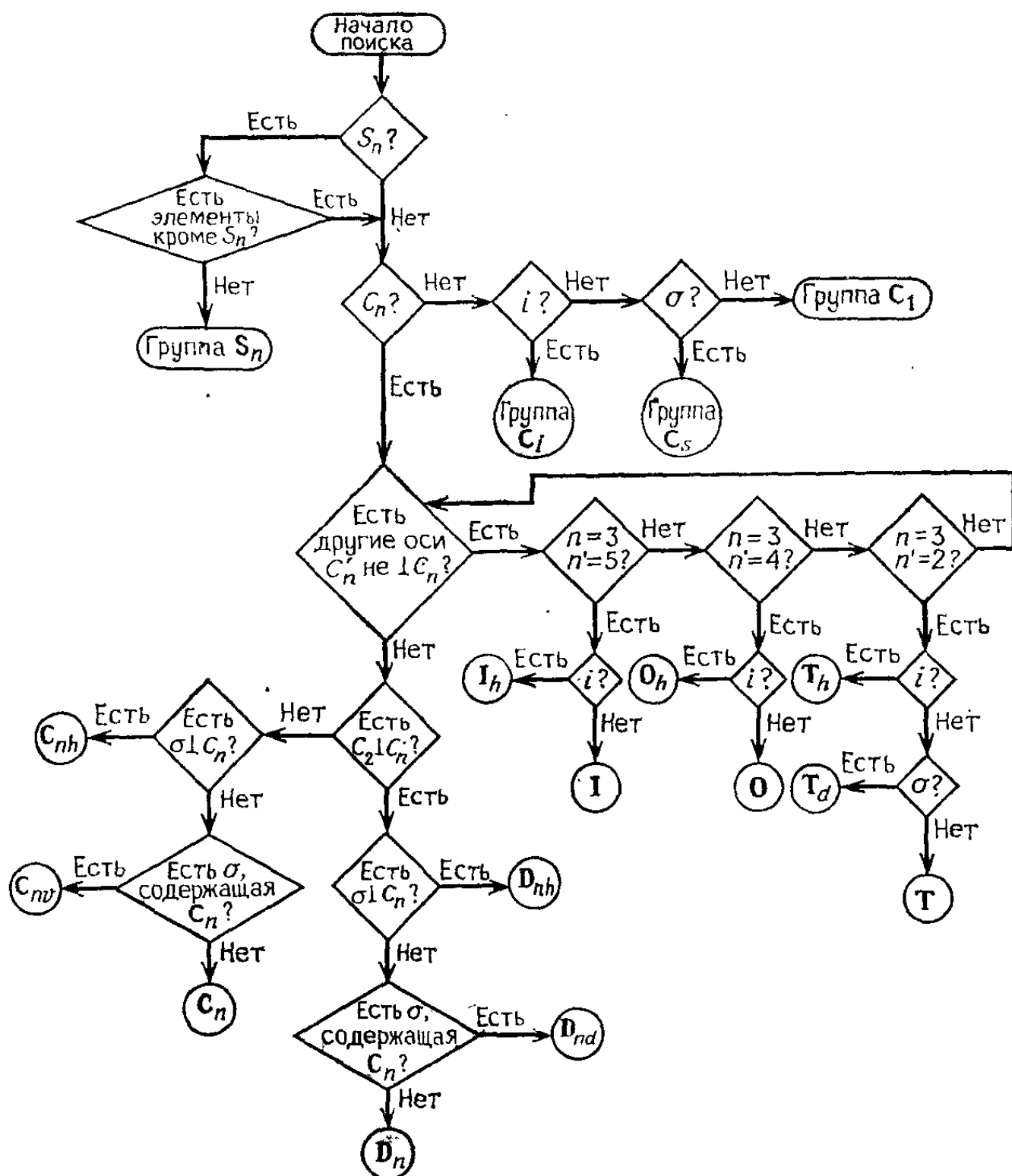
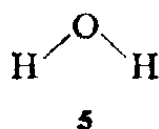


Рис. 13.3. Иерархия генераторов для установления конечных точечных групп [3].

можно пользоваться для систематического поиска генераторов. Рассмотрим несколько примеров. (Для получения более наглядного представления об операциях симметрии рекомендуется пользоваться объемными молекулярными моделями.) Ниже по-

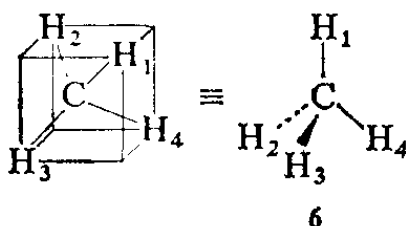
казана структура молекулы воды (5). Не составляет труда



разобраться, какие элементы симметрии молекулы воды играют роль генераторов ее группы симметрии: это ось C_2 , проходящая посередине между двумя связями $O-H$, и молекулярная плоскость, являющаяся плоскостью симметрии. Следуя вдоль диаграммы поиска, констатируем, что в данном случае отсутствуют операции S_n , но имеются операции C_n с $n = 2$; других операций типа C_n (относительно перпендикулярных либо неперпендикулярных осей) нет. Не существует и плоскости симметрии, перпендикулярной оси C_2 , но есть еще одна плоскость симметрии, проходящая через ось C_2 . Следовательно, молекула воды имеет группу симметрии C_{2v} .

Проверим теперь правильность указанного выше отнесения шахматной конформации этана к группе симметрии D_{3d} . Для этой молекулы существует операция симметрии S_6 , но кроме нее есть и элементы симметрии других типов. К ним относится операция C_3 , но в этом случае она не является новым элементом, поскольку S_6^2 совпадает с C_3 . Неперпендикулярные оси симметрии типа C_n отсутствуют, но имеются оси C_2 , перпендикулярные оси C_3 . Плоскостей симметрии, перпендикулярных оси C_3 , нет, но есть плоскости симметрии, содержащие ось C_3 . Следовательно, этан в шахматной конформации действительно имеет группу симметрии D_{3d} .

В качестве последнего примера рассмотрим молекулу метана (6). У этой молекулы имеется операция симметрии S_4 , хотя



ее наличие становится очевидным не сразу. Если соответствующая ось симметрии проходит точно посередине между связями $C-H_1$ и $C-H_3$ в образуемой ими плоскости, то эта операция переводит атом водорода с номером 1 в атом с номером 2, номер 2 в номер 3 и т. д. Впрочем, наличие у молекулы метана операций другого типа позволяет правильно установить ее группу, даже если мы не обратим сразу внимание на операции несобственного вращения. Совершенно очевидно наличие осей симметрии C_3 , направленных вдоль каждой из связей $C-H$. Имеются также оси симметрии C_2 , совпадающие с биссектрисами углов, образуемых связями $C-H$. Эти оси C_2 не перпен-

дикулярны осям C_3 . Точка инверсии в данной системе отсутствует, но имеются плоскости симметрии, проходящие через каждую пару связей C—H. Следовательно, молекула метана имеет точечную группу симметрии T_d . Подобным образом можно установить точечные группы для других молекул и прочих физических объектов.

13.4. Большая теорема ортогональности Вигнера

Большая теорема ортогональности Вигнера служит отправной точкой для большинства приложений теории групп в химии. Если R — некоторая операция симметрии (или элемент симметрии) группы G , имеющей порядок g , и если R^Γ — матрица этой операции в неприводимом представлении Γ , обладающем размерностью l , а $R_{\mu\nu}^\Gamma$ — элемент этой матрицы, то большая теорема ортогональности Вигнера утверждает, что

$$\sum_{R \text{ в групп-}}^{\text{п.г. } G} (R_{\mu\nu}^\Gamma)^* R_{\mu'\nu'}^{\Gamma'} = \frac{g}{l} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \quad (13.6)$$

Другими словами, неприводимые представления образуют ортогональный набор [что определяется наличием в выражении (13.6) дельта-функции $\delta_{\Gamma\Gamma'}$]. Кроме того, в пределах одного неприводимого представления как строки (согласно наличию $\delta_{\mu\mu'}$), так и столбцы (согласно наличию $\delta_{\nu\nu'}$) матриц данного представления тоже образуют ортогональный набор.

В качестве примера применения соотношения (13.6) положим ν и ν' равным μ и μ' и затем просуммируем обе его части по μ . Это дает

$$\sum_{\mu} \sum_R (R_{\mu\mu}^\Gamma)^* R_{\mu'\mu'}^{\Gamma'} = \frac{g}{l} \sum_{\mu} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \quad (13.7)$$

Но $\sum_{\mu} \delta_{\mu\mu'}$ должна быть равна размерности матрицы, l , а $\sum_{\mu} R_{\mu\mu}^\Gamma = \chi(R)_\Gamma$. Следовательно, выражение (13.7) сводится к

$$\sum_R \chi^*(R)_\Gamma \chi(R)_{\Gamma'} = g \delta_{\Gamma\Gamma'} \quad (13.8)$$

Полученное соотношение знакомо нам по разд. 7.A, где оно было использовано для вывода формулы, по которой осуществляется разложение приводимого представления произвольной конечной группы [формула (7.A12)].

13.5. Проекционные операторы

До сих пор мы использовали символ χ в двух случаях — для обозначения характера произвольной операции в определенном представлении либо произвольной базисной функции,

В данном разделе и в дальнейшем нам придется иметь дело сразу и с характеристиками, и с базисными функциями. Чтобы избежать путаницы, будем обозначать теперь базисные функции новым символом, u . Таким образом, молекулярные орбитали в форме ЛКАО будут записываться следующим образом:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} u_{\mu} \quad (13.9)$$

В разд. 12.5 было указано, что коэффициенты разложения ЛКАО могут рассматриваться как векторы и матрицы. Если интересующий нас базисный набор записать в виде вектор-строки u , то молекулярную орбиталь можно выразить тоже как вектор-строку

$$\psi = uC \quad (13.10)$$

Каждый элемент вектор-строки ψ оказывается линейной комбинацией базисных функций u_{μ} с коэффициентами, образующими столбцы матрицы C . Если подействовать на вектор ψ оператором $\hat{R}$, соответствующим некоторой операции R группы симметрии рассматриваемой системы, то результат этого действия можно выразить как произведение вектора ψ и матричного представления R операции R :

$$\hat{R}\psi = \psi R \quad (13.11)$$

Заметим, что вектор ψ преобразуется *контравариантно* по отношению к $\hat{R}$. Это означает, что матричный результат должен быть записан в обратной последовательности по сравнению с операторным результатом. Так происходит всегда, когда вектор-строка преобразуется под действием некоторого оператора. В противном случае результат не был бы вектор-строкой.

Подставим теперь выражение (13.10) в левую часть равенства (13.11). Это дает

$$\hat{R}uC = \psi R \quad (13.12)$$

Умножая обе части равенства (13.12) справа на C^{-1} , т. е. на матрицу, обратную C , находим

$$\hat{R}u = \psi RC^{-1} \quad (13.13)$$

Если умножить обе части равенства (13.13) слева на $(R^{\Gamma})^*$, комплексно-сопряженную матрицу некоторого неприводимого представления, просуммировать результат по всем R , а затем снова провести суммирование по диагональным элементам взятой матрицы, то получим

$$\sum_{\mu} \sum_R (R_{\mu\mu}^{\Gamma})^* \hat{R}u = \sum_{\mu} \sum_R (R_{\mu\mu}^{\Gamma})^* \psi R_{\mu\mu} C^{-1} \quad (13.14)$$

или

$$\sum_R \chi^*(R)_{\Gamma} \hat{R}u = g \psi C^{-1} \quad (13.15)$$

При выводе последнего соотношения мы воспользовались тем обстоятельством, что величины $R_{\mu\mu}$ являются постоянными (а следовательно, коммутируют с ψ), а также определением характера и соотношением (13.18). Полученное соотношение (13.15) указывает, что действие оператора $\sum_R \chi^*(R)_{\Gamma} \hat{R}$ на базисный набор $\mathbf{u}$ приводит к линейной комбинации симметризованных волновых функций. Если вернуться к индивидуальным базисным функциям u_{μ} и молекулярным орбиталям ψ_i , то соотношение (13.15) можно записать в виде

$$\sum_R \chi^*(R)_{\Gamma} \hat{R} u_{\mu} = g \sum_i c_i^{\Gamma} \psi_i^{\Gamma} \quad (13.16)$$

Этот оператор называется *проекционным оператором* и обозначается символом

$$\hat{p}^{\Gamma} = \sum_R \chi^*(R)_{\Gamma} \hat{R} \quad (13.17)$$

Используя определение проекционного оператора, соотношение (13.16) можно переписать в форме

$$\hat{p}^{\Gamma} u_{\mu} = g \sum_i c_i^{\Gamma} \psi_i^{\Gamma} \equiv \lambda^{\Gamma} \quad (13.18)$$

Заметим, что функция λ^{Γ} , определяемая указанным выше способом, не является нормированной. Ее можно нормировать, применяя те или иные приближения.

13.6. Симметризованные линейные комбинации базисных функций

Применение формулы (13.18) позволяет упростить построение линейных комбинаций базисных функций в тех случаях, когда изучаемая система обладает некоторой симметрией. В качестве примера рассмотрим снова π -электронную систему бутадиена. Молекула бутадиена имеет точечную группу симметрии C_{2h} ; однако мы воспользуемся лишь ее подгруппой C_2 , которая включает операции, обменивающие местами базисные функции. (Вместо этого можно точно так же воспользоваться подгруппой C_i , но нельзя использовать подгруппу C_s , поскольку она не обменивает местами базисные функции.) В табл. 13.2 указаны ха-

Таблица 13.2. Характеры точечной группы C_2

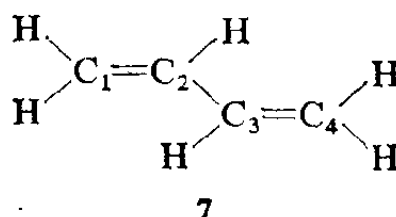
C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

рактеры точечной группы C_2 . Кроме того, нужно еще знать результаты действия на базисные функции операций группы C_2 . Эти результаты указаны в табл. 13.3, где использована такая

Таблица 13.3. Результаты действия на базисные π -функции бутадиена операций симметрии точечной группы C_2

Базисные функции	E	C_2
u_1	u_1	u_4
u_2	u_2	u_3
u_3	u_3	u_2
u_4	u_4	u_1

нумерация центров базисных функций, которая соответствует структуре 7. Действуя на базисные функции поочередно проек-



ционным оператором представления A группы C_2 , получим

$$\hat{P}^A u_1 = 1 \times E u_1 + 1 \times C_2 u_1 = u_1 + u_4 \equiv \lambda_1^A \quad (13.19a)$$

$$\hat{P}^A u_2 = 1 \times E u_2 + 1 \times C_2 u_2 = u_2 + u_3 \equiv \lambda_2^A \quad (13.19б)$$

$$\hat{P}^A u_3 = 1 \times E u_3 + 1 \times C_2 u_3 = u_3 + u_2 \equiv \lambda_2^A \quad (13.19в)$$

$$\hat{P}^A u_4 = 1 \times E u_4 + 1 \times C_2 u_4 = u_4 + u_1 \equiv \lambda_1^A \quad (13.19г)$$

а действие проекционного оператора представления B группы C_2 дает

$$\hat{P}^B u_1 = 1 \times E u_1 + (-1) \times C_2 u_1 = u_1 - u_4 \equiv \lambda_1^B \quad (13.20a)$$

$$\hat{P}^B u_2 = 1 \times E u_2 + (-1) \times C_2 u_2 = u_2 - u_3 \equiv \lambda_2^B \quad (13.20б)$$

$$\hat{P}^B u_3 = 1 \times E u_3 + (-1) \times C_2 u_3 = u_3 - u_2 \equiv -\lambda_2^B \quad (13.20в)$$

$$\hat{P}^B u_4 = 1 \times E u_4 + (-1) \times C_2 u_4 = u_4 - u_1 \equiv -\lambda_1^B \quad (13.20г)$$

Обратившись к рассмотрению волновых функций, определяемых выражениями (12.35), можно убедиться в том, что эти резуль-

таты являются линейными комбинациями молекулярных орбиталей. Нетрудно видеть, что

$$\lambda_1^A = 0,7435\psi_1 + 1,2030\psi_3 \quad (13.21a)$$

$$\lambda_2^A = 1,2030\psi_1 - 0,7435\psi_3 \quad (13.21б)$$

$$\lambda_1^B = 1,2030\psi_2 + 0,7435\psi_4 \quad (13.21в)$$

$$\lambda_2^B = 0,7435\psi_2 - 1,2030\psi_4 \quad (13.21г)$$

Для наших целей более интересен тот факт, что если λ_1^A и λ_2^A могут быть построены как линейные комбинации ψ_1 и ψ_3 , то ψ_1 и ψ_3 тоже могут быть построены как линейные комбинации λ_1^A и λ_2^A . То же самое относится к функциям представления B . Следовательно, можно записать

$$\psi_i^A = c_{i1}^A \lambda_1^A + c_{i2}^A \lambda_2^A, \quad \psi_i^B = c_{i1}^B \lambda_1^B + c_{i2}^B \lambda_2^B \quad (13.22a, 13.22б)$$

Нам уже известен вид функций λ_1^A , λ_2^A , λ_1^B и λ_2^B , поэтому в данном случае вариационная задача сводится к решению секулярных уравнений с детерминантом размерности 2×2 , а не с детерминантом размерности 4×4 . Секулярные уравнения с 2×2 -детерминантом решаются намного проще. (Для сравнения укажем, что при проведении расчетов на ЭВМ время, необходимое для диагонализации матрицы, приблизительно пропорционально квадрату ее размерности.)

Прежде чем перейти к построению детерминантов секулярных уравнений при помощи функций (13.22), проведем нормировку функций λ . Хотя в данном случае это не необходимо, обычно приходится ее выполнять. Если принять, что

$$\lambda_1^A = N(u_1 + u_4) \quad (13.23)$$

то в рамках приближения Хюккеля получим

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1^A | \lambda_1^A \rangle &= N^2 \langle u_1 + u_4 | u_1 + u_4 \rangle = \\ &= N^2 \{ \langle u_1 | u_1 \rangle + \langle u_4 | u_4 \rangle + 2 \langle u_1 | u_4 \rangle \} = 2N^2 \end{aligned} \quad (13.24)$$

Таким образом,

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (13.25)$$

Аналогично найдем, что для остальных функций λ нормировочный множитель тоже равен $1/\sqrt{2}$. Это позволяет записать

$$\lambda_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 + u_4), \quad \lambda_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_2 + u_3) \quad (13.26a, 13.26б)$$

$$\lambda_1^B = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 - u_4), \quad \lambda_2^B = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_2 - u_3) \quad (13.26в, 13.26г)$$

Детерминант секулярного уравнения, соответствующего функциям (13.22а), строится таким же способом, как любой другой секулярный детерминант. Он имеет вид

$$\begin{vmatrix} \langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_1^A \rangle - \epsilon_1^A & \langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A \langle \lambda_1^A | \lambda_2^A \rangle \\ \langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A \langle \lambda_1^A | \lambda_2^A \rangle & \langle \lambda_2^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A \end{vmatrix} = 0 \quad (13.27)$$

Соответствующая ему система линейных уравнений для определения коэффициентов ЛКАО записывается так:

$$c_{i1}^A (\langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_1^A \rangle - \epsilon_i^A) + c_{i2}^A (\langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A \langle \lambda_1^A | \lambda_2^A \rangle) = 0 \quad (13.28a)$$

$$c_{i1}^A (\langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A \langle \lambda_1^A | \lambda_2^A \rangle) + c_{i2}^A (\langle \lambda_2^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle - \epsilon_i^A) = 0 \quad (13.28б)$$

Интегралы, входящие в эти уравнения, с учетом вида нормированных функций λ [выражения (13.26)] и приближений метода Хюккеля равны

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_1^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_1 + u_4 | \hat{h} | u_1 + u_4 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle u_1 | \hat{h} | u_1 \rangle + \langle u_4 | \hat{h} | u_4 \rangle + 2 \langle u_1 | \hat{h} | u_4 \rangle) = \alpha \end{aligned} \quad (13.29a)$$

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_1 + u_4 | \hat{h} | u_2 + u_3 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle u_1 | \hat{h} | u_2 \rangle + \langle u_1 | \hat{h} | u_3 \rangle + \\ &\quad + \langle u_4 | \hat{h} | u_2 \rangle + \langle u_4 | \hat{h} | u_3 \rangle) = \beta \end{aligned} \quad (13.29б)$$

$$\begin{aligned} \langle \lambda_2^A | \hat{h} | \lambda_2^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_2 + u_3 | \hat{h} | u_2 + u_3 \rangle = \frac{1}{2} (\langle u_2 | \hat{h} | u_2 \rangle + \\ &\quad + \langle u_3 | \hat{h} | u_3 \rangle + 2 \langle u_2 | \hat{h} | u_3 \rangle) = \alpha + \beta \end{aligned} \quad (13.29в)$$

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1^A | \lambda_2^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_1 + u_4 | u_2 + u_3 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle u_1 | u_2 \rangle + \langle u_1 | u_3 \rangle + \langle u_4 | u_2 \rangle + \\ &\quad + \langle u_4 | u_3 \rangle) = 0 \end{aligned} \quad (13.29г)$$

(Интегралы, которые не вошли в окончательные результаты в каждом случае, исчезают вследствие использования приближений Хюккеля.) Секулярное уравнение принимает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_i^A & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon_i^A \end{vmatrix} = 0 \quad (13.30)$$

Соответствующая система линейных уравнений для определения коэффициентов ЛКАО имеет вид

$$c_{i1}^A (\alpha - \varepsilon_i^A) + c_{i2}^A \beta = 0 \quad (13.31a)$$

$$c_{i1}^A \beta + c_{i2}^A (\alpha + \beta - \varepsilon_i^A) = 0 \quad (13.31b)$$

Деление всех матричных элементов на β и введение новой переменной $x_i = (\alpha - \varepsilon_i^A)/\beta$ позволяют придать уравнению (13.30) вид

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 \\ 1 & x_i + 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (13.32)$$

а системе уравнений (13.31) — вид

$$c_{i1}^A x_i + c_{i2}^A = 0, \quad c_{i1}^A + c_{i2}^A (x_i + 1) = 0 \quad (13.33a, 13.33b)$$

Раскрывая детерминант в уравнении (13.32), находим

$$x_i^2 + x_i - 1 = 0 \quad (13.34)$$

Корни этого уравнения имеют значения

$$x_1 = -1,618, \quad x_2 = 0,618 \quad (13.35a, 13.35b)$$

Эти значения совпадают с первым и третьим корнями уравнения четвертой степени (12.24). Подстановка первого из них в уравнения (13.33) дает

$$c_{i2}^A = 1,618 c_{i1}^A \quad (13.36)$$

Используя условие нормировки, находим, что

$$c_{i1}^A = 0,5258, \quad c_{i2}^A = 0,8506 \quad (13.37a, 13.37b)$$

$$\text{и} \quad \psi_1^A = 0,3718 (u_1 + u_4) + 0,6015 (u_2 + u_3) \quad (13.38)$$

а это совпадает с выражением (12.35a). Подставляя второй корень в уравнения (13.33), получаем

$$\psi_2^A = 0,6015 (u_1 + u_4) - 0,3718 (u_2 + u_3) \quad (13.39)$$

что совпадает с выражением (12.35b).

Точно таким же образом можно найти функции представления B , имеющие общий вид, указанный выражением (13.22б). После вычисления интегралов по симметризованным функциям (λ) получаем [аналогично уравнению (13.30)]

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i^B & B \\ \beta & \alpha - \beta - \epsilon_i^B \end{vmatrix} = 0 \quad (13.40)$$

Переход к переменной x_i дает

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 \\ 1 & x_i - 1 \end{vmatrix} = 0 \text{ или } x_i^2 - x_i - 1 = 0 \quad (13.41, 13.42)$$

Корни этого уравнения имеют значения

$$x_1 = -0,618, \quad x_2 = 1,618 \quad (13.43a, 13.43b)$$

которые совпадают с двумя остальными корнями уравнения (12.24). После поочередной подстановки этих корней в соответствующие линейные уравнения для определения коэффициентов ЛКАО получаются такие волновые функции:

$$\psi_1^B = 0,6015(u_1 - u_4) + 0,3718(u_2 - u_3) \quad (13.44a)$$

$$\psi_2^B = 0,3718(u_1 - u_4) - 0,6015(u_2 - u_3) \quad (13.44b)$$

Они совпадают с найденными ранее функциями (12.35б) и (12.35г).

13.7. Локальная симметрия, перестановочная симметрия и корреляционные диаграммы

В предыдущем разделе мы получили симметризованные волновые функции для π -электронной системы бутадиена, используя свойства подгруппы полной точечной группы симметрии. Это совершенно оправданный способ получения подобной информации, однако часто бывает важно, по какой-либо из разнообразных причин, классифицировать симметризованные функции по представлениям полной группы, а не просто ее подгруппы. Один из очевидных способов выполнить это заключается в использовании проекционных операторов полной группы, следуя такой же процедуре, которая была использована выше применительно к подгруппе. Если проделать это с базисными функциями π -электронной системы бутадиена, то придется спроектировать функции, обозначенные выше как λ_1^A и λ_2^A , при помощи проекционного оператора A_u группы C_{2h} и функции λ_1^B и λ_2^B при помощи проекционного оператора B_g . Проекционные операторы A_u и B_g , действуя на любые базис-

ные функции, дадут нулевые результаты. Следовательно, функции (13.38) и (13.39) должны обозначаться как функции неприводимого представления A_u , а функции (13.44а) и (13.44б) — как функции неприводимого представления B_g .

Чем сложнее группа, тем труднее применять проекционный оператор для каждого неприводимого представления к каждой неэквивалентной базисной функции. В более простом способе полной классификации симметризованных функций по неприводимым представлениям полной группы используются понятия *локальная симметрия* и *перестановочная симметрия*, а также *корреляционные диаграммы*, связывающие эти типы симметрии с полной группой симметрии.

В предыдущем разделе для симметризации функций мы воспользовались подгруппой C_2 точечной группы C_{2h} . Эта подгруппа является простейшей подгруппой группы C_{2h} , которая обменивает местами эквивалентные базисные функции π -электронной системы бутадиена. Можно сказать, что группа C_2 является *группой перестановочной симметрии* для этих функций. Заметим, что порядок группы перестановочной симметрии равен числу обмениваемых местами эквивалентных функций. *Группа локальной симметрии* определяется элементами симметрии, проходящими через рассматриваемую точку. Для π -электронной системы бутадиена тождественное преобразование и плоскость симметрии проходят через каждый атом. Таким образом, каждый атом имеет локальную симметрию C_s . Полная группа является произведением группы локальной симметрии и группы перестановочной симметрии. В других молекулах могут существовать различные положения, имеющие неодинаковые локальные и перестановочные симметрии. В зависимости от обстоятельств каждая из этих подгрупп может быть настолько мала, как группа C_1 , или настолько велика, как полная точечная группа симметрии молекулы. В любом случае каждая из них должна быть подгруппой полной группы (или совпадать с ней), а произведение каждой группы локальной симметрии и соответствующей перестановочной группы должно давать полную группу. Нередко перестановочную группу не удается выбрать однозначно, как это имеет место в случае бутадиена, где перестановка базисных функций может осуществляться операциями группы C_2 либо C_i .

Отображение групп на подгруппы позволяет построить корреляционные диаграммы, которые показывают, какие представления получаются в подгруппе из заданного представления полной группы, когда симметрия снижается до симметрии соответствующей подгруппы. И наоборот, корреляционные диаграммы показывают, какие представления полной группы могут быть построены из заданных представлений подгруппы, если ее сим-

метрия повышается до симметрии полной группы. (Для получения этой информации используется *теорема взаимности Фробениуса*.)

Чтобы проиллюстрировать построение корреляционной диаграммы, рассмотрим корреляции, связывающие группы C_s и C_2 с группой C_{2h} . В табл. 13.4 указаны характеры и отображения

Таблица 13.4. Группы локальной симметрии (C_s) и перестановочной симметрии (C_2) бутадиена и их отображение на его полную группу симметрии (C_{2h})

$G_s = C_s$	E	σ	$G_l = C_2$	E	C_2
A'	1	1	A	1	1
A''	1	-1	B	1	-1

$G_s = C_s$	E	σ		
$G_l = C_2$	E	C_2		
$G = C_{2h}$	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

этих подгрупп на группу C_{2h} . Рассматривая отображение группы локальной симметрии C_s на полную группу C_{2h} , можно видеть, что операция тождественного преобразования группы C_s отображается на операцию тождественного преобразования группы C_{2h} и имеет характеры $+1$ во всех представлениях группы C_{2h} . В то же время элементы симметрии σ группы C_s отображаются на элементы симметрии σ_h группы C_{2h} . В данном случае характеры равны $+1$ для представлений A_g и B_u группы C_{2h} , но равны -1 для представлений A_u и B_g . Представление A' группы G_s имеет для операции отражения в плоскости симметрии характер $+1$, а представление A'' — характер -1 . Следовательно, представления A_g и B_u группы C_{2h} коррелируют с представлением A' группы C_s , а представления A_u и B_g — с представлением A'' . Аналогичные соображения показывают, что представления A_g и A_u группы C_{2h} коррелируют с представлением A группы C_2 , а представления B_g и B_u — с представлением B . Корреляционная диаграмма для этого случая показана на рис. 13.4.

Для пользования корреляционными диаграммами необходимо найти представления, по которым преобразуются базисные функции в группе локальной симметрии. В рассматриваемом примере мы учитываем только базисные p -функции на каж-

дом углеродном центре. Эти функции антисимметричны относительно отражения в плоскости симметрии молекулы, следовательно, они преобразуются по представлению A'' группы C_s . Обращаясь к рис. 13.4, мы видим, что представление A'' коррелирует с представлениями A_u и B_g группы C_{2h} . Это означает, что данные базисные функции могут приводить только к функциям, преобразующимся по представлениям A_u или B_g точечной группы C_{2h} . Далее, из корреляционной диаграммы видно, что функции представления A_u должны получаться из базисных

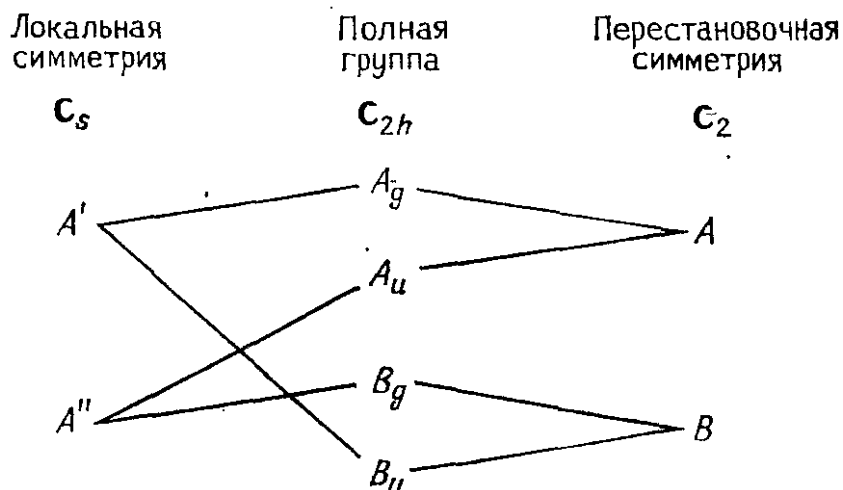


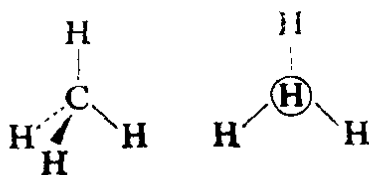
Рис. 13.4. Корреляционная диаграмма, связывающая подгруппы C_s и C_2 с группой C_{2h} .

функций при их комбинации, соответствующей представлению A перестановочной группы C_2 , а функции представления B_g — при комбинации базисных функций, соответствующей представлению B перестановочной группы симметрии. Если бы мы проводили систематическую процедуру, пользуясь с самого начала корреляционной диаграммой, то нам следовало бы теперь применить проекционные операторы группы C_2 , как это было сделано в разд. 13.6, чтобы получить правильные симметризованные функции, а затем соответствующие энергии и собственные функции.

Прежде чем мы перейдем к новым примерам, сделаем два замечания об использовании локальной симметрии и перестановочной симметрии. Во-первых, поскольку полная группа может быть построена как произведение группы локальной симметрии и группы перестановочной симметрии, эти две группы не могут иметь общих генераторов. Поэтому, если при определении соответствующих групп локальной симметрии и перестановочной симметрии известны генераторы одной из указанных подгрупп, это автоматически определяет другую подгруппу. Например, в случае бутадиена, обладающего точечной группой симметрии C_{2h} , имеются два генератора: C_2 и σ_h . Группа ло-

кальной симметрии в качестве своего генератора содержит плоскость симметрии, а перестановочная группа — элемент C_2 . Для большинства аксиальных точечных групп настолько же легко определить одну подгруппу, как и другую. По их генераторам просто проверяется правильность этого определения. Однако для кубических и икосаэдрических групп часто легче установить подгруппу локальной симметрии, чем перестановочную подгруппу. В этих случаях обращение к генераторам упрощает задачу.

В качестве еще одного примера рассмотрим молекулу метана (8), имеющую точечную группу симметрии T_d . Локальная



8

симметрия атомов водорода, очевидно, соответствует группе C_{3v} , как видно из второй проекции. Группа C_{3v} в качестве генераторов имеет элементы симметрии C_3 и σ . Обращаясь к табл. 13.1, можно видеть, что в числе генераторов группы T_d имеется также ось симметрии C_2 , не перпендикулярная оси C_3 . Этот генератор, а также генерируемые им операции определяют группу перестановочной симметрии. В данном случае операция C_3 , действуя на C_2 , приводит к появлению двух новых осей C_2 , перпендикулярных первой. В то же время плоскости симметрии σ_d , которые не содержат осей C_2 , приводят к появлению несобственных осей вращения S_4 . Подходящей группой перестановочной симметрии может быть группа D_2 либо S_4 . Группа S_4 , которая содержит только один генератор, обычно предпочтительнее, поскольку она приводит к результатам, поддающимся более легкой интерпретации.

Второе замечание относительно использования групп локальной симметрии и перестановочной симметрии, в сущности, является предостережением. При отображении групп локальной симметрии и перестановочной симметрии на полную точечную группу следует позаботиться о том, чтобы элементы симметрии были расположены в правильной последовательности. При отображении группы локальной симметрии часто возникают недоразумения, когда полная группа, как, например, группы D_{4h} или D_{6h} , включает больше одного класса осей второго порядка, перпендикулярных главной оси, а также более одного класса плоскостей симметрии, проходящих через главную ось.

Рассмотрим, например, молекулу бензола. Эта молекула имеет геометрию плоского шестиугольника с точечной группой симметрии D_{6h} . На рис. 13.5 показано по одному элементу симметрии для каждого класса симметрии правильного шести-

угольника. В молекуле бензола атомы углерода расположены в вершинах шестиугольника. Через них проходят оси C_2' , плоскость σ_v и плоскость σ_h . Локальной группой симметрии каждого атома углерода в молекуле бензола является группа C_{2v} . (Заметим, что плоскость σ_h группы D_{6h} становится плоскостью σ_v в группе локальной симметрии.) В качестве генераторов группы D_{6h} можно выбрать элементы C_6 , C_2 и σ . Элементы C_2 и σ являются генераторами группы C_{2v} , поэтому группа перестановочной симметрии в качестве единственного генератора имеет элемент симметрии C_6 и, следовательно, является группой C_6 .

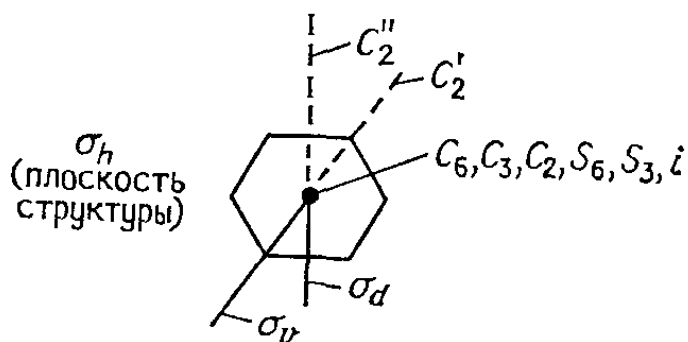


Рис. 13.5. Элемент симметрии каждого класса для структуры симметрии D_{6h} . Пару элементов C_2' и σ_v можно поменять местами с парой C_2'' и σ_d . Индивидуально элементы C_2' и C_2'' или σ_v и σ_d менять местами нельзя.

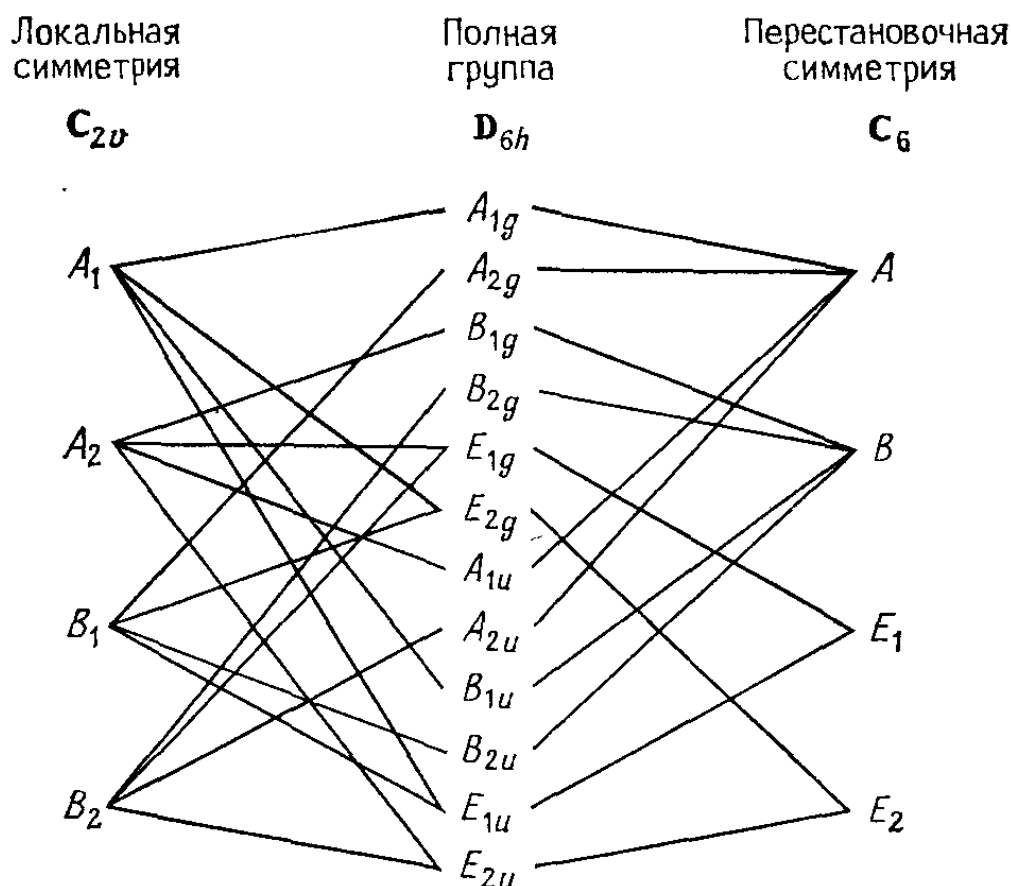


Рис. 13.6. Корреляционная диаграмма, связывающая подгруппы C_{2v} и C_6 с группой D_{6h} .

На рис. 13.6 показана корреляционная диаграмма для групп C_6 , C_{2v} и D_{6h} . В обозначениях представлений имеется некоторый произвол. Данная диаграмма получена в соответствии с выбо-

ром обозначений на рис. 13.5, а также при условии, что плоскость σ_h группы D_{6h} идентифицируется с плоскостью σ_v группы C_{2v} . Если поменять ориентации элементов C'_2 и σ_v с ориентациями элементов C''_2 и σ_d в группе D_{6h} , то это приведет к изменению корреляций (поменяются индексы у представлений B_1 и B_2 в группе D_{6h}); то же самое произойдет при идентификации плоскости σ_h группы D_{6h} с плоскостью σ'_v группы C_{2v} (поменяются местами индексы представлений B_1 и B_2 группы C_{2v} , а также их корреляции с представлениями группы D_{6h}). Несмотря на возможность изменения индексов представлений, симметризованные функции и любые выводы относительно рассматриваемой системы, основанные на свойствах ее симметрии, остаются неизменными, за исключением индексов представлений.

Последнее замечание касается представлений группы перестановочной симметрии. Действие операций группы перестановочной симметрии на произвольную функцию базисного набора приводит к функции, преобразующейся по *регулярному представлению* перестановочной группы. (Регулярным называется приводимое представление, в котором каждое неприводимое представление Γ содержится n_Γ раз, где n_Γ — размерность представления Γ .) Таким образом, заведомо известно, что каждый проекционный оператор из группы перестановочной симметрии, действуя на каждую неэквивалентную базисную функцию, образует из нее симметризованную функцию.

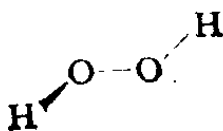
Литература

1. *Chestnut D. B.*, Finite Groups in Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1974.
2. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York, 2d ed., 1971.
3. *Фларри Р.* Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
4. *Hall L. H.*, Group Theory and Symmetry in Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
5. *Хохштрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968.
6. *Джаффе Г., Орчин М.* Симметрия в химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.
7. *Schonland D.*, Molecular Symmetry, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1965.

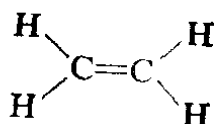
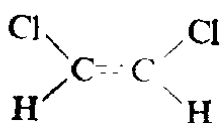
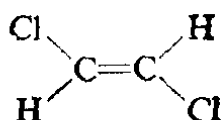
Задачи

13.1*. Найдите точечные группы симметрии следующих молекул (для этого можно воспользоваться объемными молекулярными моделями):

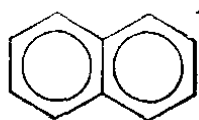
- а) Пероксид водорода (молекула имеет неплоскую структуру)



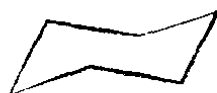
б) Этилен

в) *цис*-Дихлорэтиленг) *транс*-Дихлорэтилен

д) Нафталин



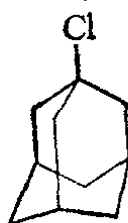
е) Циклогексани (в конформации кресла)



ж) Адамантан



з) 1-Хлорадамантан



13.2*. На основании соображений, связанных с учетом симметрии, покажите, что для любой плоской молекулы, имеющей π -электронную систему, все одноэлектронные интегралы между σ - и π -орбиталями (т. е. между σ - и π -электронными системами) равны нулю.

13.3*. Какие ограничения, обусловленные симметрией, налагаются на двухэлектронные интегралы между σ - и π -системами плоских молекул?

13.4. В молекуле триазина несколько высших заполненных и низших вакантных молекулярных орбиталей, включая несвязывающие (n) орбитали неподеленных электронных пар, имеют такое отнесение по симметрии;

a_2'' и e'' (заполненные π -орбитали), a_1' и e' (заполненные n -орбитали), e'' и a_2'' (вакантные π -орбитали). Какой из переходов типа $\pi^* \leftarrow n$ и $\pi^* \leftarrow \pi$ разрешен и какой запрещен условиями симметрии? Укажите поляризацию каждого разрешенного перехода.

13.5. Выполните приведение указанных ниже представлений в соответствующих точечных группах. С этой целью воспользуйтесь таблицей характеров из приложения 7.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	8	2	0
Γ_2	6	0	0
Γ_3	3	0	1
Γ_4	3	0	-1

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
Γ_1	12	0	0	0	0	0
Γ_2	8	2	0	0	0	0
Γ_3	4	1	0	-4	-1	0

13.6. Покажите при помощи надлежащих рисунков, что все двенадцать операций симметрии шахматной конформации этана (точечная группа D_{3d}) могут быть получены последовательным применением операций C_3 , C_2 и инверсии.

13.7. Постройте корреляционные диаграммы между группами C_s , C_i , C_2 , C_3 , S_6 , D_3 , C_{3v} и группой D_{3d} .

13.8. Найдите локальную симметрию и перестановочную симметрию для каждого неэквивалентного атома в каждой из молекул, указанных в задаче 13.1.

13.9. Предположим, что в каждой из молекул, указанных в задаче 13.1, на каждом атоме имеется набор базисных функций, которые при операциях симметрии преобразуются подобно локальным декартовым координатам данного атома. К каким неприводимым представлениям группы симметрии каждой молекулы будут относиться молекулярные функции, которые могут быть построены из таких базисных функций?

13.10. Постройте молекулярные функции, подобные указанным в задаче 13.9, для этилена. (Ориентацию базисных функций следует выбрать так, чтобы эквивалентные функции обменивались местами при операциях симметрии перестановочной группы.)

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ИЗ ТЕОРИИ ХЮККЕЛЯ

14.1. Бензол

Поскольку мы уже построили корреляционную диаграмму для бензола (см. рис. 13.6), воспользуемся ею для решения задачи о π -электронной системе бензола в рамках приближения Хюккеля. Базисные $p\pi$ -орбитали каждого атома углерода антисимметричны относительно операции σ_h точечной группы D_{6h} бензола или операции σ_v локальной группы симметрии C_{2v} . Они также антисимметричны относительно операции C_2 группы локальной симметрии, но симметричны относительно операции σ'_v группы локальной симметрии σ'_v (совпадающей с операцией σ_v полной группы D_{6h}). Следовательно, эти орбитали преобразуются по представлению B_2 группы C_{2v} . Из рис. 13.6 видно, что представление B_2 группы C_{2v} коррелирует с представлениями B_{2g} , E_{1g} , A_{2u} и E_{2u} группы D_{6h} . Последние представления и определяют типы симметрии молекулярных π -орбиталей бензола. Они в свою очередь коррелируют с представлениями B , E_1 , A и E_2 группы C_6 .

В табл. 14.1 указаны характеры группы C_6 , а также результаты действия операций группы C_6 на одну из базисных функций, u_1 . Отметим, что в группе C_6 , как и во всех других циклических группах, представления E могут быть разделены на два комплексных одномерных представления. Таким образом, циклическая группа C_n имеет n одномерных представлений. Эти комплексные представления всегда можно скомбинировать, получив двумерные действительные представления.

Симметризованные комбинации базисных функций можно получить, действуя на какую-либо базисную функцию проекционными операторами группы C_6 . Например, молекулярная орбиталь симметрии a_{2u} получается при действии проекционного оператора представления A группы C_6 :

$$\hat{P}^A u_1 = 1 \times u_1 + 1 \times u_2 + 1 \times u_3 + 1 \times u_4 + 1 \times u_5 + 1 \times u_6 \quad (14.1)$$

Нормировка в рамках приближений теории Хюккеля дает окончательный результат

$$\psi^{a_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + u_5 + u_6) \quad (14.2a)$$

Таблица 14.1. Характеры точечной группы $C_6^{a, b}$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
$E_1 \left\{ \right.$	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε
$(E_1^R$	2	1	-1	-2	-1	1)
$E_2 \left\{ \right.$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$
$(E_2^R$	2	-1	-1	2	-1	-1)
Ru_1	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	u_6

^a Представления, обозначенные символами E_1^R и E_2^R являются действительными формами двух представлений типа E , которые получаются суммированием двух одномерных комплексных форм. Вторую действительную форму, ортогональную данной, можно получить, вычитая одну комплексную форму из другой. ^b $\varepsilon = e^{2\pi i/6}$.

Аналогично находим

$$\psi^{b_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (u_1 - u_2 + u_3 - u_4 + u_5 - u_6) \quad (14.26)$$

$$\psi^{e_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2u_1 + u_2 - u_3 - 2u_4 - u_5 + u_6) \quad (14.2в)$$

$$\psi^{e_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2u_1 - u_2 - u_3 + 2u_4 - u_5 - u_6) \quad (14.2г)$$

(Здесь приведены действительные формы функций представления e .) В данном случае имеется только по одной функции каждого типа симметрии (каждая функция типа e вырождена и имеет две компоненты); следовательно, задачу удастся полностью решить на основе учета свойств симметрии. Энергии этих молекулярных орбиталей равны

$$\varepsilon^{a_{2u}} = \langle \psi^{a_{2u}} | \hat{h} | \psi^{a_{2u}} \rangle = \alpha + 2\beta \quad (14.3a)$$

$$\varepsilon^{b_{2g}} = \langle \psi^{b_{2g}} | \hat{h} | \psi^{b_{2g}} \rangle = \alpha - 2\beta \quad (14.3б)$$

$$\varepsilon^{e_{1g}} = \langle \psi^{e_{1g}} | \hat{h} | \psi^{e_{1g}} \rangle = \alpha + \beta \quad (14.3в)$$

$$\varepsilon^{e_{2u}} = \langle \psi^{e_{2u}} | \hat{h} | \psi^{e_{2u}} \rangle = \alpha - \beta \quad (14.3г)$$

Последовательность расположения орбитальных энергетических уровней такова: $\epsilon^{a_{2u}} < \epsilon^{e_{1g}} < \epsilon^{e_{2u}} < \epsilon^{b_{2g}}$. В π -системе бензола имеется шесть электронов. Орбитали, принадлежащие к одномерным представлениям, способны принимать на себя по два электрона, а орбитали двумерных представлений (дважды вырожденные) — по четыре. Нетрудно видеть, что π -электронная конфигурация основного состояния бензола имеет вид $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$. Энергия основного состояния π -электронной системы бензола в хюккелевском приближении равна

$$E_0 = 2\epsilon^{a_{2u}} + 4\epsilon^{e_{1g}} = 6\alpha + 8\beta \quad (14.4)$$

Энергия первой возбужденной конфигурации в том же приближении равна

$$E_1 = 2\epsilon^{a_{2u}} + 3\epsilon^{e_{1g}} + \epsilon^{e_{2u}} = 6\alpha + 6\beta \quad (14.5)$$

Предсказываемая теорией Хюккеля энергия первого электронного перехода бензола равна разности этих энергий или, проще, разности энергий $\epsilon^{e_{1g}}$ и $\epsilon^{e_{2u}}$:

$$\Delta E_1 = \epsilon^{e_{2u}} - \epsilon^{e_{1g}} = -2\beta \quad (14.6)$$

В действительности, однако, с первым возбужденным состоянием бензола дело обстоит сложнее. В этом состоянии имеются две частично заполненные вырожденные орбитали. Это приводит не к одному, а к нескольким состояниям, возникающим из одной и той же конфигурации, подобно тому, как уже наблюдалось для многоэлектронных атомов с частично заполненными вырожденными уровнями. В данном случае представления для состояний, возникающих из конфигурации $(e_{1g})^3(e_{2u})$, можно найти, определяя прямое произведение представлений E_{1g} и E_{2u} [т. е. используя дырочный формализм для субсостояния $(e_{1g})^3$]. Это произведение можно получить последовательным попарным перемножением соответствующих характеров с последующим приведением результатов подобно тому, как было сделано в разд. 7.4. Однако существуют правила (основанные на теоретико-групповой номенклатуре) для перемножения представлений точечных групп. Эти правила сведены в табл. 14.2. Пользуясь ими, находим

$$E_{1g} \times E_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} \quad (14.7)$$

Таким образом, из конфигурации $(e_{1g})^3(e_{2u})$ бензола возникают три состояния. С каждым из них может быть связана либо синглетная, либо триплетная спиновая функция, так что всего получается шесть разных состояний. Все эти состояния в теории Хюккеля вырождены (имеют одинаковую энергию), поскольку она не учитывает межэлектронного отталкивания. Од-

Таблица 14.2. Правила умножения для неприводимых представлений

Общие правила:

$$A \times A = A, B \times B = A, A \times B = B, A \times E = E, B \times E = E, A \times T = T, B \times T = T; \\ g \times g = g, u \times u = g, u \times g = u; ' \times ' = ', | \times " = ', ' \times " = "; A \times E_1 = E_1, A \times E_2 = E_2, \\ B \times E_1 = E_2; B \times E_2 = E_1$$

Правила для индексов представлений A или B:

$$1 \times 1 = 1, 2 \times 2 = 1, 1 \times 2 = 2, \text{ кроме групп } D_2 \text{ и } D_{2h}, \text{ где } 1 \times 2 = 3, 2 \times 3 = 1, \\ 1 \times 3 = 2$$

Правила для дважды вырожденных представлений:

Для групп $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, O, O_h, T, T_d, T_h$

$$E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2 \\ E_1 \times E_2 = B_1 + B_2 + E_1$$

Для групп $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, S_4: E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

Для перечисленных выше групп, в которых представления A, B или E не имеют индексов; $A_1 = A_2 = A$ и т.д.

Правила для трижды вырожденных представлений:

Для групп $T_d, O, O_h: E \times T_1 = E \times T_2 = T_1 + T_2$

$$T_1 \times T_1 = T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

$$T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

Для групп T, T_h : не обращать внимания на индексы 1 и 2 представлений A и T.

Правила для линейных молекул ($C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$):

$$\Sigma^+ \times \Sigma^+ = \Sigma^- \times \Sigma^- = \Sigma^+; \Sigma^+ \times \Sigma^- = \Sigma^-$$

$$\Sigma^+ \times \Pi = \Sigma^- \times \Pi = \Pi; \Sigma^+ \times \Delta = \Sigma^- \times \Delta = \Delta \text{ и т.д.}$$

$$\Pi \times \Pi = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$$

$$\Delta \times \Delta = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma$$

$$\Pi \times \Delta = \Pi + \Phi$$

или в общем случае $\Gamma^{\lambda} \times \Gamma^{\lambda'} = \Gamma^{|\lambda - \lambda'|} + \Gamma^{(\lambda + \lambda')}$

Из книги: Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.

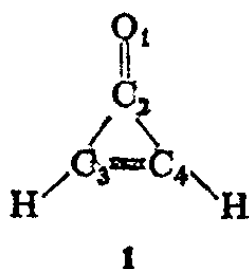
нако в действительности все они наблюдаются в спектре бензола. Три синглетных перехода обнаружены при частотах $3,81 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (B_{2u}), $4,91 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (B_{1u}) и $5,59 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (E_{1u}).

Определяемые симметрией правила отбора для спектральных переходов в случае конечных точечных групп устанавливаются так же, как это было показано для групп вращения (см. гл. 3). Произведение представлений исходного и конечного состояний должно содержать в своем разложении представление какой-либо компоненты дипольного оператора. В случае бензола компонента дипольного момента μ_z преобразуется по

представлению A_{2u} , а компоненты μ_x и μ_y преобразуются вместе по представлению E_{1u} . Бензол имеет основное состояние с конфигурацией замкнутой оболочки симметрии A_{1g} . Переходы, разрешенные по симметрии, могут происходить только в возбужденные состояния симметрии A_{2u} или E_{1u} . Для объяснения экспериментального факта наблюдения возбужденных состояний B_{1u} и B_{2u} в спектре бензола требуется предположить, что соответствующие электронные переходы сопровождаются колебательными возбуждениями (см. разд. 16.10), и, следовательно, полная (электронно-колебательная) симметрия возбужденного состояния принадлежит типу A_{2u} либо E_{1u} .

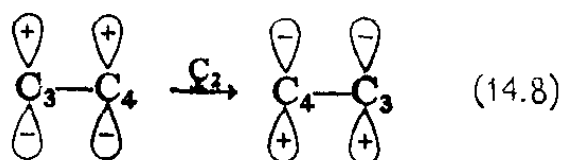
14.2. Циклопропенон

В качестве второго примера рассмотрим π -электронную систему циклопропенона (1). В эту π -систему вносят вклады ато-



мы двух разных типов: углерода и кислорода; кроме того, для атомов углерода имеются два разных типа локальной симметрии. Точечная группа симметрии молекулы циклопропенона — C_{2v} . Оба генератора группы C_{2v} проходят через атом кислорода и атом углерода 2; следовательно, локальная симметрия этих атомов совпадает с полной точечной симметрией молекулы. На каждом из этих атомов $p\pi$ -орбиталь преобразуется по представлению B_2 , если молекулярную плоскость выбрать в качестве элемента σ_v . Через атомы углерода 3 и 4 проходит только одна плоскость симметрии, поэтому они имеют локальную симметрию C_s . Их перестановочная симметрия соответствует группе C_2 . Корреляционная диаграмма, связывающая группы C_s и C_2 с группой C_{2v} , показана на рис. 14.1. Базисные $p\pi$ -орбитали преобразуются по представлению A'' группы C_s ; следовательно, симметризованные функции, включающие базисные орбитали атомов 3 и 4, могут преобразовываться по представлениям A_2 или B_2 группы C_{2v} , и они должны получаться из комбинаций, преобразующихся соответственно по представлениям A и B группы перестановочной симметрии C_2 . В этом случае ось C_2 лежит в той же плоскости, что и атомы углерода, на которых центрированы обсуждаемые базисные функции, так что опера-

ция C_2 переводит базисную функцию u_3 в $-u_4$ и наоборот.



Комбинация базисных функций u_3 и u_4 , преобразуемая по представлению A_2 , возникает в результате действия проекционного

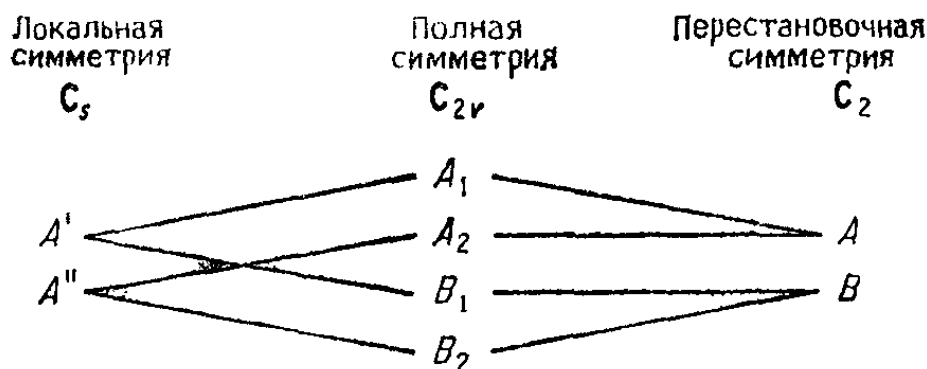


Рис. 14.1. Корреляция подгрупп C_s и C_2 с точечной группой C_{2v} . Молекулярная плоскость совпадает с плоскостью симметрии подгруппы C_s и с плоскостью σ_v группы C_{2v} .

оператора представления A группы C_2 :

$$\lambda^{A_2} = \hat{P}^A u_3 = 1 \times u_3 + 1 \times (-u_4) = u_3 - u_4 \quad (14.9)$$

и после нормировки, в рамках приближения Хюккеля, приобретает вид

$$\lambda^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_3 - u_4) \quad (14.10a)$$

Аналогично находим

$$\lambda^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_3 + u_4) \quad (14.10b)$$

Всего к представлению B_2 принадлежат три функции: $p\pi$ -орбитали на атомах O_1 и C_2 , а также функция λ^{B_2} , определяемая выражением (14.10б). Из них можно построить три молекулярные орбитали симметрии B_2 , имеющие общий вид

$$\psi_i^{B_2} = c_{i1}^{B_2} u_1 + c_{i2}^{B_2} u_2 + c_{i3}^{B_2} \lambda^{B_2} \quad (14.11)$$

Соответствующее секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \langle u_1 | \hat{h} | u_1 \rangle - \varepsilon_i & \langle u_1 | \hat{h} | u_2 \rangle - \varepsilon_i S_{12} & \langle u_1 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle - \varepsilon_i S_{1\lambda} \\ \langle u_1 | \hat{h} | u_2 \rangle - \varepsilon_i S_{12} & \langle u_2 | \hat{h} | u_2 \rangle - \varepsilon_i & \langle u_2 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle - \varepsilon_i S_{2\lambda} \\ \langle u_1 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle - \varepsilon_i S_{1\lambda} & \langle u_2 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle - \varepsilon_i S_{2\lambda} & \langle \lambda^{B_2} | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (14.12)$$

Вычисление входящих в него интегралов, в рамках приближения Хюккеля, приводит к следующим результатам:

$$\langle u_1 | \hat{h} | u_1 \rangle = \alpha_0 \quad (14.13a)$$

$$\langle u_1 | \hat{h} | u_2 \rangle = \beta_{CO} \quad (14.13б)$$

$$\langle u_1 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle u_1 | \hat{h} | u_3 + u_4 \rangle = 0 \quad (14.13в)$$

$$\langle u_2 | \hat{h} | u_2 \rangle = \alpha \quad (14.13г)$$

$$\langle u_2 | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle u_2 | \hat{h} | u_3 + u_4 \rangle = \sqrt{2} \beta \quad (14.13д)$$

$$\langle \lambda^{B_2} | \hat{h} | \lambda^{B_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle u_3 + u_4 | \hat{h} | u_3 + u_4 \rangle = \alpha + \beta \quad (14.13е)$$

$$S_{12} = S_{1\lambda} = S_{2\lambda} = 0 \quad (14.13ж)$$

Их подстановка в секулярное уравнение дает

$$\begin{vmatrix} \alpha_0 - \varepsilon_i & \beta_{CO} & 0 \\ \beta_{CO} & \alpha - \varepsilon_i & \sqrt{2} \beta \\ 0 & \sqrt{2} \beta & \alpha + \beta - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (14.14)$$

Если положить оба параметра h_0 и k_{CO} равными 1, как это было сделано выше в случае акролеина, то получим

$$\begin{vmatrix} \alpha + \beta - \varepsilon_i & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_i & \sqrt{2} \beta \\ 0 & \sqrt{2} \beta & \alpha + \beta - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (14.15)$$

Разделим все элементы этого детерминанта на β и введем новую переменную $x_i = (\alpha - \varepsilon_i) / \beta$; тогда

$$\begin{vmatrix} x_i + 1 & 1 & 0 \\ 1 & x_i & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x_i + 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (14.16)$$

Раскрывая детерминант, находим

$$x(x+1)^2 - 3(x+1) = 0 \quad (14.17a)$$

или

$$(x+1)(x^2 + x - 3) = 0 \quad (14.17б)$$

Один из корней этого уравнения очевиден:

$$x_2 = -1 \quad (14.18a)$$

Два остальных являются корнями квадратного уравнения, левая часть которого совпадает со вторым сомножителем в скобках из левой части уравнения (14.17б), и равны

$$x_1 = -2,303, \quad x_3 = 1,303 \quad (14.18б, 14.18в)$$

Энергетические уровни симметрии b_2 таковы:

$$\epsilon_1^{b_2} = \alpha + 2,303\beta \quad (14.19а)$$

$$\epsilon_2^{b_2} = \alpha + \beta \quad (14.19б)$$

$$\epsilon_3^{b_2} = \alpha - 1,303\beta \quad (14.19в)$$

По представлению A_2 преобразуется только одна функция, что позволяет сразу же найти энергию орбитали a_2 :

$$\epsilon^{a_2} = \frac{1}{2} \langle \lambda^{A_2} | \hat{h} | \lambda^{A_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle u_3 - u_4 | \hat{h} | u_3 - u_4 \rangle = \alpha - \beta \quad (14.20)$$

Этот энергетический уровень располагается между уровнями $\epsilon_2^{b_2}$ и $\epsilon_3^{b_2}$. В π -системе циклопропенона имеются четыре электрона. Следовательно, первые два уровня симметрии b_2 оказываются дважды занятыми, а полная энергия основного состояния равна

$$E_0 = 2\epsilon_1^{b_2} + 2\epsilon_2^{b_2} = 4\alpha + 6,606\beta \quad (14.21)$$

Первое возбужденное состояние возникает в результате перехода одного электрона на орбиталь a_2 и имеет энергию

$$E_1 = 2\epsilon_1^{b_2} + \epsilon_2^{b_2} + \epsilon^{a_2} = 4\alpha + 4,606\beta \quad (14.22)$$

Энергия перехода предсказывается равной -2β .

Коэффициенты в полных молекулярных орбиталях можно найти при помощи системы линейных уравнений, соответствующих секулярному уравнению (14.16). Опуская верхние индексы представлений, можно записать

$$c_{i1}(x_i + 1) + c_{i2} = 0 \quad (14.23а)$$

$$c_{i1} + c_{i2}x_i + \sqrt{2}c_{i3} = 0 \quad (14.23б)$$

$$\sqrt{2}c_{i2} + c_{i3}(x_i + 1) = 0 \quad (14.23в)$$

Подставляя в эту систему уравнений минимальный корень $x = -2,303$, находим

$$-1,303c_{i1} + c_{i2} = 0 \quad (14.24а)$$

$$c_{i1} - 2,303c_{i2} + \sqrt{2}c_{i3} = 0 \quad (14.24б)$$

$$\sqrt{2}c_{i2} - 1,303c_{i3} = 0 \quad (14.24в)$$

Первое из этих уравнений дает

$$c_{12} = 1,303c_{11} \quad (14.25)$$

Подставляя этот результат в уравнение (14.24б), получаем

$$c_{11} - 3,000c_{11} + \sqrt{2}c_{13} = 0 \quad (14.26a)$$

откуда

$$c_{13} = \sqrt{2}c_{11} \quad (14.26б)$$

Условие нормировки в рамках приближения Хюккеля записывается как

$$\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 = 1 \quad (14.27)$$

При помощи равенств (14.25) и (14.26) находим

$$c_{11}^2 + (1,303c_{11})^2 + (\sqrt{2}c_{11})^2 = 1$$

$$4,698c_{11}^2 = 1$$

$$c_{11} = 0,4614$$

$$c_{12} = 0,6012$$

$$c_{13} = 0,6525 \quad (14.28)$$

Подстановка этих значений коэффициентов, а также определения функции λ^{B_2} [см. формулу (14.10б)] в выражение (14.11) дает

$$\psi_1^{b_2} = 0,4614u_1 + 0,6012u_2 + 0,4614(u_3 + u_4) \quad (14.29a)$$

Аналогично можно получить

$$\psi_2^{b_2} = 0,8165u_1 - 0,4082(u_3 + u_4) \quad (14.29б)$$

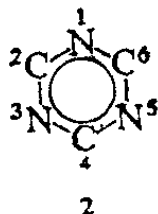
$$\psi_3^{b_2} = 0,3470u_1 - 0,7991u_2 + 0,3470(u_3 + u_4) \quad (14.29в)$$

Молекулярная орбиталь a_2 , очевидно, имеет форму

$$\psi^{a_2} = 0,7071(u_3 - u_4) \quad (14.29г)$$

14.3. Триазин

В качестве третьего примера применения теории Хюккеля рассмотрим молекулу *симм*-триазина (2). Эта молекула имеет



точечную симметрию D_{3h} . Все атомы азота, как и все атомы углерода, эквивалентны. Локальная симметрия всех атомов

азота такая же, как и у атомов углерода: C_{2v} . Перестановочная симметрия каждого атома определяется группой C_3 . Корреляционная диаграмма для этого случая показана на рис. 14.2. Базисные p -орбитали и в этом случае преобразуются по представлению B_2 группы C_{2v} . Следовательно, как базисный набор

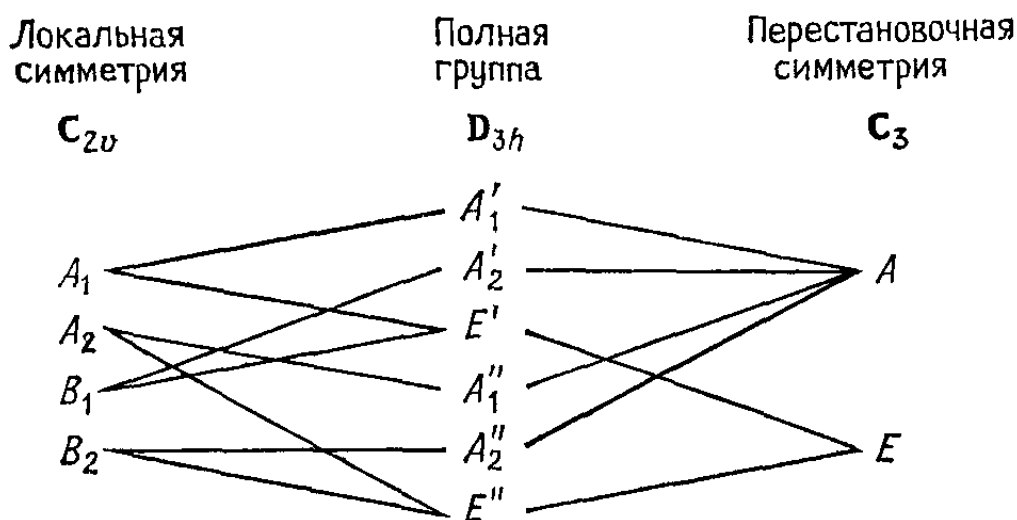


Рис. 14.2. Корреляция подгрупп C_{2v} и C_3 с точечной группой D_{3h} . Плоскость симметрии σ_v группы C_{2v} совпадает с плоскостью симметрии σ_h группы D_{3h} .

атомов углерода, так и базисный набор атомов азота приводят к функциям, преобразующимся по представлениям A'_2 и E'' ,

Таблица 14.3. Характеры группы C_3 и результаты действия операций этой группы на базисные функции u_1 и u_4 молекулы симм-триазина^{а, б}

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
$E \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	1	ε	ε^*
$(E$	1	ε^*	ε
$(E$	2	-1	-1)
Ru_1	u_1	u_3	u_5
Ru_4	u_4	u_6	u_2

^а Действительная форма представления E (указанная в скобках) является суммой отдельных комплексных одномерных представлений.
^б $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$.

которые возникают соответственно из комбинаций симметрии A и E группы C_3 .

При построении симметризованных функций для симм-триазина возникает, однако, одно дополнительное ограничение. Когда два разных набора атомов имеют одинаковую локальную симметрию, проекционные операторы из перестановочной группы должны действовать на базисные функции из двух наборов, которые находятся на одних и тех же элементах симметрии. Так, если мы выберем базисную функцию u_1 из азотного базиса, то следует выбрать функцию u_4 из углеродного базиса. (В рассмотренных выше примерах с бутадиеном и циклопропеном симметрия достаточно низкая, чтобы это правило выполнялось автоматически.) Характеры группы C_3 , а также результаты действия операций симметрии группы C_3 на функции u_1 и u_4

атомов углерода, так и базисный набор атомов азота приводят к функциям, преобразующимся по представлениям A'_2 и E'' , которые возникают соответственно из комбинаций симметрии A и E группы C_3 .

показаны в табл. 14.3. Результирующие нормированные симметризованные функции для *симм*-триазина имеют вид

$$\lambda_1^{A''} = \frac{1}{\sqrt{3}} (u_1 + u_3 + u_5) \quad (14.30a)$$

$$\lambda_2^{A''} = \frac{1}{\sqrt{3}} (u_4 + u_6 + u_2) \quad (14.30б)$$

$$\lambda_1^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_1 - u_3 - u_5) \quad (14.30в)$$

$$\lambda_2^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_4 - u_6 - u_2) \quad (14.30г)$$

Возникающие из них молекулярные орбитали описываются выражениями

$$\psi_i^{a''} = c_{i1}^{a''} \lambda_1^{A''} + c_{i2}^{a''} \lambda_2^{A''} \quad (14.31a)$$

$$\psi_i^{e''} = c_{i1}^{e''} \lambda_1^{E''} + c_{i2}^{e''} \lambda_2^{E''} \quad (14.31б)$$

Для нахождения конкретного вида этих молекулярных орбиталей требуется решить секулярные уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{NN}^{a''} - \epsilon_i & H_{NC}^{a''} \\ H_{NC}^{a''} & H_{CC}^{a''} - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (14.32)$$

$$\begin{vmatrix} H_{NN}^{e''} - \epsilon_i & H_{NC}^{e''} \\ H_{NC}^{e''} & H_{CC}^{e''} - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (14.33)$$

Матричные элементы входящих в них детерминантов равны

$$H_{NN}^{a''} = \langle \lambda_N^{A''} | \hat{h} | \lambda_N^{A''} \rangle = \frac{1}{3} \langle u_1 + u_3 + u_5 | \hat{h} | u_1 + u_3 + u_5 \rangle = \alpha_N \quad (14.34a)$$

$$H_{NC}^{a''} = \langle \lambda_N^{A''} | \hat{h} | \lambda_C^{A''} \rangle = \frac{1}{3} \langle u_1 + u_3 + u_5 | \hat{h} | u_4 + u_6 + u_2 \rangle = 2\beta_{CN} \quad (14.34б)$$

$$H_{CC}^{a''} = \langle \lambda_C^{A''} | \hat{h} | \lambda_C^{A''} \rangle = \frac{1}{3} \langle u_4 + u_6 + u_2 | \hat{h} | u_4 + u_6 + u_2 \rangle = \alpha \quad (14.34в)$$

$$H_{NN}^{e''} = \langle \lambda_N^{E''} | \hat{h} | \lambda_N^{E''} \rangle = \frac{1}{6} \langle 2u_1 - u_3 - u_5 | \hat{h} | 2u_1 - u_3 - u_5 \rangle = \alpha_N \quad (14.35a)$$

$$H_{NC}^{E''} = \langle \lambda_N^{E''} | \hat{h} | \lambda_C^{E''} \rangle = \frac{1}{6} \langle 2u_1 - u_3 - u_5 | \hat{h} | 2u_4 - u_6 - u_2 \rangle = -\beta_{CN} \quad (14.356)$$

$$H_{CC}^{E''} = \langle \lambda_C^{E''} | \hat{h} | \lambda_C^{E''} \rangle = \frac{1}{6} \langle 2u_4 - u_6 - u_2 | \hat{h} | 2u_4 - u_6 - u_2 \rangle = \alpha \quad (14.35b)$$

Хюккелевские параметры для атомов азота имеют значения

$$h_N = 0,5, \quad k_{CN} = 1 \quad (14.36a, 14.36b)$$

С учетом приведенных выше значений матричных элементов и параметров, через которые эти элементы выражаются, секулярное уравнение для представления A_2'' приобретает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha + 0,5\beta - \epsilon_l & 2\beta \\ 2\beta & \alpha - \epsilon_l \end{vmatrix} = 0 \quad (14.37)$$

а для представления E'' — вид

$$\begin{vmatrix} \alpha + 0,5\beta - \epsilon_l & -\beta \\ -\beta & \alpha - \epsilon_l \end{vmatrix} = 0 \quad (14.38)$$

Корни уравнения (14.37) равны

$$\epsilon_1^{a''} = \alpha + 2,266\beta, \quad \epsilon_2^{a''} = \alpha - 1,766\beta \quad (14.39a, 14.39b)$$

а корнями уравнения (14.38) являются

$$\epsilon_1^{e''} = \alpha + 1,281\beta, \quad \epsilon_2^{e''} = \alpha - 0,781\beta \quad (14.40a, 14.40b)$$

Подстановка этих корней в соответствующие системы линейных уравнений позволяет найти молекулярные орбитали:

$$\psi_1^{a''} = 0,7494\lambda_N^{A_2''} + 0,6620\lambda_C^{A_2''} = 0,4328(u_1 + u_3 + u_5) + 0,3822(u_2 + u_4 + u_6) \quad (14.41a)$$

$$\psi_2^{a''} = 0,6620\lambda_N^{A_2''} - 0,7494\lambda_C^{A_2''} = 0,8822(u_1 + u_3 + u_5) - 0,4328(u_2 + u_4 + u_6) \quad (14.41b)$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{e''} &= 0,7880\lambda_N^{E''} - 0,6156\lambda_C^{E''} = \\ &= 0,3217(2u_1 - u_3 - u_5) + 0,2513(u_2 - 2u_4 + u_6) \end{aligned} \quad (14.42a)$$

$$\begin{aligned} \psi_2^{e''} &= 0,6156\lambda_N^{E''} + 0,7880\lambda_C^{E''} = \\ &= 0,2513(2u_1 - u_3 - u_5) - 0,3217(u_2 - 2u_4 + u_6) \end{aligned} \quad (14.42b)$$

В этих уравнениях последовательность записи базисных функций в симметризованных функциях λ_C приведена в соответствие с последовательностью нумерации атомов. Кроме того, здесь

указано только по одной компоненте дважды вырожденных орбиталей симметрии e'' .

В молекуле *симм*-триазина π -система содержит шесть электронов. В основном состоянии два из них должны размещаться на орбитали $\psi_1^{a''}$ и четыре — на дважды вырожденной орбитали $\psi_1^{e''}$; эта конфигурация имеет энергию

$$E_0 = 2\epsilon_1^{a''} + 4\epsilon_1^{e''} = 6\alpha + 9,656\beta \quad (14.43)$$

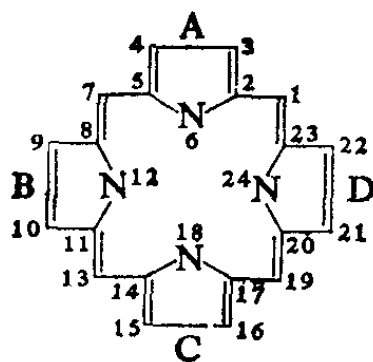
Первое возбужденное состояние $\pi^* \leftarrow \pi$ образуется при переходе одного электрона с орбитали $\psi_1^{e''}$ на орбиталь $\psi_2^{e''}$. В рамках приближения Хюккеля энергия этого перехода равна

$$\Delta E_1 = -2,062\beta \quad (14.44)$$

Однако, как и в случае бензола, первая возбужденная конфигурация включает две частично заполненные вырожденные орбитали. В результате возникают состояния A'_1 , A'_2 и E' . По экспериментальным данным синглетное состояние A'_1 имеет энергию на $4,40 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ выше основного состояния. Переход в это состояние запрещен по симметрии, но может стать разрешенным в результате вибронного (электронно-колебательного) взаимодействия. При интерпретации спектра *симм*-триазина возникает еще одно дополнительное осложнение. В связи с тем, что каждый атом азота имеет неподеленную пару электронов, входящую в σ -систему молекулы и называемую *несвязывающими* (n) электронами, несколько первых экспериментально наблюдаемых электронных переходов в спектре *симм*-триазина в действительности являются переходами $\pi^* \leftarrow n$. Энергии этих переходов не могут быть вычислены в рамках классической теории Хюккеля, поскольку она включает в рассмотрение только π -электроны.

14.4. Порфин

Дианион порфина (3) — настолько большая система, что при ее рассмотрении возникают некоторые дополнительные пробле-



мы. Молекула имеет точечную группу симметрии D_{4h} . (У нейтральной молекулы порфина только на двух атомах азота имеются протоны.) Фрагмент, состоящий из атомов 1—6, повторяется четыре раза симметричным образом. Буквы А, В, С и D на рисунке относятся к таким повторяющимся фрагментам.

Новое осложнение возникает из-за того, что рассматриваемая система содержит два набора атомов с одинаковой локальной симметрией, для которых, однако, все элементы группы локальной симметрии не совпадают. Речь идет об атомах углерода 1, 7, 13 и 19, а также об атомах азота 6, 12, 18 и 24. Каждый из этих наборов имеет локальную симметрию C_{2v} , но не существует такой оси C_2 , которая проходила бы одновременно через атом углерода и атом азота из этого набора. Это не создает проблем при определении симметрии молекулярных орбиталей, но усложняет дело при построении вырожденных симметризованных орбиталей. Существует несколько способов обойти эту проблему. Один из них заключается в том, чтобы найти локальную симметрию полного повторяющегося фрагмента молекулы, симметризовать все неэквивалентные базисные функции по представлениям этой локальной группы симметрии и, наконец, воздействовать операциями группы перестановочной симметрии на функции, полученные для повторяющегося фрагмента, и таким образом найти полные симметризованные функции.

Допустим, что набор атомов азота определяет первую группу локальной симметрии C_{2v} в молекуле порфина. Перестановочная симметрия в этом случае соответствует группе C_4 . Если ось C_2 группы локальной симметрии совпадает с одной из осей C'_2 группы D_{4h} , то корреляционная диаграмма оказывается такой, как показано на рис. 14.3. Базисная рл-функция на атоме азота преобразуется по представлению B_2 группы C_{2v} . Мы видим, что атомы азота могут вносить вклад в образование молекулярных орбиталей симметрии E_g , A_{2u} или B_{2u} группы D_{4h} . Атом углерода 1 (или любой другой атом из этого же набора) тоже имеет локальную симметрию C_{2v} . Однако если атомы азота расположены на элементах симметрии C'_2 , то эти атомы углерода должны располагаться на элементах симметрии C''_2 . Перестановочная симметрия и в этом случае определяется группой C_4 . Корреляционная диаграмма между группой C_{2v} с такой ориентацией элементов, группой C_4 и группой D_{4h} показана на рис. 14.4. Базисная функция и в данном случае преобразуется по представлению B_2 группы C_{2v} . Но на этот раз корреляция осуществляется с молекулярными орбиталями симметрии E_g , A_{2u} и B_{1u} .

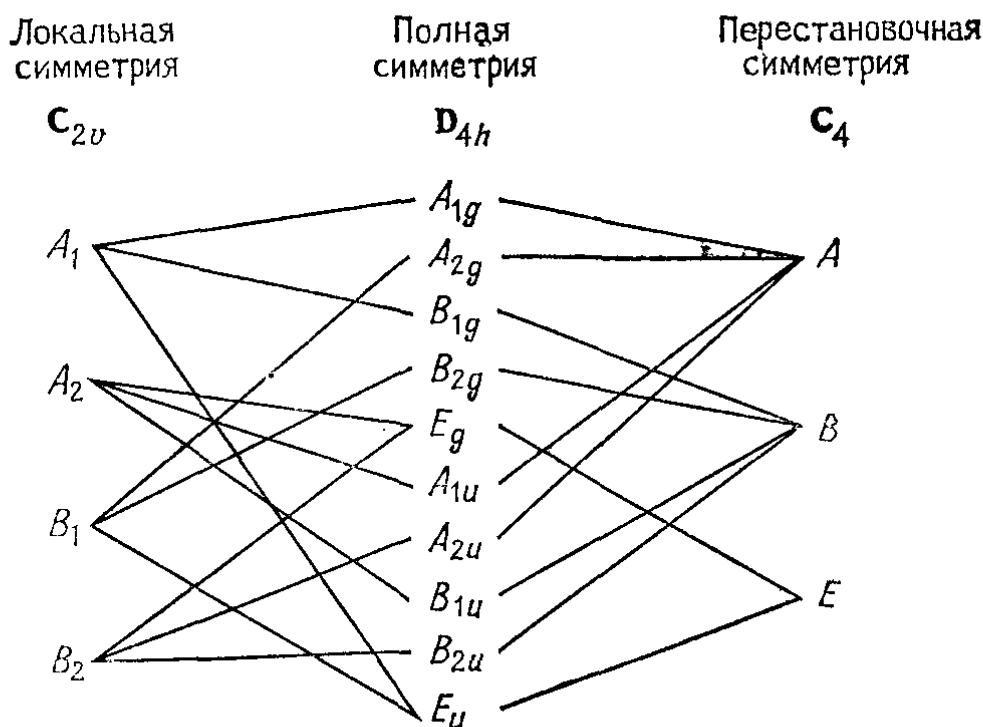


Рис. 14.3. Корреляция подгрупп C_{2v} и C_4 с точечной группой D_{4h} . Плоскость симметрии σ_v группы C_{2v} соответствует плоскости симметрии σ_h группы D_{4h} , а ось симметрии C_2 группы C_{2v} — оси C'_2 группы D_{4h} .

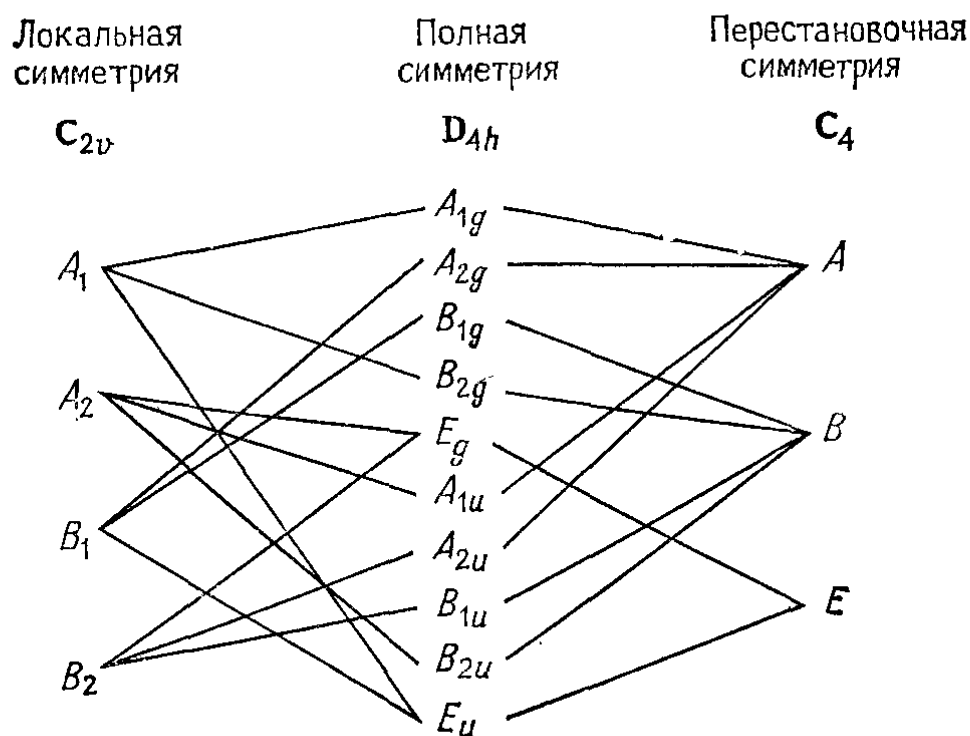


Рис. 14.4. Другая корреляция подгрупп C_{2v} и C_4 с точечной группой D_{4h} . На этот раз ось симметрии C_2 группы C_{2v} соответствует оси C''_2 группы D_{4h} . Плоскость симметрии σ_v группы C_{2v} по-прежнему соответствует плоскости σ_h группы D_{4h} .

Для всех остальных атомов единственным элементом симметрии является плоскость молекулы. Поэтому все они имеют общую локальную группу симметрии C_s . Существуют два базисных набора: один из них соответствует атому углерода 2 и связанным с ним симметрией другим атомам, а другой — атому углерода 3 и симметричным ему другим атомам. Перестановочная группа симметрии для всех этих атомов — D_4 . Корреляционная диаграмма показана на рис. 14.5. Базисные функции преобразуются в группе локальной симметрии C_s по представлению

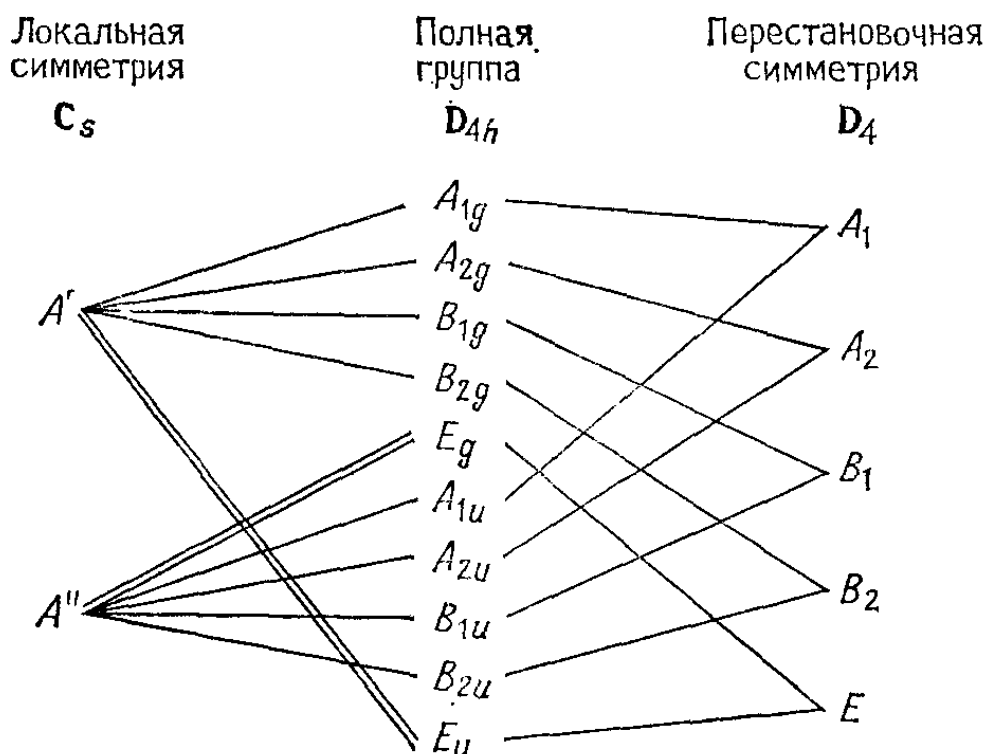


Рис. 14.5. Корреляция подгрупп C_s (плоскость симметрии σ в этой группе совпадает с плоскостью σ_h в группе D_{4h}) и D_4 с точечной группой D_{4h} .

A'' . Из корреляционной диаграммы видно, что каждый набор вносит вклад в две функции симметрии E_g (поскольку каждое представление E_g группы D_{4h} при отображении на группу C_s приводит к двум представлениям A'') и в одну функцию каждого из представлений A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} и B_{2u} . Всего получается шесть молекулярных орбиталей симметрии E_g , две — симметрии A_{1u} , четыре — симметрии A_{2u} , три — симметрии B_{1u} и три — симметрии B_{2u} . Это приводит к секулярным уравнениям с детерминантами 6×6 , 2×2 , 4×4 , 3×3 и 3×3 , которые необходимо решить для нахождения молекулярных орбиталей. Очевидно, такая задача намного проще, чем решение секулярного уравнения с детерминантом 24×24 , которое пришлось бы выполнить без симметризации базисных функций.

Рассмотрим сначала вырожденные функции представления E_g . Локальная симметрия повторяющегося фрагмента определяется группой C_{2v} , а его перестановочная симметрия — группой C_4 . Повторяющийся фрагмент следует выбрать достаточно боль-

шим, чтобы все базисные функции генерировались операциями перестановочной группы, действующими на него, а кроме того, он должен быть таким, чтобы операторы группы локальной симметрии генерировали функции, не входящие в базисный набор. В данном случае мы используем атомы в квадранте А—D молекулы. В пределах этого повторяющегося фрагмента атом азота имеет локальную симметрию C_{2v} и перестановочную симметрию C_1 , а все атомы углерода — локальную симметрию C_s и перестановочную симметрию C_2 .

Для функций на атомах углерода можно воспользоваться корреляционной диаграммой, изображенной на рис. 14.1. Каждый из атомов 1, 2, 3, 22 и 23 (и их симметрично расположенные партнеры) может привести к функциям симметрии A_2 и B_2 в группе C_{2v} . Для фрагмента А—D (знак «+» соответствует набору B_2) мы находим

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 \pm u_7), \quad \lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_2 \pm u_5) \quad (14.45a, 14.45b)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_3 \pm u_4), \quad \lambda_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{23} \pm u_8) \quad (14.45в, 14.45г)$$

$$\lambda_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{22} \pm u_9), \quad \lambda_6 = u_6 \text{ (только для } B_2) \quad (14.45д, 14.45е)$$

Каждый из наборов, A_2 либо B_2 , может приводить к молекулярным функциям симметрии E_g . Эти два разных набора порождают ортогональные компоненты функций E_g . Для выбранного набора молекулярных функций построение полного набора требует использования одного и того же представления группы локальной симметрии. Выбор используемого представления может основываться на поведении базисной функции азота. Функция u_6 на атоме азота преобразуется по представлению B_2 группы C_{2v} . Следовательно, необходимо использовать функции B_2 из выражений (14.45) (со знаками «+»).

Корреляционная диаграмма, связывающая группы C_{2v} и C_4 с группой D_{4h} , показана на рис. 14.3. Из нее видно, что функции B_2 в группе C_{2v} приводят к молекулярным орбиталям симметрии e_g , a_{2u} и b_{2u} . Здесь мы интересуемся только функциями e_g . Характеристики перестановочной группы C_4 , а также результаты действия операций группы C_4 на базисные функции указаны в табл. 14.4. Симметризованные по представлениям группы D_{4h} функции можно построить, действуя проекционными операторами группы C_4 на функции, определяемые выражениями (14.45). Для функций e_g получается общее выражение

$$\Lambda_i^{E_g} = \hat{P}_{C_4}^{E_g} \lambda_i \quad (14.46)$$

Таблица 14.4. Характеры группы C_4 и результаты действия операций этой группы на неэквивалентные базисные функции структуры 3

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3
A	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1
$E \left\{ \right.$	1	i	-1	$-i$
	1	$-i$	-1	i
$(E^R$	2	0	-2	0)
Ru_1	u_1	u_7	u_{13}	u_{19}
Ru_2	u_2	u_8	u_{14}	u_{20}
Ru_3	u_3	u_9	u_{15}	u_{21}
Ru_6	u_6	u_{12}	u_{18}	u_{24}
Ru_{22}	u_{22}	u_4	u_{10}	u_{16}
Ru_{23}	u_{23}	u_5	u_{11}	u_{17}

Действие проекционных операторов с последующей нормировкой приводит к таким результатам:

$$\Lambda_1^E g = \frac{1}{2} (u_1 + u_7 - u_{13} - u_{19}) \quad (14.47a)$$

$$\Lambda_2^E g = \frac{1}{2} (u_2 + u_5 - u_{14} - u_{17}) \quad (14.47б)$$

$$\Lambda_3^E g = \frac{1}{2} (u_3 + u_4 - u_{15} - u_{16}) \quad (14.47в)$$

$$\Lambda_4^E g = \frac{1}{2} (u_8 - u_{11} - u_{20} + u_{23}) \quad (14.47г)$$

$$\Lambda_5^E g = \frac{1}{2} (u_9 - u_{10} - u_{21} + u_{22}) \quad (14.47д)$$

$$\Lambda_6^E g = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_6 - u_{18}) \quad (14.47е)$$

Это и есть искомые симметризованные функции, из которых следует построить детерминант 6×6 . Волновая функция e_g имеет общий вид

$$\psi_i^e g = c_{i1} \Lambda_1^E g + c_{i2} \Lambda_2^E g + c_{i3} \Lambda_3^E g + c_{i4} \Lambda_4^E g + c_{i5} \Lambda_5^E g + c_{i6} \Lambda_6^E g \quad (14.48)$$

Если бы мы воспользовались функциями A_2 из выражений (14.45), то получили бы ортогональные компоненты выражений (14.47а) — (14.47д). Вместе с ними потребовалась бы и ортогональная компонента функции (14.47е).

С невырожденными функциями не возникает произвола в их выборе. Их можно построить либо из групповых функций, либо при действии операций локальной симметрии на индивидуаль-

ные базисные функции. Используя последний подход, для функций симметрии a_{1u} после нормировки находим

$$\Lambda_1^{A_{1u}} = \hat{P}_{D_4}^{A_1} u_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_2 - u_5 + u_8 - u_{11} + u_{14} - u_{17} + u_{20} - u_{23}) \quad (14.49a)$$

$$\Lambda_2^{A_{1u}} = \hat{P}_{D_4}^{A_1} u_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_3 - u_4 + u_9 - u_{10} + u_{15} - u_{16} + u_{21} - u_{22}) \quad (14.49b)$$

а для функций симметрии a_{2u}

$$\Lambda_1^{A_{2u}} = \hat{P}_{C_4}^A u_1 = \frac{1}{2} (u_1 + u_7 + u_{13} + u_{19}) \quad (14.50a)$$

$$\Lambda_2^{A_{2u}} = \hat{P}_{D_4}^{A_2} u_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_2 + u_5 + u_8 + u_{11} + u_{14} + u_{17} + u_{20} + u_{23}) \quad (14.50b)$$

$$\Lambda_3^{A_{2u}} = \hat{P}_{D_4}^{A_2} u_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_3 + u_4 + u_9 + u_{10} + u_{15} + u_{16} + u_{21} + u_{22}) \quad (14.50b)$$

$$\Lambda_4^{A_{2u}} = \hat{P}_{C_4}^A u_6 = \frac{1}{2} (u_6 + u_{12} + u_{18} + u_{24}) \quad (14.50г)$$

Для функций b_{1u} получаем

$$\Lambda_1^{B_{1u}} = \hat{P}_{C_4}^B u_1 = \frac{1}{2} (u_1 - u_7 + u_{13} - u_{19}) \quad (14.51a)$$

$$\Lambda_2^{B_{1u}} = \hat{P}_{D_4}^{B_1} u_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_2 - u_5 - u_8 + u_{11} + u_{19} - u_{17} - u_{20} + u_{23}) \quad (14.51b)$$

$$\Lambda_3^{B_{1u}} = \hat{P}_{D_4}^{B_1} u_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_3 - u_4 - u_9 + u_{10} + u_{15} - u_{16} - u_{21} + u_{22}) \quad (14.51b)$$

Наконец, функции b_{2u} имеют вид

$$\Lambda_1^{B_{2u}} = \hat{P}_{D_4}^{B_2} u_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_2 + u_5 - u_8 - u_{11} + u_{14} + u_{17} - u_{20} - u_{23}) \quad (14.52a)$$

$$\Lambda_2^{B_{2u}} = \hat{P}_{D_4}^{B_2} u_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (u_3 + u_4 - u_9 - u_{10} + u_{15} + u_{16} - u_{21} - u_{22}) \quad (14.52b)$$

$$\Lambda_3^{B_{2u}} = \hat{P}_{C_4}^B u_6 = \frac{1}{2} (u_6 - u_{12} + u_{18} - u_{24}) \quad (14.52b)$$

Окончательные результаты для энергий и волновых функций π -электронной системы порфина приведены в табл. 14.5. Эта

Таблица 14.5. Хюккелевские π -электронные энергии и волновые функции для дианиона порфина ^a

Симметрия Γ	Энергия ^b		Коэффициенты					
			$\Delta\Gamma_1$	$\Delta\Gamma_2$	$\Delta\Gamma_3$	$\Delta\Gamma_4$	$\Delta\Gamma_5$	$\Delta\Gamma_6$
a_{1u}	(1)	+0,6180	0,8507	0,5257				
	(2)	-1,6180	0,5257	-0,8507				
a_{2u}	(1)	+2,9776	0,3041	0,6402	0,3237	0,6268		
	(2)	+1,0232	0,0280	0,0203	0,8736	-0,4854		
	(3)	+0,3245	0,8265	0,1896	-0,2807	-0,4496		
	(4)	-2,2252	0,4729	-0,7442	0,2307	0,4114		
b_{1u}	(1)	+1,6180	0,6325	0,7236	0,2764			
	(2)	-0,6180	0,6325	-0,2764	-0,7236			
	(3)	-2,0000	0,4772	-0,6325	0,6325			
b_{2u}	(1)	+2,7003	0,6125	0,3602	0,7036			
	(2)	+1,0224	0,0198	0,8829	-0,4692			
	(3)	-1,6227	0,7902	-0,3013	-0,5336			
e_g	(1)	+2,8608	0,2520	0,0969	0,0251	-0,6241	-0,3354	-0,6516
	(2)	+1,2347	0,5593	0,7105	0,3179	0,0199	0,0848	0,2715
	(3)	+1,0220	0,0223	0,0423	0,0209	0,0195	0,8866	-0,4593
	(4)	-0,2719	0,6387	-0,3882	-0,5332	-0,2145	0,1686	0,2874
	(5)	-1,6195	0,0023	-0,4393	0,7091	-0,4356	0,1663	0,2945
	(6)	-2,1261	0,4639	-0,3747	0,3327	0,6116	-0,1956	-0,3485

^a Для параметров приняты значения $h_N = 1,1$ и $k_{CN} = 1,3$, выбранные так, чтобы исключить случайные вырождения. В таблице приведено только по одной компоненте каждой вырожденной функции. ^b В единицах β и относительно $\alpha = 0$.

π -система содержит 26 электронов (два из четырех атомов азота вносят в π -систему по два электрона). Первый электронный переход $\pi^* \leftarrow \pi$ предсказывается между орбиталями $3a_{2u}$ и $4e_g$. Предсказываемая для этого перехода энергия приблизительно равна 0,6э. Сам порфин и другие содержащие его вещества характеризуются электронными переходами с очень низкой энергией.

14.5. Матрицы плотности, включающие вырожденные орбитали

При наличии в системе трехкратной или более высокой вращательной оси симметрии соответствующая точечная группа имеет вырожденные представления, и возникает обусловленное симметрией вырождение у некоторых волновых функций и соответствующих энергетических уровней системы. С этими обусловленными симметрией случаями вырождения мы сталкивались на примерах бензола, *симм*-триазина и порфина. До сих пор мы ограничивались тем, что выписывали только одну действительную компоненту вырожденных функций. Использование этой компоненты оказывается достаточно для получения энергий. Однако если необходимо получить плотности заряда, порядки связей или матрицу плотности, то требуется использовать обе компоненты. Более того, при наличии в системе частично заполненных вырожденных уровней может потребоваться представление волновой функции в комплексной форме.

Рассмотрим снова триазин. Его π -электронные волновые функции определяются (14.41) и (14.42). Орбитали $\psi_1^{a''}$ и $\psi_1^{e''}$ в основном состоянии полностью заполнены. Изобразим диаграмму орбитальной заселенности следующим образом:

$$\begin{array}{c} e'' \quad \underline{\quad \times \times \quad} \quad \underline{\quad \times \times \quad} \\ a_2'' \quad \underline{\quad \times \times \quad} \end{array} \quad (14.53)$$

Орбиталь a_2'' , согласно выражению (14.41a), имеет вид

$$\psi_1^{a''} = 0,4328(u_1 + u_3 + u_5) + 0,3822(u_2 + u_4 + u_6) \quad (14.54)$$

Выражение (14.42a) определяет вид одной из двух вырожденных орбиталей e'' ; назовем ее $\psi_{1a}^{e''}$:

$$\psi_{1a}^{e''} = 0,3217(2u_1 - u_3 - u_5) + 0,2513(u_2 - 2u_4 + u_6) \quad (14.55)$$

Она была получена из симметризованных функций, возникающих в действительном представлении E группы C_3 , которое соответствует сумме двух комплексных функций (здесь $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$)

C_3	E	C_3	C_3^2
$E \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array}$	$\begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array}$
E (действительное) =	2	$\varepsilon + \varepsilon^*$	$\varepsilon + \varepsilon^*$
=	2	$2 \cos 120^\circ$	$2 \cos 120^\circ$
=	2	-1	-1

(14.56)

Если применить разностную комбинацию двух комплексных функций, то получим

C_3	E	C_3	C_3^2
$E \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array}$	$\begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array}$
E (мнимое) =	0	$\varepsilon - \varepsilon^*$	$\varepsilon^* - \varepsilon$
=	0	$2i \sin 120^\circ$	$-2i \sin 120^\circ$
=	0	$1,7321i$	$-1,7321i$

(14.57)

Используя характеры этих представлений в проекционном операторе, находим

$$\hat{P}^E u_1 = 1,7321iu_3 - 1,7321iu_5 \quad (14.58a)$$

$$\hat{P}^E u_4 = 1,7321iu_6 - 1,7321iu_2 \quad (14.58b)$$

или, после нормировки,

$$\lambda_{N'}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_3 - u_5), \quad \lambda_{C'}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_6 - u_2) \quad (14.59a, 14.59b)$$

Поскольку эти функции вырождены с функциями (14.30в) и (14.30г), они приводят к таким же энергиям, как функции (14.40а) и (14.40б), и к таким же линейным комбинациям, как в первых строках выражений (14.42а) и (14.42б). Следовательно, результирующие волновые функции имеют вид

$$\psi_{1b}^{e''} = 0,5572 (u_3 - u_5) + 0,4353 (u_2 - u_6) \quad (14.60a)$$

$$\psi_{2b}^{e''} = 0,4353 (u_3 - u_5) - 0,5572 (u_2 - u_6) \quad (14.60b)$$

Выражения (14.55) и (14.60а) определяют две действительные компоненты первого уровня e'' . Они пригодны для нахождения плотности заряда, порядков связей и матрицы плотности основного состояния триазина, в котором данный уровень пол-

ностью заполнен. При этом достаточно ограничиться вычислением только неэквивалентных матричных элементов. Элементы, связанные друг с другом соотношениями симметрии, имеют одинаковые значения. Например, для заряда на атоме в положении 1 (равного первому диагональному элементу матрицы плотности) находим

$$q_1 = P_{11} = 2 \times 0,4328^2 + 2 \times (2 \times 0,3217)^2 + 2 \times 0^2 = 1,2026 \quad (14.61)$$

Это полностью эквивалентно заряду на атоме в положении 3 (или 5):

$$q_3 = P_{33} = 2 \times 0,4328^2 + 2 \times (-0,3217)^2 + 2 \times 0,5572^2 \quad (14.62)$$

Аналогично одинаковыми оказываются элементы матрицы плотности P_{13} и P_{35} (и P_{15}):

$$P_{13} = 2 \times 0,4328 \times 0,4328 + 2 \times (2 \times 0,3217) \times (-0,3217) + 2 \times 0 \times 0,5572 = -0,0393 \quad (14.63a)$$

$$P_{35} = 2 \times 0,4328 \times 0,4328 + 2 \times (-0,3217) \times (-0,3217) + 2 \times 0,5572 \times (-0,5572) = -0,0393 \quad (14.63b)$$

Полная матрица плотности первого порядка для основного состояния π -системы *симм*-триазина такова:

$$P = \begin{vmatrix} 1,2026 & 0,6542 & -0,0393 & -0,3159 & -0,0393 & 0,6542 \\ 0,6542 & 0,7974 & 0,6542 & 0,0395 & -0,3159 & 0,0395 \\ -0,0393 & 0,6542 & 1,2026 & 0,6542 & -0,0393 & -0,3159 \\ -0,3159 & 0,0395 & 0,6542 & 0,7974 & 0,6542 & 0,0395 \\ -0,0393 & -0,3159 & -0,0393 & 0,6542 & 1,2026 & 0,6542 \\ 0,6542 & 0,0395 & -0,3159 & 0,0395 & 0,6542 & 0,7974 \end{vmatrix} \quad (14.64)$$

Как мы уже знаем, первая возбужденная $\pi^* \leftarrow \pi$ -конфигурация $(1a_2'')^2(1e'')^3(2e'')^1$ приводит к трем состояниям, A_1' , A_2' и E' . Построение матриц плотности для этих состояний значительно сложнее, чем для систем с замкнутыми оболочками. При этом требуется, чтобы симметризована была многоэлектронная волновая функция, а не одноэлектронные функции. Симметризация многоэлектронной волновой функции по представлениям конкретных состояний описывается в книге [4].

Литература

1. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York, 2d ed., 1971.
2. Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.

3. *Hall L. H.*, Group Theory and Symmetry in Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
4. *McGlynn S. P.*, *Vanquickenborne L. G.*, *Kinoshita M.*, *Carroll D. G.*, Introduction to Applied Quantum Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972.
5. *Orchin M.*, *Jaffé H. H.*, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1970.

Задачи

Проведите полные хюккелевские расчеты для каждой из указанных ниже молекул. Все структуры можно найти в задачах к гл. 12 и 13. Для всех молекул, кроме этилена (задача 14.8), следует рассматривать только π -электронные системы. Найдите орбитальные энергии, волновые функции, энергии основного состояния и плотности заряда на каждом неэквивалентном атоме. (При правильной факторизации по симметрии ни в одной задаче не возникает детерминанта более высокого порядка, чем 3×3 .)

14.1*. Циклопропенил.

14.2*. Глиоксаль. Примите следующие значения параметров: $h_O = 1,0$ и $k_{CO} = 1,0$.

14.3. 1,2-Дихлорэтилен. Включите в рассмотрение атомы хлора, каждый из которых вносит в π -систему два электрона. Примите следующие значения параметров: $h_{Cl} = 2,0$ и $k_{CCl} = 0,4$. Можно ли в рамках теории Хюккеля обнаружить различие между *цис*- и *транс*-изомерами этого соединения?

14.4*. Карбонат-ион. Эта система включает шесть π -электронов. Примите следующие значения параметров: $h_O = 1,7$ и $k_{CO} = 1,0$.

14.5. Трифенилен.

14.6. *n*-Бензофенон. Примите такие же значения параметров, как для глиоксаля. (Как объяснить, что для карбонат-иона используются другие значения параметров?)

14.7. Нафталин.

14.8. Этилен (σ - и π -системы). См. задачи 12.10 и 12.11.

СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

15.1. Общие замечания

Соединения переходных металлов (имеются в виду *комплексы* переходных металлов) включают атом или ион какого-либо переходного металла. В растворах связанные с металлом группы могут легко обмениваться с другими частицами, присутствующими в растворе, или даже с частицами растворителя. Соединения переходных металлов отличаются от других молекулярных систем только числом электронов в атомах и тем, что нередко в основном состоянии имеют незамкнутые электронные оболочки. Их энергии и волновые функции могут быть вычислены любым из упомянутых выше основных методов молекулярной квантовой механики. Однако из-за наличия большого числа электронов в этих комплексах применение к ним обычных неэмпирических методов ограничивается большой трудоемкостью расчетов. По этой причине для них разработаны особые полуэмпирические методы. Наиболее употребительные из них настолько своеобразны, что нуждаются в отдельном обсуждении.

Самые распространенные соединения переходных металлов содержат только один ион металла или иногда нейтральный атом, окруженный несколькими группами, называемыми *лигандами*, по отношению к которым металлы обладают свойствами *люисовых кислот* (т. е. акцепторов электронов). В качестве лигандов могут выступать отдельные атомы или одноатомные (простые) ионы, но ими могут быть также многоатомные (комплексные) ионы или молекулы. Единственным требованием, предъявляемым к лигандам, является наличие у них неподеленных пар электронов, которые они могут обобществлять с металлом. Связь такого типа, когда оба электрона, образующие связывающую электронную пару, поставляются только одной частицей, принято называть *координационной ковалентной связью* (иначе *донорно-акцепторной* или *дативной связью*). Обсуждаемые комплексы часто называют *координационными комплексами*. Число лигандов, окружающих металл в комплексе, называется *координационным числом* металла.

Наиболее распространенное значение координационного числа в соединениях переходных металлов равно шести. Несколько

менее распространено координационное число четыре. Ориентация связей с лигандами обычно настолько симметрична, насколько это согласуется со структурой. Шестикратная координация приводит к октаэдрической ориентации связей, а четырехкратная — либо к тетраэдрической, либо к плоской квадратной ориентации (рис. 15.1). Если все лиганды являются одинаковыми одноатомными частицами, то октаэдрические комплексы имеют точечную группу симметрии O_h , тетраэдрические — группу симметрии T_d и плоскоквадратные — группу симметрии D_{4h} .

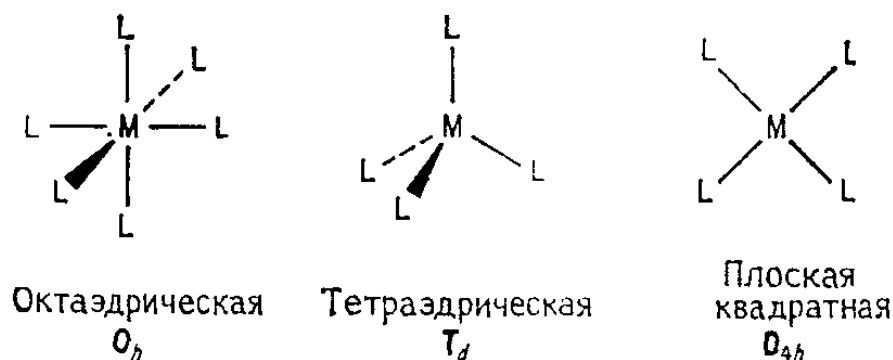


Рис. 15.1. Наиболее распространенные типы структур комплексных соединений переходных металлов.

При наличии разных лигандов точечная группа симметрии комплекса представляет собой какую-либо подгруппу указанных групп. Полуэмпирические теории комплексов переходных металлов основаны главным образом на учете их симметрии.

Наиболее своеобразными свойствами комплексов переходных металлов, обнаруживаемыми экспериментально, являются их окраска и магнитные свойства. Комплексы переходных металлов обладают самой разнообразной окраской, начиная от бесцветных соединений цинка и кончая глубокой пурпурной окраской перманганата (MnO_4^-). Для большинства металлов окраска их комплексов зависит от лигандов. Что касается магнитных свойств, то некоторые ионы всегда образуют *диамагнитные* (выталкиваемые магнитным полем) комплексы, другие всегда дают *парамагнитные* (втягиваемые в магнитное поле) комплексы, а третьи могут образовывать как диамагнитные, так и парамагнитные комплексы в зависимости от лигандов. У тех ионов, которые всегда дают парамагнитные комплексы, величина парамагнетизма может сильно изменяться в зависимости от природы лигандов. Однако это ни в коей мере не связано с изменением числа электронов в системе связей комплекса. Следует также обратить внимание на наличие корреляции между окраской и магнитными свойствами различных комплексов одного и того же металла.

15.2. Теория кристаллического поля, теория поля лигандов и теория молекулярных орбиталей

Простейший из полуэмпирических методов описания комплексов переходных металлов называется *теорией кристаллического поля*; ему мы уделим наибольшее внимание. В этом методе, развитом в 1930-е годы Бете и Ван Флеком, рассматривается связь между металлом и лигандами как чисто электростатическое взаимодействие. Предсказания теории кристаллического поля основаны на рассмотрении характера возмущения d -орбиталей металла точечными зарядами или точечными диполями лигандов. В случае октаэдрических или тетраэдрических комплексов пятикратно вырожденный d -уровень расщепляется на двукратно вырожденный уровень e и трехкратно вырожденный уровень t_2 . Величина расщепления зависит только от одного параметра, определяемого эмпирически. В плоскоквадратных комплексах d -уровень расщепляется на четыре уровня, a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} и e_g , из которых только один сохраняет вырождение. В этом случае приходится определять величину трех расщеплений. Предполагается, что магнитные и спектральные (в длинноволновом диапазоне) свойства комплекса обусловлены поведением электронов, поставляемых d -орбиталями свободного атома металла и занимающих расщепленные уровни в комплексе. Поскольку теория кристаллического поля включает приближение, согласно которому лиганды рассматриваются как точечные заряды или диполи, комплексы со смешанными лигандами часто рассматривают таким образом, будто все лиганды являются одинаковыми. Но если требуется, то полученные при этом результаты могут уточняться с учетом дополнительного возмущения, имеющего истинную симметрию системы. Хотя модель кристаллического поля неудовлетворительна с физической точки зрения, она предлагает простое объяснение для многих спектральных и магнитных свойств комплексов переходных металлов.

Теория поля лигандов принимает во внимание взаимодействие орбиталей лигандов с орбиталями металла, по крайней мере в неявной форме. Для комплексов переходных металлов можно проводить и расчеты методом молекулярных орбиталей на разных уровнях приближений. Все эти более сложные расчеты предсказывают существование уровней, расщепленных таким же образом, как предсказывает теория кристаллического поля, и заселенных таким же числом электронов, какое могло бы поступить с d -уровня свободного атома металла. Детальное совпадение вычисленных свойств с экспериментальными может быть улучшено проведением более строгих расчетов, но важнейшие

эффекты правильно описываются (по крайней мере качественно) уже простейшими расчетами в рамках теории кристаллического поля.

15.3. Расщепление в кристаллическом поле

Гамильтониан сферически-симметричного атома или иона переходного металла можно схематически представить в виде

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{so} \quad (15.1)$$

где $\hat{T}$ — оператор кинетической энергии, $\hat{V}_{eN}$ — вклад электронно-ядерного взаимодействия в потенциальную энергию, $\hat{V}_{ee}$ — вклад межэлектронного взаимодействия и $\hat{V}_{so}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия (релятивистский вклад). Относительные величины членов $\hat{V}_{ee}$ и $\hat{V}_{so}$ атомного гамильтониана определяют удобство применения схемы связи Рассела — Саундерса либо схемы $j-j$ -связи к описанию конкретного атома. Даже в первом ряду переходных металлов $\hat{V}_{so}$ является отнюдь не пренебрежимо малой величиной.

В приближении теории кристаллического поля учет взаимодействия атома или иона металла с несферическим полем ионных лигандов приводит к включению в гамильтониан дополнительного члена — потенциала кристаллического поля $\hat{V}_{CF}$:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{so} + \hat{V}_{CF} = \hat{H}_F + \hat{V}_{CF} \quad (15.2)$$

где $\hat{H}_F$ — гамильтониан свободного атома. Симметрия потенциала кристаллического поля определяется симметрией комплекса. Возмущение, вызываемое появлением потенциала $\hat{V}_{CF}$, приводит к частичному снятию вырождения d -уровней металла. Что касается симметрии, то представления, по которым должны преобразовываться орбитали металла в комплексе с заданной группой симметрии, можно определить, отображая представление D_g^2 для d -орбиталей из сферической группы $O(3)$ на соответствующую точечную группу. Для октаэдрических комплексов, пользуясь только подгруппой O группы O_h , находим

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$3C_2'$
D_g^2	5	$1 + 2 \cos 120^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$	$1 + 2 \cos 90^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$
		$+ 2 \cos 240^\circ$	$+ 2 \cos 360^\circ$	$+ 2 \cos 180^\circ$	$+ 2 \cos 360^\circ$
=	5	-1	1	-1	1

(15.3)

В группе O это представление приводится к $E + T_2$. Четность представления D_g^2 относительно инверсии требует, чтобы орбитали металла имели в группе O_h симметрию e_g и t_{2g} . Таким образом, пятикратное вырождение d -уровня свободного атома

при переходе к симметрии O_h октаэдрического комплекса частично снимается. Повторяя такую же процедуру для случая тетраэдрического поля симметрии T_d , находим

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
D_g^2	5	$1 + 2 \cos 120^\circ$ $+ 2 \cos 240^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$ $+ 2 \cos 360^\circ$	$1 - 2 \cos 90^\circ$ $+ 2 \cos 180^\circ$	1
$=$	5	-1	1	-1	1

(15.4)

Значит, в группе T_d представление D_g^2 сферической группы приводится к $E + T_2$. Что касается вырождения, то расщепление качественно оказывается таким же, как и в октаэдрическом поле. (Величина тетраэдрического расщепления составляет четыре девятых от октаэдрического, причем последовательность расщепленных уровней является обратной.) Для случая плоскоквадратных комплексов симметрии D_{4h} можно воспользоваться подгруппой D_4 и получить следующий результат:

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$
D_g^2	5	$1 + 2 \cos 90^\circ$ $+ 2 \cos 180^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$ $+ 2 \cos 360^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$ $+ 2 \cos 360^\circ$	$1 + 2 \cos 180^\circ$ $+ 2 \cos 360^\circ$
$=$	5	-1	1	1	1

(15.5)

В группе D_4 представление D_g^2 сферической группы приводится к представлениям A_1 , B_1 , B_2 и E . В этом случае следует, как и для октаэдрических комплексов, перенести четность (g) представления D_g^2 относительно инверсии на представления, получаемые при переходе к точечной группе симметрии D_{4h} .

О величине расщепления в кристаллическом поле можно судить на основании качественных соображений или на основе расчетов. Здесь мы обсудим только качественные соображения. Взаимодействие каждого электрона на d -уровне металла с совокупностью отрицательных ионов, окружающих металл, можно представить в виде суммы двух вкладов. Один из них соответствует однородному сдвигу в сторону повышения энергии, поскольку электрон отталкивается отрицательными ионами, а другой — расщеплению вырожденного уровня энергии. (С математической точки зрения потенциал кристаллического поля содержит вклад со сферической симметрией и вклад, обладающий свойствами тензора четвертого ранга.) Если d -орбитали рассматриваются в действительной форме, то можно судить об относительной величине расщепления по расстоянию между ионными лигандами и пучностями орбиталей. Чем дальше расположены ионы от этих пучностей, тем меньше отталкивание электронов металла от лигандов. Действительные формы d -орбиталей обозначаются как d_{z^2} (эта орбиталь сосредоточена главным обра-

зом в направлении оси z), $d_{x^2-y^2}$ (ориентирована вдоль осей x и y), d_{xy} [орбиталь сосредоточена главным образом в плоскости xy , но ее пучности ориентированы вдоль диагоналей xy и $x(-y)$ в этой плоскости], d_{xz} (ориентирована вдоль диагоналей в плоскости xz) и d_{yz} (ориентирована вдоль диагоналей в плоскости yz). В обеих точечных группах O_h и T_d первые две из этих орбиталей образуют вырожденную пару e -орбиталей, а последние три — вырожденную триаду t_2 -орбиталей (к символам e и t_2 в группе O_h следует добавить индекс g).

Рассмотрим теперь положения лигандов в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексах; соответствующие структуры удобнее обсуждать относительно куба, как это показано на рис. 15.2. В октаэдрической структуре лиганды находятся в цен-

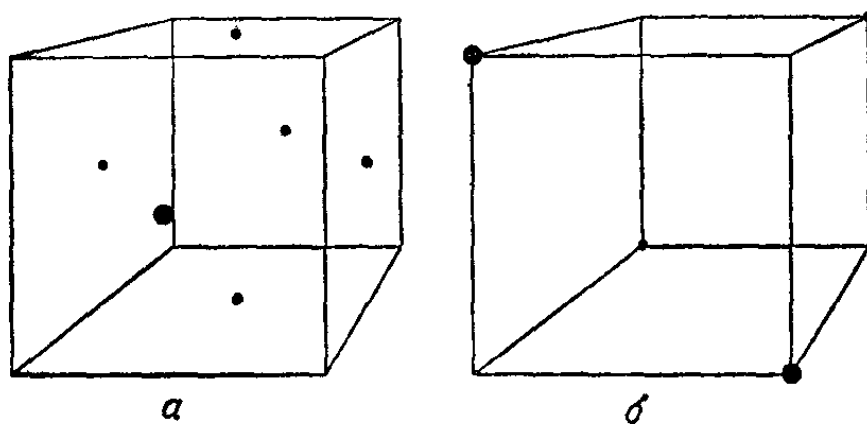


Рис. 15.2. Положения лигандов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) комплексах относительно куба, в центре которого находится атом (ион) металла. (Из книги: Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.)

трах граней куба, а в тетраэдрической они помещаются в чередующихся вершинах куба. Если выбрать систему координат таким образом, чтобы ее оси были параллельны ребрам куба, то орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ окажутся направленными к центрам граней куба, а орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} — к центрам его ребер. Следовательно, в октаэдрическом комплексе орбитали e_g направлены точно навстречу лигандам, а орбитали t_{2g} направлены посередине между лигандами. Это означает, что орбитали e_g должны быть менее устойчивыми (имеют более высокий энергетический уровень), чем орбитали t_{2g} . В тетраэдрическом комплексе ни одна из орбиталей не направлена прямо к лигандам. Однако орбитали t_2 направлены ближе к лигандам, чем орбитали e . (Из геометрических соображений ясно, что вершины куба находятся ближе к центрам его ребер, чем к центрам граней, в $\sqrt{2}$ раза.) Поэтому в тетраэдрическом комплексе орбитали t_2 менее устойчивы, чем орбитали e .

Что касается комплексов симметрии D_{4h} , то качественное рассмотрение в этом случае несколько усложняется. Здесь при-

ходится учитывать наличие трех параметров расщепления. На основании качественных соображений невозможно однозначно определить последовательность уровней. Если выбрать систему координат таким образом, чтобы оси x и y были направлены вдоль связей, то из простейших качественных соображений следует, что орбиталь $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g} в группе симметрии D_{4h}) должна быть наименее устойчивой, поскольку она направлена своими пучностями к лигандам, а орбиталь d_{z^2} (a_{1g} в группе D_{4h}) наиболее устойчивой, поскольку ее пучности направлены перпендикулярно плоскости xy . Орбиталь d_{xy} (b_{2g}), которая лежит в плоскости xy , но направлена своими пучностями между связями, должна быть несколько более устойчивой, чем орбиталь $d_{x^2-y^2}$. Наконец, орбитали d_{xz} и d_{yz} , которые образуют вырожденную

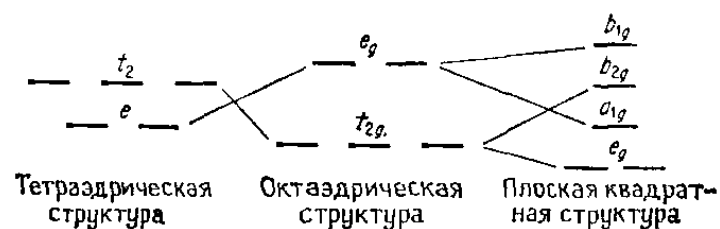


Рис. 15.3. Расщепление d -уровней в кристаллических полях различной симметрии.

пару орбиталей e_g в группе D_{4h} , должны быть несколько менее устойчивыми, чем орбиталь d_{z^2} . Эти соображения приводят к правильной последовательности уровней b_{1g} и b_{2g} , но к обратной по сравнению с истинной последовательности уровней e_g и a_{1g} .

Другое качественное рассмотрение основывается на результатах, полученных для симметрии O_h . Группа D_{4h} является подгруппой O_h ; следовательно, в результате удаления лигандов, расположенных на оси z , энергетические уровни комплекса симметрии O_h должны плавно переходить в энергетические уровни комплекса симметрии D_{4h} . Уровень e_g в группе O_h коррелирует с уровнями a_{1g} и b_{1g} группы D_{4h} . Исходя из соображений, приведенных выше, уровень a_{1g} должен лежать ниже уровня b_{1g} . Уровень t_{2g} группы O_h коррелирует с уровнями b_{2g} и e_g группы D_{4h} . Опять-таки на основании приведенных выше соображений уровень e_g должен быть нижним из этих двух уровней. Такое рассмотрение позволяет предсказать, что e_g должен быть низшим энергетическим уровнем, а b_{1g} — высшим. Относительное расположение уровней a_{1g} и b_{2g} зависит от величины расщепления между уровнями e_g и t_{2g} в группе O_h . У большинства комплексов с плоскоквадратной структурой уровень a_{1g} лежит ниже уровня b_{2g} . На рис. 15.3 показана качественная схема энергетических уровней для d -орбиталей в комплексах симметрии O_h , T_d и D_{4h} .

Реальные расчеты расщепления в кристаллическом поле требуют привлечения довольно сложных геометрических соображений либо тензорной алгебры. Хотя тензорная алгебра сама по себе чрезвычайно элегантная дисциплина, которая находит широкое применение во многих областях квантовой механики, мы не имеем возможности познакомиться с ней в рамках данной книги. Поэтому здесь не описываются и реальные расчеты расщеплений в кристаллическом поле. Окончательные же результаты таких расчетов в случае октаэдрических и тетраэдрических комплексов оказываются довольно простыми. Эти результаты обычно принято выражать при помощи особой величины Dq , представляющей собой ожидаемое значение оператора, который включает в качестве переменной расстояние между электроном и ядром, а также при помощи ряда постоянных, которыми являются заряд электрона, эффективный заряд ядра металла, расстояние между металлом и лигандами и некоторые численные постоянные. Расчетная величина расщепления и для октаэдрического, и для тетраэдрического комплекса выражается как $10Dq$. Уровни t_2 находятся на расстоянии $4Dq$ от центра тяжести расщепленных уровней, а уровни e — на расстоянии $6Dq$ по другую сторону от этой точки. Экспериментально наблюдаемую энергию электронного перехода, обусловленного $d-d$ -возбуждением, часто идентифицируют с величиной $10Dq$. Существует, однако, и другой подход, при котором расщепление обозначается символом Δ и рассматривается просто как эмпирическая величина.

15.4. Магнитные и оптические свойства комплексов в одноэлектронном приближении

Качественное объяснение оптических и магнитных свойств координационных комплексов оказывается возможным на основе рассмотрения расщепления энергетических уровней в системе с одним d -электроном (см. рис. 15.3). Соображения, изложенные в разд. 15.3, приводят к выводу об указанном выше снятии вырождения d -уровня, однако они ничего не говорят о величине этого расщепления. В принципе расщепление может быть сколь угодно малым (предел слабого поля) или, наоборот, очень большим (предел сильного поля). Реальное поведение комплексов переходных металлов зависит от природы лигандов. Чем сильнее взаимодействие между лигандами и металлом, тем больше поведение комплекса приближается к пределу сильного поля, и наоборот. В действительности это взаимодействие определяется характером химической связи, а не является чисто электростатическим. Многие незаряженные лиганды создают эффект более сильного поля, чем многие ионные лиганды. Например, для не-

которых простых лигандов получается такая последовательность силы поля лигандов:



В пределе слабого поля свойства комплекса совпадают со свойствами свободного атома (иона) металла (расщепление в кристаллическом поле отсутствует). В частности, сохраняется пятикратное вырождение d -уровня, и, пользуясь правилом Гунда, можно определить число неспаренных электронов на d -уровне, а следовательно, и магнитные свойства системы. По мере увеличения числа электронов в каком-либо ряду металлов число неспаренных электронов должно возрасти до тех пор, пока d -уровень окажется наполовину заполненным, а затем оно уменьшается и становится равным нулю при полном заполнении d -уровня. Именно такая картина наблюдается в основных конфигурациях нейтральных атомов от Ti (атомный номер 21, один d -электрон) до Zn (атомный номер 30, десять d -электронов). Вблизи предела слабого поля вырождение нарушается, но лишь немного, и у октаэдрического комплекса может насчитываться до пяти неспаренных электронов. Вблизи предела слабого поля электронные спектральные переходы осуществляются с возбуждением электрона из одной атомной подоболочки на другую. В отличие от этого вблизи предела сильного поля каждый орбитальный уровень комплекса должен быть заполнен, прежде чем электроны смогут заселять следующий уровень. У октаэдрического комплекса в пределе сильного поля не может быть больше трех неспаренных электронов, поскольку это число соответствует полузаполненному уровню t_{2g} . Кроме этого, электронные переходы могут происходить между уровнями, на которые расщепляется d -уровень. [Эти электронные переходы запрещены правилами симметрии, поскольку исходное и конечное состояния являются четными, а оператор дипольного момента — нечетным относительно инверсии. В таком случае на переход налагается *запрет Лапорта* (запрет по четности). Тем не менее указанные переходы становятся слабо разрешенными в результате электронно-колебательного взаимодействия.]

Реальные комплексы попадают в промежуток между пределами слабого и сильного поля. Однако их принято классифицировать как слабополевые или сильнополевые в зависимости от того, какое приближение лучше описывает характер спаривания электронов. Между расщепленными уровнями обычно удается наблюдать электронные спектральные переходы. В простейшем одноэлектронном приближении энергия таких переходов прямо пропорциональна расщеплению в кристаллическом поле. Если возможно альтернативное рассмотрение нескольких схем спари-

вания, то магнитные свойства комплекса определяются тем, больше или меньше расщепление в кристаллическом поле, чем *энергия спаривания* (избыточная энергия межэлектронного отталкивания, возникающая, когда два электрона оказываются на одной и той же орбитали). В табл. 15.1 показано, как происхо-

Таблица 15.1. Спаривание электронов в октаэдрических и тетраэдрических комплексах переходных металлов

Сим- метрия	Число <i>d</i> -электронов	Конфигурация слабого поля	Число неспаренных электронов	Конфигурация сильного поля	Число неспаренных электронов
O_h	1	$(t_{2g})^1$	1	$(t_{2g})^1$	1
	2	$(t_{2g})^2$	2	$(t_{2g})^2$	2
	3	$(t_{2g})^3$	3	$(t_{2g})^3$	3
	4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	4	$(t_{2g})^4$	2
	5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	5	$(t_{2g})^5$	1
	6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	4	$(t_{2g})^6$	0
	7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	3	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	1
	8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	2	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	2
	9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	1	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	1
	10	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0
T_d^a	1	$(e)^1$	1	$(e)^1$	1
	2	$(e)^2$	2	$(e)^2$	2
	3	$(e)^2(t_2)^1$	3	$(e)^3$	1
	4	$(e)^2(t_2)^2$	4	$(e)^4$	0
	5	$(e)^2(t_2)^3$	5	$(e)^4(t_2)^1$	1
	6	$(e)^3(t_2)^3$	4	$(e)^4(t_2)^2$	2
	7	$(e)^4(t_2)^3$	3	$(e)^4(t_2)^3$	3
	8	$(e)^4(t_2)^4$	2	$(e)^4(t_2)^4$	2
	9	$(e)^4(t_2)^5$	1	$(e)^4(t_2)^5$	1
	10	$(e)^4(t_2)^6$	0	$(e)^4(t_2)^6$	0

^a Тетраэдрические комплексы слабого поля очень немногочисленны.

дит спаривание электронов в октаэдрических и тетраэдрических комплексах в предельных случаях слабого и сильного поля. В табл. 15.2 приведены характерные данные о спектральных и магнитных свойствах некоторых октаэдрических комплексов.

Гораздо труднее поддаются описанию свойства плоскоквадратных комплексов. Это прежде всего связано с наличием у них трех параметров расщепления. Кроме того, каждый из уровней может иметь различную энергию спаривания. Чтобы предсказать число неспаренных электронов, необходимо знать, превышает ли энергия спаривания первое расщепление в кристаллическом поле, сумму первого и второго расщеплений или же сумму всех трех расщеплений.

Таблица 15.2. Спектральные и магнитные свойства комплексов переходных металлов с конфигурацией d^6

Комплекс	Окраска	ΔE^a , см ⁻¹	Магнитные свойства ^b
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Желтая	31 000	Диамагнитный
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Бледно-зеленая	10 400	Парамагнитный
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Желтая	21 000	Диамагнитный
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Красная	16 600	»
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	Зеленая	11 800	Парамагнитный

^a Первый переход, не связанный с изменением мультиплетности. ^b Парамагнитные комплексы имеют четыре неспаренных электрона.

15.5. Символы термов

Поскольку в координационных комплексах вырожденные уровни могут быть частично заполненными, из одной и той же электронной конфигурации могут возникать различные термы. Эти термы можно найти уже известными нам методами. Энергетическую последовательность термов нельзя полностью установить без реального проведения каких-либо расчетов многоэлектронных состояний. Но некоторые качественные выводы относительно этой последовательности удастся делать на основе рассмотрения атомных термов в пределе слабого поля и конфигураций в пределе сильного поля.

Рассмотрим, например, систему d^3 в октаэдрическом поле. Можно ожидать, что основное состояние этой системы является кваттетным. Для свободного атома металла возможны два значения L , которые могут соответствовать значению $S = 3/2$. Этими допустимыми термами (пренебрегая значениями J) являются 4F и 4P , причем терм 4F соответствует основному состоянию. Есть основания ожидать, что кваттетное состояние окажется основным состоянием комплекса. Кроме того, орбитальная симметрия должна определяться орбитальной симметрией терма F свободного атома металла. Отображая представление D_g^3 сферической группы $O(3)$ на точечную группу O_h комплекса, получим представления A_{2g} , T_{1g} и T_{2g} . Основное состояние комплекса должно соответствовать одному из них. (Терм P при отображении на группу O_h дает T_{1g} .)

Дополнительные сведения удастся получить из рассмотрения орбитальных конфигураций, которые могут возникать в комплексе. Этими конфигурациями, в порядке повышения энергии,

являются $(t_{2g})^3$, $(t_{2g})^2(e_g)$, $(t_{2g})(e_g)^2$ и $(e_g)^3$. (Последняя из них не может приводить к квартетному состоянию.) Конфигурация $(t_{2g})^3$ соответствует наиболее низкой энергии. Проектируя ее на представление $[1^3]$ группы $S(3)$, чтобы найти пространственное представление, соответствующее квартетному спиновому состоянию, мы обнаруживаем, что это приводит к представлению A_{2g} группы O_h . Следовательно, основным состоянием комплекса является состояние ${}^4A_{2g}$.

Другие термы, которые могут быть построены из различных конфигураций, показаны в табл. 15.3. При построении этой таблицы следует проектировать субконфигурацию $(t_{2g})^2$ как на представление $[2]$ (для синглетного состояния), так и на представление $[1^2]$ (для триплетного состояния) группы $S(2)$. При комбинировании этой субконфигурации с одним e_g -электроном только ее триплетное состояние может приводить к квартетному состоянию, однако и синглетное, и триплетное состояния субконфигурации могут приводить к дублетному спиновому состоянию. Аналогичные соображения применимы к субконфигурации $(e_g)^2$.

Таблица 15.3. Термы, способные возникать в октаэдрических комплексах переходных металлов с конфигурацией d^3

Конфигурация	Спиновая мультиплетность	Термы
$(t_{2g})^3$	4 2	${}^4A_{2g}$ ${}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$
$(t_{2g})^2(e_g)^1$	4 2	${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ ${}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$
$(t_{2g})^1(e_g)^2$	4 2	${}^4T_{1g}$ ${}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$
$(e_g)^3$	2	2E_g

В пределе сильного поля последовательность энергий определяется конфигурацией и спиновой мультиплетностью в рамках данной конфигурации. Энергетическую последовательность различных состояний (термов) в рамках одной конфигурации и мультиплетность нельзя установить без проведения конкретных расчетов энергий этих состояний. В случаях, промежуточных между пределами слабого и сильного поля, последовательность уровней зависит от соотношения между расщеплением в кристаллическом поле и энергией межэлектронного отталкивания. Подробные диаграммы энергетических уровней (в зависимости от значений параметров) для всех возможных заселенностей d -уровня опубликованы в работах Оргела, Танабе и

Сугано, а также других авторов. Эти диаграммы используются для оценки значений параметров по экспериментальным спектральным данным.

Литература

1. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
2. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York, 2d ed., 1971.
3. *Figgs B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Wiley-Interscience, New York, 1966.
4. *Hatfield W. E., Parker W. E.*, Symmetry in Chemical Bonding and Structure, Charles E. Merrill Publishing Co., Columbus, O., 1974.
5. *Jorgensen C. K.*, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1962.
6. *Kettle S. F. A.*, Coordination Compounds, Appleton-Century-Crofts, New York, 1969.

Задачи

15.1*. Найдите возможные символы термов для триплетной электронной конфигурации $(t_2)^2$ тетраэдрической молекулы.

15.2*. Определите характер расщепления в кристаллическом поле октаэдрической симметрии для набора f -орбиталей.

15.3*. Используя приведенные ниже типичные значения параметров кристаллического поля для плоскоквадратных комплексов, определите орбитальную заселенность в таких комплексах с конфигурациями металла от d^1 до d^9 , а также число неспаренных электронов в каждом случае. Параметры, характеризующие расщепление: $\Delta_1 \approx 26\,500 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_2 \approx 4300 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_3 \approx 7100 \text{ см}^{-1}$; энергия спаривания $\gamma_{ii} \approx 4500 \text{ см}^{-1}$.

15.4*. Какова энергия первого электронного перехода для каждого случая в предыдущей задаче? Следует принять во внимание все различия в электронном отталкивании для основного и возбужденных состояний.

15.5*. Найдите символы термов для основного состояния в каждом из случаев, указанных в задаче 15.3.

15.6. Выполните в рамках приближения Хюккеля молекулярно-орбитальный расчет для тетраэдрического комплекса CoCl_4^{2-} . Атом кобальта следует рассматривать как тетраэдрически гибридный, с четырьмя эквивалентными гибридными орбиталями. В качестве базисных функций на металле используйте тетраэдрически гибридные орбитали (T) и набор d -орбиталей, а также предположите, что каждый лиганд вносит в базис одну орбиталь σ -типа. В качестве основных параметров расчета выберите $\langle T|\hat{h}|T \rangle = \alpha$ и $\langle T|\hat{h}|L \rangle = \beta$, а остальные параметры примите равными $\langle d|\hat{h}|d \rangle = \alpha + 1,5\beta$, $\langle L|\hat{h}|L \rangle = \alpha - \beta$, $\langle T|\hat{h}|T' \rangle = 0,34\beta$ и $\langle T|\hat{h}|d \rangle = 0,05\beta$. Найдите конфигурацию основного состояния (исходя из предположения о том, что заселение орбиталей осуществляется по схеме, соответствующей пределу сильного поля), символ терма основного состояния и энергию первого электронного перехода. (Заметим, что рассматриваемая модель не включает матричных элементов гамильтониана между d -орбиталями и орбиталями лигандов.)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

16.1. Нормальные колебания и нормальные координаты

В принципе инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния любой молекулы могут быть вычислены путем прямого решения уравнения Шредингера без использования приближения Борна — Оппенгеймера. Однако такое решение обычно считается слишком трудным для практического применения, хотя в данном направлении ведется определенная работа. Решение задачи о колебаниях чаще всего основывается на введении внутренних координат смещения, описывающих смещения атомов из их равновесных положений, а также эмпирически определенных силовых постоянных. Наиболее подробные исследования колебаний включают определение силовых постоянных из экспериментальных колебательных спектров с последующим вычислением спектра по этим постоянным. Успех исследования оценивается по тому, насколько хорошо согласуются между собой рассчитанные и экспериментальные спектры.

Изучение молекулярных колебаний открывает перед химиками еще одну интересную область, в которой для решения квантовомеханической задачи применяется разложение по базисному набору. В гл. 4 было показано, что квантовомеханическое решение проблемы гармонического осциллятора является хорошим приближением для описания колеблющейся двухатомной молекулы. В рамках этого приближения колебательные энергетические уровни такой молекулы являются просто собственными значениями энергии гармонического осциллятора. В разд. 4.3 мы кратко обсудили колебания многоатомных молекул, рассматривая их как систему связанных гармонических осцилляторов. Такой подход хорош своей общностью, но на практике трудно реализуем.

Нормальным колебанием молекулы считается такой тип колебаний, когда все ее атомы одновременно проходят через свои равновесные положения и одновременно достигают своих максимальных смещений. *Нормальные координаты* определяются как система координат, которая описывает такое движение и в которой как кинетическая, так и потенциальная энергия могут быть представлены в виде суммы членов, зависящих каждый

только от одной нормальной координаты. Для каждой молекулы число нормальных координат совпадает с числом колебательных степеней свободы ($3N - 6$ для произвольной многоатомной молекулы либо $3N - 5$ для линейной молекулы, где N — число атомов). При использовании нормальных координат колебательный гамильтониан молекулярной системы превращается в сумму членов, каждый из которых зависит только от одной нормальной координаты. Это позволяет выразить колебательную волновую функцию в виде простого произведения функций, каждая из которых зависит только от одной нормальной координаты. С формальной точки зрения проблема в таком виде напоминает простую теорию Хюккеля, где гамильтониан тоже выражается в виде суммы одноэлектронных членов и многоэлектронная волновая функция является простым произведением одноэлектронных функций. Но при этом имеется одно существенное отличие.

Каждая нормальная координата описывает одновременное смещение многих частиц (ядер). Следовательно, колебательный гамильтониан, записанный в нормальных координатах, не является простой суммой одночастичных гамильтонианов, а волновая функция — произведением одночастичных функций. На самом деле такой гамильтониан представляет собой сумму членов, описывающих независимые колебания, а волновая функция является произведением волновых функций таких колебаний. Квантовомеханическое описание в данном случае относится скорее к свойству — колебанию, чем к частицам. Хотя это замечание может показаться малосущественным, на самом деле оно имеет важные последствия. Дело в том, что колебания обладают свойствами бозонов в отличие от электронов, обладающих свойствами фермионов. Следовательно, полная колебательная волновая функция молекулы должна быть полносимметричной, а не полностью антисимметричной (как фермионные функции). Это означает, что в основном колебательном состоянии все колебания описываются колебательной функцией с минимальной энергией. Бозонные свойства проявляются также у обертонов вырожденных колебаний.

16.2. Базисные функции и гамильтониан

Базисные функции, используемые для построения волновых функций в нормальных координатах, обычно соответствуют локализованным внутренним колебаниям, например валентные колебания связей и деформации валентных углов. Нормальные колебания могут быть выражены как линейные комбинации смещений, соответствующих этим колебаниям. Как правило, при этом используются массо-взвешенные координаты. Записанный

через нормальные координаты Q колебательный гамильтониан имеет вид [см. выражение (4.4)]

$$\hat{H} = \sum_{a=1}^{3N-L} \frac{1}{2} (\dot{Q}_a^2 + K_a Q_a^2) \quad (16.1)$$

где L равно 5 или 6 (в зависимости от линейного или нелинейного строения молекулы), а $\dot{Q}$ означает производную по времени от Q . Нормальные координаты могут быть выражены через массовзвешенные декартовы координаты смещений ($q_i = m_i^{1/2} x_i$) либо через массовзвешенные внутренние координаты смещений (S_m):

$$Q_a = \sum_i c_{ai} q_i \quad \text{или} \quad Q_a = \sum_m c_{am} S_m \quad (16.2, 16.3)$$

(Выбор внутренних координат неоднозначен: Существует бесконечное число способов их выбора.) Силовые постоянные удобно выражать в терминах локализованных внутренних колебаний, однако кинетическую энергию легче всего выражать через декартовы координаты. Вместе с тем внутренние координаты могут быть представлены как линейные комбинации декартовых координат. Для решения задачи все должно быть выражено в одной и той же системе координат. Обычно сначала кинетическую энергию выражают в декартовой системе координат, а затем ее преобразуют в систему внутренних координат.

Колебательные волновые функции могут быть представлены как линейные комбинации базисных функций χ_s , являющихся колебательными функциями гармонического осциллятора в системе внутренних координат или декартовой системе координат:

$$\psi_v = \sum_s c_s \chi_s \quad (16.4)$$

Далее логично было бы найти ожидаемое значение гамильтониана, соответствующее такой волновой функции, и минимизировать его с учетом требования нормировки подобно тому, как это делается в уже знакомой нам теории МО ЛКАО. Такой подход действительно применялся в некоторых случаях, однако для широкого использования он непрактичен. Построение интегралов перекрывания между всеми членами базисного набора представляет собой весьма сложную задачу. Но еще труднее вычислять интегралы взаимодействия. Вместо этого можно эмпирически установить внутренние силовые постоянные, а следовательно, матричные элементы потенциальной энергии. Поэтому если можно построить секулярное уравнение, включающее только потенциальную и кинетическую энергии, то его удастся решить с использованием доступной информации.

Здесь уместно сделать важное замечание, относящееся как к декартовым координатам смещений, так и к внутренним координатам смещений. Декартовых координат всегда больше, и иногда число внутренних координат превышает число колебаний. При решении задачи это приводит к появлению так называемых «неистинных» колебаний, или колебаний с нулевыми частотами.

16.3. Секулярное уравнение

Допустим, что имеется система массо-взвешенных, но неортогональных координат смещений S_i (внутренние координаты); их производные по времени обозначим как $\dot{S}_i$. Тогда кинетическую энергию T и потенциальную энергию V молекулы можно представить следующими выражениями (см. разд. 4-3 в книге [6]):

$$2T = \sum_i \sum_j t_{ij} \dot{S}_i \dot{S}_j \quad (16.5)$$

$$2V = \sum_i \sum_j f_{ij} S_i S_j \quad (16.6)$$

где f_{ij} — силовая постоянная, связывающая изменение потенциальной энергии со смещениями S_i и S_j , а t_{ij} — постоянная, введение которой обусловлено неортогональностью координат. [Обратимся к случаю двухатомной молекулы. Здесь $\dot{S}_i$ и S_j дают Δq , и имеется только одна координата колебаний. Постоянная t_{ij} равна единице, а выражение для энергии сводится к формуле (4.4).] Согласно второму закону Ньютона, можно записать

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_j} + \frac{\partial V}{\partial S_j} = 0 \quad (16.7)$$

Но из выражения (16.5) следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_j} &= \sum_i \frac{t_{ij}}{2} \dot{S}_i \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_j} &= \sum_i \frac{t_{ij}}{2} \ddot{S}_i \end{aligned} \quad (16.8)$$

а из выражения (16.6) в свою очередь

$$\frac{\partial V}{\partial S_j} = \sum_i \frac{f_{ij}}{2} S_i \quad (16.9)$$

Умножая эти результаты на 2 и подставляя в уравнение (16.7), получаем уравнение

$$\sum_i (t_{ij} \ddot{S}_i + f_{ij} S_i) = 0 \quad (16.10)$$

которое подобно уравнению (4.14).

Уравнение (16.10) может иметь решение вида

$$S_i = A_i e^{i\omega t} \quad (16.11)$$

где $\omega = 2\pi\nu$. Подставляя его в уравнение (16.10), находим

$$\sum_i (-t_{ij}\omega^2 A_i e^{i\omega t} + f_{ij} A_i e^{i\omega t}) = 0 \quad (16.12)$$

или

$$\sum_i (f_{ij} A_i - t_{ij}\omega^2 A_i) = 0 \quad (16.13)$$

Для того чтобы уравнение (16.13) выполнялось в общем случае, детерминант из коэффициентов перед величинами A_i должен быть равен нулю, т. е. должно удовлетворяться уравнение

$$\det |f_{ij} - t_{ij}\omega^2| = 0 \quad (16.14)$$

или, в матричной форме,

$$|\mathbf{F} - \mathbf{T}\omega^2| = 0 \quad (16.14a)$$

Матрица $\mathbf{F}$ является матрицей силовых постоянных, связанных с внутренними координатами. Матрица $\mathbf{T}$ связана с неортogonalностью внутренних координат (не следует путать ее с кинетической энергией). Выражение для кинетической энергии, записанное через массо-взвешенные декартовы координаты q_i , имеет вид

$$2T = \sum_i \dot{q}_i^2 = \sum_i p_i^2 \quad (16.15)$$

где p_i — импульс, связанный с координатой q_i , т. е. зависящий от q_i :

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \dot{q}_i \quad (16.16)$$

В общем случае суммирование в выражении (16.15) должно проводиться по $3N$ декартовым координатам системы из N атомов. Допустим теперь, что внутренние координаты S_i выражены как линейные комбинации координат q_i :

$$S_i = \sum_t D_{ti} q_t \quad (16.17)$$

Тогда

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_t \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_i} \quad (16.18)$$

Но $\partial T / \partial \dot{S}_t$ можно определить как импульс P_t , а $\partial \dot{S}_t / \partial \dot{q}_i = D_{ti}$ [согласно выражению (16.17)]. Следовательно, p_i можно записать как

$$p_i = \sum_t P_t D_{ti} \quad (16.19)$$

Подставляя это выражение в равенство (16.15), получим

$$2T = \sum_i \sum_t \sum_s P_t D_{ti} D_{is} P_s \quad (16.20)$$

Последовательность индексов выбрана в соответствии с векторно-матричным обозначением. Если $\mathbf{P}$ — вектор-столбец, а $\mathbf{D}$ — квадратная матрица, то выражение (16.20) можно переписать в виде

$$2T = \mathbf{P}^+ \mathbf{D} \mathbf{D}^+ \mathbf{P} \quad (16.21)$$

В системе немассо-взвешенных декартовых координат

$$q_i = m_i^{1/2} x_i$$

$$S_t = \sum_i D_{ti} q_i = \sum_i D_{ti} m_i^{1/2} x_i \quad (16.22)$$

Но S_t можно также выразить в виде линейной комбинации немассо-взвешенных декартовых координат

$$S_t = \sum_i B_{ti} x_i \quad (16.23)$$

Сравнивая выражения (16.22) и (16.23), можно видеть, что

$$D_{ti} = m_i^{-1/2} B_{ti} \quad (16.24)$$

или
$$\sum_i D_{ti} D_{is} = \sum_i m_i^{-1} B_{ti} B_{is} \equiv G_{ts} \quad (16.25)$$

Если матрицу $\mathbf{G}$ определить следующим образом:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^+ \quad (16.26)$$

где $\mathbf{M}^{-1}$ — диагональная матрица, диагональными элементами которой являются обратные массы, а $\mathbf{B}$ — матрица, связывающая $\mathbf{S}$ -координатный вектор с вектором $\mathbf{x}$, то выражение (16.21) можно переписать так:

$$2T = \mathbf{P}^+ \mathbf{G} \mathbf{P} \quad (16.27)$$

или, через индивидуальные матричные элементы,

$$2T = \sum_t \sum_s P_t G_{ts} P_s \quad (16.27a)$$

Однако выражение (16.5) записано через $\dot{\mathbf{S}}$, а не через $\mathbf{P}$. Но если учесть, что

$$\dot{S}_t = \frac{\partial T}{\partial P_t} = \sum_s G_{ts} P_s \quad (16.28)$$

или

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{G} \mathbf{P}$$

то отсюда следует

$$\mathbf{P} = \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}} \quad (16.29)$$

и

$$2T = \dot{\mathbf{S}}^+ (\mathbf{G}^{-1})^+ \mathbf{G} \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{S}}^+ \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}} \quad (16.30)$$

Сравнивая выражения (16.30) и (16.5), можно видеть, что для индивидуальных элементов получается такой результат:

$$t_{ij} = (G^{-1})_{ij} \quad (16.31)$$

Теперь уравнению (16.14а) можно придать вид

$$|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1}\omega^2| = 0 \quad (16.32)$$

или, после умножения на $\mathbf{G}$,

$$|\mathbf{FG} - \omega^2\mathbf{E}| = 0 \quad (16.33)$$

где $\mathbf{E}$ — единичная матрица, т. е. матрица, диагональные элементы которой равны единице, а недиагональные — нулю. Таким образом, нам удалось построить секулярное уравнение, в которое входят силовые постоянные и матрица $\mathbf{G}$.

16.4. Силовые поля

Если расписать уравнение (16.33) через индивидуальные матричные элементы, то оно приобретает вид

$$\begin{vmatrix} \sum_j f_{1j}G_{j1} - \omega^2 & \sum_j f_{1j}G_{j2} & \sum_j f_{1j}G_{j3} \dots \\ \sum_j f_{2j}G_{j2} & \sum_j f_{2j}G_{j2} - \omega^2 & \sum_j f_{2j}G_{j3} \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (16.34)$$

Как уже упоминалось выше, величины f_{ij} являются силовыми постоянными, а величины G_{ij} описываются выражением (16.25). Матричные элементы G_{ij} определяются через внутренние координаты, т. е. через декартовы координаты смещений. Хотя их нахождение может оказаться довольно сложным (см. по этому поводу литературу в конце главы), после сделанного выбора внутренних координат они устанавливаются однозначно. Вместе с тем не существует единого мнения по вопросу о том, как выбирать силовые постоянные. Вообще говоря, при наличии m внутренних координат может существовать $m(m+1)/2$ независимых силовых постоянных (поскольку $f_{ij} = f_{ji}$). Некоторые из них могут совпадать вследствие симметрии, но число всех неэквивалентных силовых постоянных может намного превышать число основных колебаний системы.

Для ограничения числа членов в разложении (16.6) вводятся различные приближения. Наиболее очевидное из них (с интуитивной точки зрения) называется приближением *валентно-силового поля* (VFF). Потенциальная энергия записывается как функция изменений лишь длин связей и валентных углов:

$$2V_{\text{VFF}} = \sum_b^{\text{по связям}} f_b (\Delta d_b)^2 + \sum_a^{\text{по углам}} f_a (d \Delta \alpha_a)^2 \quad (16.35)$$

где α_a — половина валентного угла, а d — длина колеблющейся связи. Это приближение оказывается удачным для достаточно простых молекул, но в своей простейшей форме оно не учитывает торсионных колебаний и других типов внутренних движе-

ний, для описания которых необходимо одновременно рассматривать более трех атомов. (Однако это приближение можно расширить, учитывая в нем подобные движения.) Главным недостатком приближения валентно-силового поля является то, что из-за пренебрежения недиагональными членами вида f_{ij} оно не учитывает взаимодействий между различными функциями потенциальной энергии. В приближении валентно-силового поля матрица $\mathbf{F}$ имеет диагональную форму.

Приближение *обобщенного валентно-силового поля* (GVFF), в сущности, отличается от приближения валентно-силового поля только включением в рассмотрение недиагональных элементов матрицы $\mathbf{F}$:

$$2V_{\text{GVFF}} = \sum_b^{\text{по связям}} f_b (\Delta d_b)^2 + \sum_a^{\text{по углам}} f_a (d \Delta \alpha_a)^2 + \\ + \sum_b \sum_{b'} f_{bb'} \Delta d_b \Delta d_{b'} + \sum_a \sum_b f_{ab} (d \Delta \alpha_a) (\Delta d_b) + \\ + \sum_a \sum_{a'} f_{aa'} (d \Delta \alpha_a) (d' \Delta \alpha_{a'}) \quad (16.36)$$

Здесь в число углов входят и те, которые описывают торсионные колебания. В результате может возникнуть больше элементов матрицы силовых постоянных, чем основных колебаний. (В табл. 16.1 показаны результаты, к которым приводит учет недиагональных элементов матрицы силовых постоянных для нескольких небольших молекул.) Предложены также другие формы приближения силового поля, часть из которых учитывает

Таблица 16.1. Сопоставление валентно-силового поля^а и обобщенного валентно-силового поля^б для некоторых простых молекул

Молекула	f_b^B	$f_{b'}$	f_a^r	$f_{bb'}^d$	f_{ab}^e
CO ₂	16,8 15,5	14,2*	0,57 0,57	1,3	
HCN	5,8 5,7	17,9 18,6	0,20 0,20	—0,22	
H ₂ O	7,9 8,43		0,70 0,77	—0,10	0,25

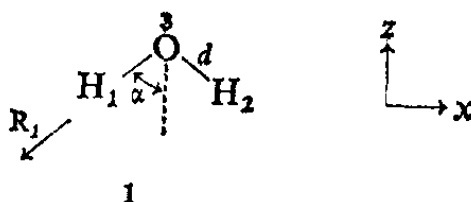
^а Первая строка для каждой молекулы. ^б Вторая строка для каждой молекулы. ^в Силовая постоянная валентного колебания (10² Н/м). ^г Силовая постоянная деформационного колебания. ^д Недиagonalная постоянная взаимодействия валентных колебаний двух связей. ^е Недиagonalная постоянная взаимодействия валентного колебания (связи) и деформационного колебания (угла). * Первое значение вычислено из симметричного валентного колебания, а второе — из антисимметричного.

поправки на аигармоничность колебаний и вклады в энергию от несвязанных взаимодействий. При исследовании колебательных спектров по методу нормальных координат большая часть работы падает на выбор используемого типа силового поля.

16.5. Учет симметрии

При изучении молекулярных колебаний большую помощь оказывают применение теории групп и учет симметрии. Определение разрешенных типов симметрии для нормальных колебаний и установление колебательных правил отбора могут полностью основываться на теории групп. Кроме того, для снижения размерности секулярного детерминанта можно сконструировать симметризованные линейные комбинации внутренних координат, называемые *координатами симметрии*. Эти применения теории групп и симметрии полностью аналогичны соответствующим применениям в методе МО ЛКАО. В качестве примеров рассмотрим молекулы воды и метана.

Определение типов симметрии колебаний может основываться на использовании локальной симметрии и корреляционных диаграмм. Рассмотрим сначала молекулу воды (1), для



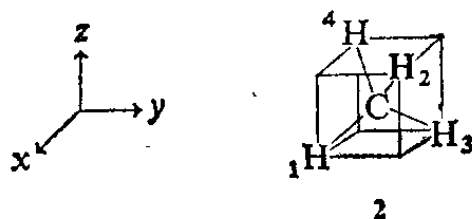
которой ориентацию декартовой системы координат выберем, как указано справа от схемы молекулы (ось y направлена за плоскость рисунка), а система внутренних координат указана на схеме молекулы. Молекула воды имеет симметрию C_{2v} . Такой же локальной симметрией обладает атом кислорода. Атомы водорода имеют локальную симметрию C_s . При рассмотрении колебаний в качестве базисного набора можно выбрать набор декартовых координат смещений на каждом атоме молекулы. Поскольку атом кислорода имеет локальную симметрию C_{2v} , его координата z преобразуется по представлению A_1 , а x и y — по представлениям B_1 и B_2 . Соответственно локальной симметрии C_s атомов водорода их локальные координаты y преобразуются по представлению A'' , а каждая из координат x и z — по представлению A' .

Корреляционная диаграмма, связывающая группу C_s с группой C_{2v} , приведена на рис. 14.1. Из нее видно, что представление A' группы C_s коррелирует с представлениями A_1 и B_1 группы C_{2v} , а представление A'' — с представлениями A_2 и B_2 . Следовательно, из имеющегося базисного набора можно построить три молекулярные колебательные функции, принадлежащие пред-

ставлению A_1 , три функции представления B_1 (в каждом случае содержащие по одной базисной функции от атома кислорода и по две от атомов водорода), одну функцию представления A_2 (из базисных функций атомов водорода) и две функции представления B_2 (одну из базисной функции кислорода и другую из базисных функций атомов водорода). Эти функции описывают все движения, возможные в системе из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Они включают поступательные движения и вращения молекулы как целого (иногда называемые неистинными колебаниями или колебаниями с нулевой энергией). Если исключить эти виды движения, то все остальные соответствуют истинным колебаниям. Типы симметрии функций, описывающих поступательные и вращательные движения, можно найти при помощи таблиц характеров. Поступательные движения преобразуются подобно трем векторам x , y и z (в рассматриваемом случае они преобразуются как вклады атома кислорода в движения молекулы), т. е. по представлениям A_1 , B_1 и B_2 . Трансформационные свойства вращений также указаны в таблицах характеров, обычно символами R_x , R_y и R_z . В группе C_{2v} они преобразуются по представлениям A_2 , B_1 и B_2 . С учетом этого в числе чисто колебательных представлений остаются только A_1 и B_1 .

Установление колебательных правил отбора осуществляется обычным способом. Произведение представлений исходного и конечного состояний должно содержать в своем разложении представление оператора перехода. В случае колебаний исходным состоянием является основное состояние, обладающее симметрией гамильтониана для основного состояния. Оно должно быть полносимметричным. Вывод правила отбора основывается на том, что разрешенный колебательный переход должен происходить в возбужденное колебательное состояние, которое обладает трансформационными свойствами какой-либо компоненты оператора перехода. Для обычного поглощения или испускания излучения (инфракрасная спектроскопия) речь идет о компонентах дипольного оператора. В группе C_{2v} компоненты дипольного оператора преобразуются по представлениям A_1 , B_1 или B_2 . Все эти типы симметрии колебаний молекулы воды отвечают разрешенным в инфракрасном спектре переходам. В спектроскопии комбинационного рассеяния оператором перехода является оператор поляризуемости, который преобразуется как квадрат дипольного оператора. Его компоненты зависят от декартовых координат как x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz и yz . Представления, по которым преобразуются эти компоненты, обычно тоже указываются в таблицах характеров. Для группы C_{2v} имеются компоненты поляризуемости, которые преобразуются по каждому из ее представлений. Следовательно, любой тип колебаний молекулы с

симметрией C_{2v} оказывается разрешенным в ее спектре комбинационного рассеяния.



Рассмотрим теперь молекулу метана (2). На приведенной здесь схеме она изображена внутри куба, вдоль граней которого ориентированы оси декартовой системы координат. Молекула метана имеет точечную группу симметрии T_d . Локальная симметрия атома углерода совпадает с T_d . Атомы водорода имеют локальную группу симметрии C_{3v} . Координаты x , y и z на атоме углерода преобразуются вместе по представлению T_2 группы T_d . В локальной группе симметрии C_{3v} локальная ось z , совпадающая с осью C_3 , преобразуется по представлению A_1 . Локальные координаты x и y преобразуются вместе по представлению E .

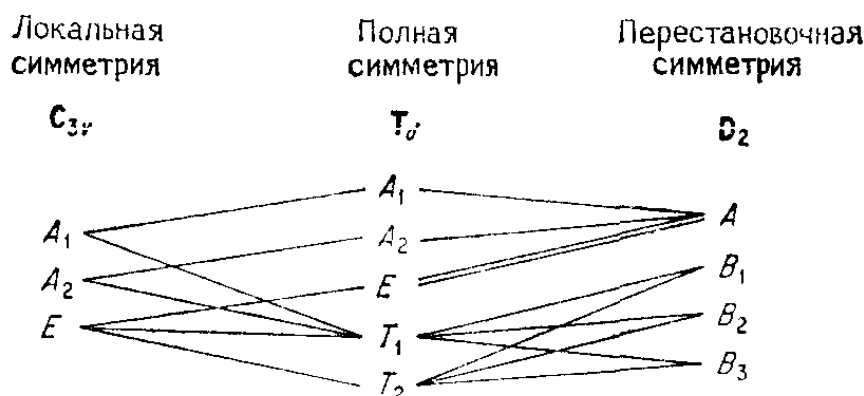


Рис. 16.1. Корреляции представлений подгрупп C_{3v} и D_2 с представлениями точечной группы T_d .

На рис. 16.1 показана корреляционная диаграмма, связывающая представления групп C_{3v} и T_d . Из этого рисунка видно, что представление A_1 группы C_{3v} коррелирует с представлениями A_1 и T_2 группы T_d , а представление E группы C_{3v} — с представлениями E , T_1 и T_2 группы T_d . Следовательно, коллективные движения атомов метана преобразуются по представлениям A_1 , E , T_1 (во всех случаях движения атомов водорода) и по трем представлениям T_2 (в одном случае движения атомов углерода и в двух других — движения атомов водорода). Поступательные движения молекулы как целого преобразуются по представлению T_2 , а вращательные — по представлению T_1 . С учетом этого на долю колебательных движений остаются A_1 , E и два представления T_2 . Все компоненты дипольного оператора в группе T_d преобразуются вместе по представлению T_2 ; поэтому в инфракрасном спектре метана разрешены только колебания симметрии T_2 . Компоненты оператора поляризуемости, ответственного

за спектр комбинационного рассеяния, преобразуются по представлениям A_1 , E и T_2 . Все колебания этих типов симметрии разрешены в спектре комбинационного рассеяния метана.

16.6. Вода

В качестве первого примера подробного описания молекулярных колебаний по методу нормальных координат рассмотрим молекулу воды. Обозначим смещения декартовых координат как X_i , Y_i и Z_i , а смещения внутренних координат как R_i и $2A$. Из геометрического рассмотрения структуры 1 можно видеть, что движения атомов кислорода и водорода описываются функциями

$$R_1 = -X_1 \sin \alpha - Z_1 \cos \alpha + X_3 \sin \alpha + Z_3 \cos \alpha \quad (16.37a)$$

$$R_2 = X_2 \sin \alpha - Z_2 \cos \alpha - X_3 \sin \alpha + Z_3 \cos \alpha \quad (16.37b)$$

$$2A = -\frac{X_1}{d} \cos \alpha + \frac{Z_1}{d} \sin \alpha + \frac{X_2}{d} \cos \alpha + \frac{Z_2}{d} \sin \alpha - \frac{2Z_3}{d} \sin \alpha \quad (16.37b)$$

где d — длина связи. Если ввести вектор-столбцы $\mathbf{R}$ и $\mathbf{X}$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ 2A \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ Z_1 \\ X_2 \\ Z_2 \\ X_3 \\ Z_3 \end{bmatrix} \quad (16.38)$$

то можно записать

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{X} \quad (16.39)$$

где $\mathbf{B}$ — прямоугольная матрица 3×6 .

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -\sin \alpha & -\cos \alpha & 0 & 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \\ 0 & 0 & \sin \alpha & -\cos \alpha & -\sin \alpha & \cos \alpha \\ -\frac{1}{d} \cos \alpha & \frac{1}{d} \sin \alpha & \frac{1}{d} \cos \alpha & \frac{1}{d} \sin \alpha & 0 & -\frac{2}{d} \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (16.40)$$

Введем также матрицу $\mathbf{G}$, определяемую как

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^\dagger \quad (16.41)$$

где $\mathbf{M}^{-1}$ — обратная матрица масс;

$$\mathbf{M}^{-1} = \begin{bmatrix} m_1^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_2^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_3^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_3^{-1} \end{bmatrix} \quad (16.42)$$

Результирующая матрица $\mathbf{G}$ имеет вид

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix} \quad (16.43)$$

где индивидуальные матричные элементы определяются выражениями

$$g_{11} = m_1^{-1} + m_3^{-1} \quad (16.44a)$$

$$g_{12} = g_{21} = m_3^{-1} \cos 2\alpha \quad (16.44б)$$

$$g_{13} = g_{23} = g_{31} = g_{32} = -\frac{m_3^{-1}}{d^2} \sin 2\alpha \quad (16.44в)$$

$$g_{22} = m_2^{-1} + m_3^{-1} \quad (16.44г)$$

$$g_{33} = \frac{m_1^{-1}}{d^2} + \frac{m_2^{-1}}{d^2} + \frac{2m_3^{-1}}{d^2} (1 - \cos 2\alpha) \quad (16.44д)$$

(Заметим, что, поскольку m_1 совпадает с m_2 , g_{22} равно g_{11} .) В приближении обобщенного силового поля матрица $\mathbf{F}$ имеет вид

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} f_R & f_{RR} & df_{RA} \\ f_{RR} & f_R & df_{RA} \\ df_{RA} & df_{RA} & d^2 f_A \end{bmatrix} \quad (16.45)$$

Подстановка выражений (16.43) и (16.45) в уравнение (16.33) позволяет получить секулярное уравнение и найти собственные значения колебательной энергии, однако сначала следует упростить эту задачу путем симметризации. В группе $\mathbf{C}_{2v}$ координата $2A$ имеет симметрию A_1 . Координаты R_i обладают локальной симметрией $\mathbf{C}_s$ и преобразуются в этой группе по представлению A' . Они дают вклады в нормальные координаты симметрии A_1 и B_1 . Обращаясь снова к рис. 14.1, мы видим, что симметричная комбинация R_1 и R_2 приводит к функции A_1 , а их антисимметричная комбинация — к функции B_1 . Таким образом, после нормировки получаются следующие симметризованные внутренние координаты

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 + R_2) \quad (A_1) \quad (16.46a)$$

$$S_2 = 2A \quad (A_1) \quad (16.46б)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 - R_2) \quad (B_1) \quad (16.46в)$$

Это преобразование к симметризованным координатам можно записать в матричной форме:

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{R} \quad (16.47)$$

где $\mathbf{S}$ — вектор-столбец с элементами S_i , вектор $\mathbf{R}$ определяется выражением (16.38), а $\mathbf{U}$ — матрица унитарного преобразования

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad (16.48)$$

Симметризацию матриц $\mathbf{F}$ и $\mathbf{G}$ [определяемых выражениями (16.45) и (16.43) соответственно] можно осуществить, подвергнув их унитарному преобразованию при помощи матрицы $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{F}' = \mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}^\dagger$$

$$\begin{aligned} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{12} & f_{11} & f_{13} \\ f_{13} & f_{13} & f_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} f_{11} + f_{12} & \sqrt{2}f_{13} & 0 \\ \sqrt{2}f_{13} & f_{33} & 0 \\ 0 & 0 & f_{11} - f_{12} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (16.49)$$

$$\mathbf{G}' = \mathbf{U}\mathbf{G}\mathbf{U}^\dagger$$

$$\begin{aligned} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{11} & g_{13} \\ g_{13} & g_{13} & g_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} g_{11} + g_{12} & \sqrt{2}g_{13} & 0 \\ \sqrt{2}g_{13} & g_{33} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} - g_{12} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (16.50)$$

Заметим, что обе полученные матрицы факторизуются каждая на матрицу 2×2 , соответствующую функциям представления A_1 , и матрицу 1×1 , соответствующую представлению B_1 . Их произведение должно иметь такую же структуру.

Молекула воды характеризуется тремя основными колебаниями. С учетом недиагональных элементов [см. выражение (16.45)] матрица силовых постоянных имеет четыре неэквивалентных элемента; следовательно, для полного определения си-

ловых постоянных экспериментальной информации недостаточно. Выход из положения можно найти, исследуя изотопно-замещенные молекулы воды, в предположении, что изотопное замещение не влияет на силовые постоянные. В паровой фазе валентное колебание A_1 наблюдается при $3651,7 \text{ см}^{-1}$, валентное колебание B_1 — при $3755,8 \text{ см}^{-1}$ и деформационное колебание A_1 — при $1595,0 \text{ см}^{-1}$. В такой простой системе, как молекула воды, становятся очевидными некоторые общие особенности колебательных спектров. Асимметричное колебание, построенное из заданного набора базисных колебаний, в общем случае имеет несколько большую энергию, чем симметричное колебание. Деформационные колебания, включающие заданный набор атомов, обычно характеризуются значительно меньшими энергиями, чем валентные колебания. В колебательном спектре воды помимо основных колебаний наблюдается также ряд обертонов и комбинационных полос. Всего в этом спектре, по данным Герцберга [5], содержатся 19 полос.

16.7. Метан

Структура метана (2) схематически показана на с. 336. То обстоятельство, что она изображена вписанной в куб, облегчает запись выражений для валентных и деформационных колебаний через локальные декартовы координаты смещений. Для валентных колебаний R_1 — R_4 эти выражения имеют вид

$$R_1 = \frac{1}{3} \left[X_1 - Y_1 - Z_1 + \sum_{i \neq 1}^5 (-X_i + Y_i + Z_i) \right] \quad (16.51a)$$

$$R_2 = \frac{1}{3} \left[X_2 + Y_2 + Z_2 + \sum_{i \neq 2}^5 (-X_i - Y_i - Z_i) \right] \quad (16.51б)$$

$$R_3 = \frac{1}{3} \left[-X_3 + Y_3 - Z_3 + \sum_{i \neq 3}^5 (X_i - Y_i + Z_i) \right] \quad (16.51в)$$

$$R_4 = \frac{1}{3} \left[-X_4 - Y_4 + Z_4 + \sum_{i \neq 4}^5 (X_i + Y_i - Z_i) \right] \quad (16.51г)$$

и для деформационных колебаний R_5 — R_{10} :

$$R_5 = 2A_{12} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (-Y_1 - Z_1 + Y_2 + Z_2) + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (X_5 + X_3 + X_4) \quad (16.51д)$$

$$R_6 = 2A_{13} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (X_1 - Y_1 - X_3 + Y_3) - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (Z_5 + Z_2 + Z_4) \quad (16.51е)$$

$$R_7 = 2A_{14} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (X_1 - Z_1 - X_4 + Z_4) + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (Y_5 + Y_2 + Y_3) \quad (16.51\text{ж})$$

$$R_8 = 2A_{23} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (-X_2 + Z_2 + X_3 - Z_3) - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (Y_5 + Y_1 + Y_4) \quad (16.51\text{з})$$

$$R_9 = 2A_{24} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (X_2 + Y_2 - X_4 - Y_4) - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (Z_5 + Z_1 + Z_3) \quad (16.51\text{и})$$

$$R_{10} = 2A_{34} = \frac{1}{\sqrt{6}d} (Y_3 - X_3 - Y_4 + Z_4) - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}d} (X_5 + X_1 + X_2) \quad (16.51\text{к})$$

Отметим, что для определения этих 10 внутренних координат потребовались все 15 декартовых координат смещений. Следовательно, матрица **B** имеет размерность 10×15 . Молекула метана характеризуется девятью нормальными типами колебаний $3N - 6$. Это значит, что число внутренних координат превышает необходимое. Если оставить все как есть, то одна из вычисленных частот колебаний окажется равной нулю. (Задачи о колебаниях часто решают с использованием большего числа внутренних координат, чем число нормальных типов колебаний.)

Матрицу **G** можно построить при помощи матрицы **B**, а матрицу **F** — при помощи координат R_i . В результате получатся матрицы размерности 10×10 и секулярный детерминант 10×10 . Их можно факторизовать с учетом симметрии, как это было сделано на примере воды. Однако легче сначала найти координаты симметрии (выполнить факторизацию по симметрии), так чтобы вообще не пришлось строить больших матриц **F** и **G**. Эта процедура, в сущности, не отличается от построения матриц на симметризованных функциях в задачах, относящихся к теории молекулярных орбиталей. Симметризованные координаты можно получить с учетом локальной и перестановочной симметрии. Координаты R_i имеют локальную симметрию C_{3v} и перестановочную симметрию D_2 . Эти координаты преобразуются в группе C_{3v} по представлению A_1 . Рис. 16.1 позволяет убедиться, что координаты валентных смещений могут приводить к колебаниям A_1 либо T_2 . Комбинация, соответствующая представлению A перестановочной группы D_2 , приводит к колебанию A_1 , а комбинации B_1 , B_2 и B_3 дают каждая по одной компоненте колебания T_2 . Эти колебания нетрудно записать, пользуясь таб-

Таблица 16.2. Характеры группы D_2 и результаты действия операций этой группы на внутренние координаты R_1, R_5, R_6 и R_7

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1
RR_1	R_1	R_3	R_4	R_2
RR_5	R_5	R_{10}	R_{10}	R_5
RR_6	R_6	R_6	R_9	R_9
RR_7	R_7	R_8	R_7	R_8

лицей характеров и результатами действия операций симметрии, указанными в табл. 16.2:

$$S(A_1) = \hat{P}^A R_1 = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \quad (16.52)$$

или, после нормировки,

$$S(A_1) = \frac{1}{2} (R_1 + R_2 + R_3 + R_4) \quad (16.52a)$$

Одна компонента координаты T_2 имеет вид

$$S_1(T_2) = \hat{P}^{B_1} R_1 = R_1 + R_3 - R_4 - R_2 \quad (16.53)$$

или, после нормировки,

$$S_1(T_2) = \frac{1}{2} (R_1 - R_2 + R_3 - R_4) \quad (16.53a)$$

Координаты деформационных смещений имеют не такую локальную симметрию, как координаты валентных смещений. Однако можно построить линейные комбинации R_5, R_6 и R_7 , имеющие ту же локальную симметрию C_{3v} , что и R_1 . Двумя независимыми линейными комбинациями, которые можно построить таким образом, являются

$$R' = \frac{1}{\sqrt{3}} (R_5 + R_6 + R_7) \quad (16.54a)$$

(в группе C_{3v} эта комбинация преобразуется по представлению A_1) и

$$R'' = \frac{1}{\sqrt{6}} (2R_5 - R_6 - R_7) \quad (16.54b)$$

(эта комбинация преобразуется по представлению E). Из рис. 16.1 видно, что координата представления A_1 группы ло-

кальной симметрии дает вклады в функции представлений A_1 и T_2 в группе T_d . Полносимметричная комбинация деформационных смещений невозможна, так как все углы не могут увеличиваться одновременно. Это соображение позволяет исключить из рассмотрения колебание A_1 , образуемое смещениями R' . Колебания T_2 , образуемые смещениями R' , имеют такой же вид, как и образуемые смещениями R'' , что позволяет пренебречь смещениями R' при рассмотрении колебаний. В отличие от случая A_1 смещения симметрии E локальной группы C_{3v} дают вклад в нормальные координаты колебаний E , T_1 и T_2 . В данном случае мы снова можем игнорировать колебания T_1 . Нетрудно видеть, что выбранные нами внутренние координаты $R_1—R_7$ и R'' (а также координаты, генерируемые из них операциями перестановочной группы) позволяют построить требуемые колебательные функции представлений A_1 , E и двух представлений T_2 . Действуя на выражение (16.54б) проекционным оператором A группы D_2 , получим одну компоненту колебания E :

$$S(E) = \hat{P}^A R'' = \frac{1}{\sqrt{12}} (2R_5 + 2R_{10} - R_6 - R_7 - R_8 - R_9) \quad (16.55)$$

(с учетом нормировки), а действуя проекционным оператором B_1 — одну компоненту колебания T_2 :

$$S_2(T_2) = \hat{P}^{B_1} R'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_6 - R_9) \quad (16.56)$$

Возможно только одно колебание A_1 и одно колебание E ; следовательно, выражения (16.52а) и (16.55) соответствуют двум из окончательных координат колебаний. Координаты T_2 приводят к секулярному детерминанту 2×2 , построенному из функций (16.53а) и (16.56).

Симметризованные матрицы F и G можно построить, находя матричные элементы операторов $\hat{f}$ и $\hat{g}$ на симметризованных координатах. Для матричного элемента f^{A_1} , используя координату A_1 , получим выражение

$$\begin{aligned} f^{A_1} &= \langle S(A_1) | \hat{f} | S(A_1) \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \langle R_1 + R_2 + R_3 + R_4 | \hat{f} | R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \rangle = \\ &= \frac{1}{4} (f_{11} + f_{22} + f_{33} + f_{44} + 2f_{12} + 2f_{13} + 2f_{14} + 2f_{23} + 2f_{24} + 2f_{34}) = \\ &= f_{11} + 3f_{12} = f_R + 3f_{RR} \end{aligned} \quad (16.57)$$

где подобные элементы приняты одинаковыми. Аналогично для g^{A_1} находим

$$g^{A_1} = \langle S(A_1) | \hat{g} | S(A_1) \rangle = g_{11} + 3g_{12} = g_R + 3g_{RR} \quad (16.58)$$

Вид матричных элементов g можно определить либо построением матрицы $\mathbf{G}$ при помощи матриц $\mathbf{B}$ и $\mathbf{M}^{-1}$, либо используя таблицы, приведенные в книгах, которые указаны в литературе к данной главе. Для координаты E матричный элемент f^E можно представить в виде

$$\begin{aligned} f^E &= \langle S(E) | \hat{f} | S(E) \rangle = \\ &= \frac{1}{12} \langle 2R_5 + 2R_{10} - R_6 - R_7 - R_8 - R_9 | \hat{f} | 2R_5 + 2R_{10} - R_6 - R_7 - R_8 - R_9 \rangle = \\ &= \frac{1}{12} (4f_{5,5} + 4f_{10,10} + f_{6,6} + f_{7,7} + f_{8,8} + f_{9,9} + 8f_{5,10} - 4f_{5,6} - 4f_{5,7} - \\ &\quad - 4f_{5,8} - 4f_{5,9} - 4f_{6,10} - 4f_{7,10} - 4f_{8,10} - 4f_{9,10} + 2f_{6,7} + 2f_{6,8} + \\ &\quad + 2f_{6,9} + 2f_{7,8} + 2f_{7,9} + 2f_{8,9}) = f_{5,5} - 2f_{5,6} + f_{5,10} = d^2 (f_A - 2f_{AA} + f_{AA'}) \end{aligned} \quad (16.59)$$

где f_{AA} соответствует взаимодействию смещений двух углов, имеющих общую связь, а $f_{AA'}$ — взаимодействию смещений двух углов, не имеющих общей связи. Точно так же находим

$$g^E = \langle S(E) | \hat{g} | S(E) \rangle = g_A - 2g_{AA} + g_{AA'} \quad (16.60)$$

Координаты T_2 приводят к секулярному детерминанту 2×2 . Для элементов матрицы $\mathbf{F}$ в этом случае получаются выражения

$$\begin{aligned} f_{11}^{T_2} &= \langle S_1(T_2) | \hat{f} | S_1(T_1) \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \langle R_1 - R_2 + R_3 - R_4 | \hat{f} | R_1 - R_2 + R_3 - R_4 \rangle = f_{11} - f_{12} = f_R - f_{RR} \end{aligned} \quad (16.61a)$$

$$\begin{aligned} f_{22}^{T_2} &= \langle S_2(T_2) | \hat{f} | S_2(T_2) \rangle = \frac{1}{2} \langle R_6 - R_9 | \hat{f} | R_6 - R_9 \rangle = \\ &= f_{66} - f_{69} = d^2 (f_A - f_{AA'}) \end{aligned} \quad (16.61b)$$

$$\begin{aligned} f_{12}^{T_2} &= \langle S_1(T_2) | \hat{f} | S_2(T_2) \rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \langle R_1 - R_2 + R_3 - R_4 | \hat{f} | R_6 - R_9 \rangle = \\ &= \sqrt{2} (f_{16} - f_{19}) = \sqrt{2} d (f_{RA} - f_{RA'}) \end{aligned} \quad (16.61b)$$

Постоянная f_{RA} характеризует взаимодействие валентного колебания связи с изменением угла, включающего эту связь, а постоянная $f_{RA'}$ — взаимодействие валентного колебания связи с изменением угла, не относящегося к данной связи. Элементы матрицы $\mathbf{G}$ полностью аналогичны элементам матрицы $\mathbf{F}$. Рассмотрение выражений (16.57), (16.59) и (16.61) показывает, что для описания молекулы метана в рамках приближения обобщенного валентно-силового поля необходимо использовать семь си-

ловых постоянных. Эта молекула имеет всего четыре основных колебания, из которых лишь два активны в инфракрасном спектре. Определение остальных постоянных снова требует применить метод изотопного замещения либо пренебречь некоторыми из рассматриваемых членов. Экспериментально в инфракрасном спектре газообразного метана наблюдаются два колебания симметрии T_2 при $3020,3 \text{ см}^{-1}$ (валентное) и $1306,2 \text{ см}^{-1}$ (деформационное). Колебание A_1 наблюдается при $2914,6 \text{ см}^{-1}$, а колебание E предположительно имеет частоту 1536 см^{-1} (хотя оно теоретически разрешено в спектре комбинационного рассеяния, его прямое наблюдение не подтверждено).

16.8. Общие замечания

Выше мы рассмотрели колебания двух простых молекул, у которых типы колебаний почти полностью определяются свойствами симметрии. В обоих случаях для нахождения всех силовых постоянных в рамках модели обобщенного силового поля требуется больше данных, чем можно получить из экспериментального спектра. Ситуация еще ухудшается для более сложных молекул. Детальный колебательный анализ больших молекул требует применения чрезвычайно сложных вычислительных программ, а часто еще и широкого использования метода изотопного замещения. Учитывая это, приходится уделять большое внимание проблеме выбора модели силового поля и приближений, вводимых при ее конкретном использовании.

Применяемые в колебательном анализе вычислительные программы, в сущности, представляют собой подгоночные программы. Их действие предполагает эмпирический подбор исходных силовых постоянных. Программа позволяет вычислить на основании этих данных колебательный спектр, сопоставляет его с экспериментальным спектром и затем изменяет исходные постоянные до тех пор, пока не будет достигнуто оптимальное согласие вычисленного и экспериментального спектров. Выбор исходных силовых постоянных обычно основывается на том обстоятельстве, что для сходных движений определенной совокупности атомов в родственных молекулах они имеют приблизительно одинаковые значения.

Исследования колебаний дают возможность получить разнообразие сведений. Для достаточно простой молекулы из матрицы G удастся извлечь структурную информацию. Для несколько более сложных молекул такую структурную информацию можно проверить, контролируя, согласуется ли она с вычисленной на ее основании матрицей G . Силовые постоянные валентных колебаний оказываются пропорциональными прочностям связей. Другие силовые постоянные зависят от взаимо-

действий иных типов. Следовательно, экспериментально определяемые силовые постоянные позволяют проверять идеи, касающиеся химической связи.

16.9. Обертоны и комбинационные полосы

В общем случае с нормальным колебанием может быть связано поглощение более одного кванта колебательной энергии, что приводит к появлению обертонов различных колебаний. Такие переходы запрещены правилом отбора для гармонического осциллятора, однако они становятся слабо разрешенными вследствие ангармоничности реальных колебаний. Возможно также осуществление комбинированных переходов с одновременным поглощением одного или нескольких квантов энергии каждым из двух или нескольких типов колебаний. Возникающие при этом колебательные состояния в таких случаях определяются в какой-то мере аналогично тому, как конструируют электронные состояния по данным об орбитальной заселенности. Однако теперь предполагается, что колебательные функции «заселяются» квантом колебательной энергии. За исключением этого единственного отличия, конструирование комбинационных состояний полностью идентично конструированию электронных состояний. Например, для колебательного состояния, включающего одновременные возбуждения колебаний e и t_2 , результирующие состояния должны принадлежать к типам

$$E \times T_2 = T_1 + T_2 \quad (16.62)$$

Для обертонов рассмотрение проводится точно так же, как и для электронных состояний, если колебание является невырожденным. Если же колебание вырождено, то необходимо прибегнуть к симметризации с учетом перестановочной симметрии. При рассмотрении колебаний нужно иметь в виду, что колебательный гамильтониан представляет собой бозонный оператор, как уже упоминалось выше. Это означает, что в случае вырожденного представления следует определять результат симметричного произведения двух таких представлений, т. е. симметричную степень представления, а не антисимметричную степень, как при рассмотрении электронных состояний. Для n -й степени вырожденного представления необходимо проводить симметризацию в соответствии с представлением $[n]$ перестановочной группы S_n . Это выполняется с использованием формулы (7.9). Например, для трехквантового возбуждения e -колебания метана находим

$$\chi[R]; [3] = \frac{1}{6} \{ 1 \times 1 \times [\chi(R)]^3 + 3 \times 1 \times [\chi(R^2) \chi(R)] + \\ + 2 \times 1 \times [\chi(R^3)] \} \quad (16.63)$$

Это дает представление со следующими характеристиками:

T_4	E	$8C_2$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	4	0	0

(16.64)

Оно приводится к представлениям A_1 , A_2 и E , определяющим колебательные состояния, которые возникают из данного обертона.

16.10. Электронно-колебательное, колебательно-вращательное и электронно-колебательно-вращательное взаимодействия

Полное описание состояния молекулы в газовой фазе требует указания ее вращательного колебательного и электронного состояний. Спектроскописты изучают разности энергий между состояниями. В приближениях Борна — Оппенгеймера и независимых частиц полная волновая функция молекулы является простым произведением электронной, колебательной и вращательной волновых функций. Симметрия конкретного состояния определяется произведением представлений для электронной, колебательной и вращательной функций. Спектральные правила отбора зависят от полной симметрии исходного и конечного состояний, а не от индивидуальных типов симметрии волновой функции того или иного вида. Вращательная спектроскопия занимает меньшими энергетическими интервалами, чем колебательная и тем более электронная спектроскопия. Обычно когда изучается вращательный спектр молекулы, она находится в основном электронном и колебательном состояниях. Поэтому в ней возникают лишь изменения вращательного состояния, и накладываемые симметрией правила отбора в этом случае определяются только представлениями вращательных состояний. Эти правила отбора обсуждались в гл. 3.

Поскольку колебательные переходы происходят при более высоких энергиях, чем вращательные, с первыми связана значительно большая энергия, чем со вторыми. Это означает, что колебательный переход, скорее всего, должен сопровождаться вращательными переходами. Данное обстоятельство оказывает большое влияние на вид спектра и обнаруживается в спектрах, полученных в газовой фазе при низких давлениях, как вращательная тонкая структура, накладываемая на колебательный спектр. В жидкой фазе вращательные уровни возмущаются молекулярными взаимодействиями и столкновениями, поэтому вместо обнаруживаемой в газовой фазе тонкой структуры в жидкой фазе наблюдается только уширение колебательных полос. Нередко форма уширенной полосы подобна огибающей вра-

щательной тонкой структуры (плавной кривой, соединяющей максимумы тонкой структуры), наблюдаемой в газовой фазе. В других случаях возникающие в жидкой фазе взаимодействия могут полностью изменить форму полосы. В кристаллической твердой фазе при низких температурах молекулярные вращения не могут осуществляться; тонкая структура полностью исчезает и колебательные полосы становятся очень резкими. Правила

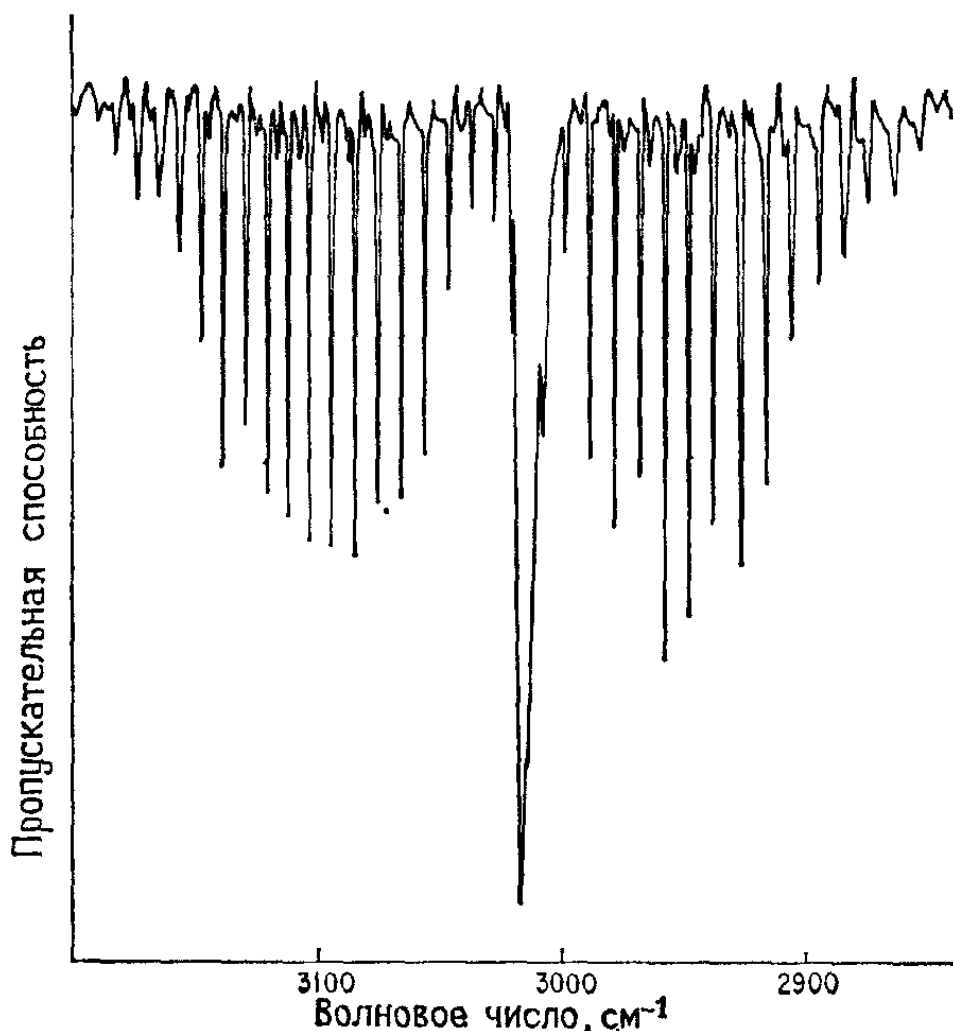


Рис. 16.2. Вращательная тонкая структура колебательной полосы при 3020 см^{-1} в спектре газообразного метана.

отбора для колебательно-вращательных состояний можно получить, отображая представления для вращательных состояний из групп $R(3)$ и $R(2)$ на точечную группу молекулы, а затем комбинируя их с представлениями для колебательных состояний. На рис. 16.2 показана вращательная тонкая структура колебательной полосы с частотой 3020 см^{-1} в спектре метана.

Электронные переходы обычно происходят при значительно больших энергиях, чем колебательные. Следовательно, электронный переход может сопровождаться как колебательными, так и вращательными возбуждениями. В спектрах, полученных в газовой фазе при низких давлениях, часто удается разрешить и те, и другие переходы. В жидкой фазе вращательная тонкая структура утрачивается, а колебательная структура уширяется

в результате столкновений и межмолекулярных взаимодействий. Хотя колебательная структура может оказаться неразрешенной, часто сохраняется характерная форма огибающей полосы. В кристаллической твердой фазе при низких температурах колебательная тонкая структура может снова проявиться в виде хорошо разрешимых линий. Представления возникающих состояний можно получить, рассматривая произведения представлений для электронной, колебательной и вращательной волновых функций.

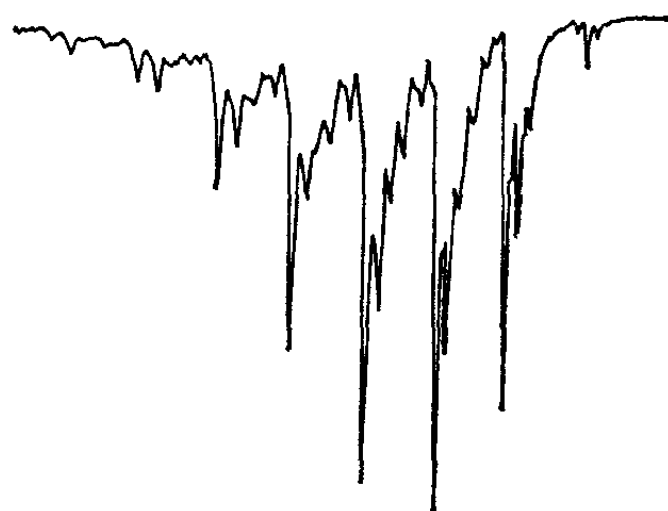


Рис. 16.3. Тонкая структура электронной полосы ${}^1B_{2u}$ в спектре газообразного бензола.

Электронно-колебательные взаимодействия часто делают наблюдаемым переход, запрещенный электронными правилами отбора. Поэтому следует пользоваться объединенными правилами отбора, применяемыми к полным представлениям возникающих сложных состояний, а не к представлениям одних лишь электронных функций. В качестве примера приведем первый синглетный электронный переход в молекуле бензола (${}^1B_{2u} \leftarrow \leftarrow {}^1A_{1g}$). Хотя ни одна компонента дипольного оператора не преобразуется по представлению B_{2u} , полная симметрия возникающих состояний может принадлежать к типу A_{2u} или E_{1u} , если электронный переход сопровождается возбуждением колебаний B_{1g} или E_{2g} . Этот переход в спектре бензола показан на рис. 16.3.

Литература

1. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York, 2d ed., 1971.
2. Ferraro J. R., Ziomek J. S., Introductory Group Theory, Plenum Press, New York, 2d ed., 1975.
3. Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
4. Hatfield W. E., Parker W. E., Symmetry in Chemical Bonding and Structure, Charles E. Merrill Publishing Co., Columbus, O., 1974.
5. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949.
6. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.

Задачи

16.1. Определите возможные типы симметрии нормальных колебаний следующих молекул. Укажите, какие из этих колебаний разрешены в инфракрасном спектре, какие — в спектре комбинационного рассеяния, а какие запрещены.

а)* PF_5 (точечная группа симметрии D_{3h}), б) этилен (D_{2h}), в) XeOF_4 (C_{4v}), г) бензол (D_{6h}), д)* PtCl_4^{2-} (D_{4h}). (Сравните результаты для этого случая с результатами для комплекса симметрии T_d . Инфракрасная спектроскопия является важным методом определения структуры неорганических комплексов.)

16.2. Схематически изобразите и укажите типы симметрии нормальных колебаний молекулы BF_3 .

16.3*. В предположении о применимости модели валентно-силового поля (т. е. считая константы f_{RR} и f_{RA} пренебрежимо малыми) вычислите силовые постоянные f_R и f_A для воды из колебательных данных, приведенных в последнем абзаце разд. 16.6.

16.4. Используя данные о валентно-силовом поле из задачи 16.3, вычислите частоты основных колебаний для D_2O (экспериментальные значения равны 1178,7, 2666 и 2789 см^{-1}).

16.5. Пользуясь данными для обобщенного валентно-силового поля из табл. 16.1, вычислите частоты основных колебаний для D_2O .

16.6. Схематически изобразите предполагаемый вами вид каждого из следующих спектров монооксида углерода CO , который мог бы наблюдаться при очень высоком разрешении: а) микроволновый; б) инфракрасный; в) ультрафиолетовый.

16.7*. Укажите обертона или комбинационные колебательные состояния, которые могут возникать при возбуждении следующих колебаний в молекуле аммиака (ниже указаны колебательные квантовые числа для различных нормальных колебаний и их типы симметрии в группе C_{3v}):

	$\nu_1 (a_1)$	$\nu_2 (a_1)$	$\nu_3 (e)$	$\nu_4 (e)$
а)	1	1	0	0
б)	1	0	1	0
в)	2	0	0	0
г)	0	0	2	0
д)	0	0	1	1
е)	0	0	2	1
ж)	0	0	0	3

16.8. Постройте симметризованные матрицы $\mathbf{F}$ для колебаний аммиака в приближении обобщенного валентно-силового поля, выразив результаты через константы типа f_{ij} .

МАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

17.1. Введение

Многие магнитные явления представляют интерес для химии. К наиболее известным из них относятся магнитная восприимчивость и связанные с ней явления, а также различные типы магнитного резонанса. *Магнитная восприимчивость* является объемным свойством вещества. Она, а также такое молекулярное свойство, как *магнитный момент*, характеризуют взаимодействие вещества с магнитным полем. Существуют два типа магнитной восприимчивости: диамагнитная и парамагнитная (частные случаи последней — ферромагнетизм и антиферромагнетизм). Вещество, обладающее *диамагнитными* свойствами, выталкивается из магнитного поля. Это слабый эффект, который возникает при движении электрических зарядов в системе. Вещество с *парамагнитными* свойствами втягивается в магнитное поле. Этот эффект зависит от наличия магнитного момента у атомов или молекул вещества. В свою очередь магнитный момент атома или молекулы обусловлен главным образом наличием собственных магнитных моментов у элементарных частиц, входящих в состав системы (т. е. у электронов и ядер), и их взаимодействиями. Существуют также орбитальные вклады в атомные и молекулярные магнитные моменты, но обычно эти вклады очень малы.

Магнитный (или парамагнитный) резонанс — это явление, используемое в качестве спектрального метода исследования интервалов между энергетическими уровнями различных магнитных состояний, которые возникают при помещении в магнитное поле вещества, обладающего магнитным моментом. Обычно такие исследования связаны с состояниями ядер (*ядерный магнитный резонанс*, ЯМР) или неспаренных электронов (*электронный парамагнитный резонанс*, ЭПР, или, иначе, *электронный спиновый резонанс*, ЭСР) изучаемой системы. Магниторезонансные экспериментальные исследования, особенно ЯМР, позволяют получать очень важную структурную информацию о веществе.

Все элементарные частицы, с которыми обычно приходится сталкиваться в химии, — электрон, протон и нейтрон — имеют ненулевой собственный угловой момент (или «спин») и, следо-

вательно, магнитный дипольный момент. (Мы будем пользоваться общепринятым термином «спин» вместо более пространного термина «собственный угловой момент», несмотря на то что популярное представление об электро- и других элементарных частицах со спином, как о вращающихся вокруг собственной оси массах, приводит ко многим ошибочным воззрениям.) Спины электрона, протона и нейтрона имеют одинаковую величину ($1/2$). Согласно представлениям, вполне удовлетворительным для химии, атомные ядра построены из протонов и нейтронов. Взаимодействие между спинами протонов и нейтронов приводит к результирующему спину ядра, которое может затем рассматриваться как единая частица с соответствующим собственным угловым моментом. Результирующий спин ядра отвечает одному из значений, определяемых рядом Клебша — Жордана для соответствующего числа частиц со спином $1/2$ каждая, но не существует общего способа для предсказания, какому именно значению. Однако, если число протонов, нейтронов либо тех и других вместе нечетное, результирующий спин ядра должен отличаться от нуля.

К настоящему времени чаще всего изучаемым в экспериментах по ЯМР ядром является протон (спин $1/2$). Большинство других ядер, обычно изучаемых в таких экспериментах, тоже имеют спин $1/2$, — это ядра ^{13}C , ^{15}N и ^{31}P . Они обладают только магнитным дипольным моментом. Исследования методом ЯМР проводятся также на ядрах с более высоким спином, однако все ядра со спином больше $1/2$ имеют еще квадрупольный, а возможно, и высшие моменты. Наличие квадрупольного момента обычно вызывает сильное уширение спектра ЯМР, затрудняющее наблюдение его тонких деталей. В экспериментах по ЭПР исследуется электрон, тоже обладающий спином $1/2$. По этим причинам большая часть теории магнитного резонанса посвящена частицам со спином $1/2$. Здесь мы обсудим подробно только частицы со спином $1/2$, однако наше рассмотрение будет достаточно общим, чтобы его можно было при необходимости распространить на частицы с более высоким спином.

17.2. Магнитный гамильтониан

Магнетизм представляет собой релятивистское явление, связанное с наличием спина у элементарных частиц. Если релятивистские эффекты достаточно малы, то их можно рассматривать как возмущение решений нерелятивистского уравнения Шредингера. В тех случаях, когда такое приближение оправданно, волновую функцию системы можно факторизовать, представив ее как простое произведение пространственной и спиновой функций. Обычно магнитные энергетические уровни разде-

лены между собой значительно более узкими интервалами, чем даже вращательные уровни; поэтому пространственная волновая функция нечувствительна к изменениям спиновой функции, в пределах ограничений принципа Паули, которые мы не будем рассматривать в этой проблеме.

Вклады в энергию системы, обусловленные пространственными функциями, т. е. те члены гамильтониана, обсуждению которых были посвящены предыдущие главы, являются постоянными. Теперь для упрощения дела мы можем просто пренебречь ими, рассматривая их как нулевой уровень отсчета в интересующей нас энергетической шкале. (Заметим также, что из-за небольших энергетических различий разные магнитные состояния системы имеют приблизительно одинаковые больцмановские заселенности при нормальных температурах.) Магнитные свойства зависят только от спиновой функции. Это обстоятельство лежит в основе часто используемого чисто спинового приближения для описания магнитных явлений. Для большинства магнитных свойств систем, представляющих интерес с точки зрения химии, такое приближение вполне удовлетворительно. Однако для магнитных эффектов с участием электронов, наблюдаемых в тяжелых элементах, релятивистские вклады настолько возрастают, что это приближение становится несостоятельным. Оно оказывается также неудовлетворительным в чрезвычайно сильных магнитных полях.

Мы сосредоточим здесь внимание на магнитных эффектах, обусловленных спином изучаемых частиц. Магнитный момент частицы вызывается релятивистским эффектом, который мы не будем пытаться теоретически обосновать в рамках данной книги (по этому поводу см. [3], разд. 1.1.C). Магнитный дипольный момент частицы с собственным угловым моментом (спином) I определяется как векторная величина выражением

$$\mu = g\beta I \quad (17.1)$$

где g — так называемый g -фактор Ланде, безразмерная величина, приблизительно равная 2 для электрона и подлежащая экспериментальному определению для ядер; величина β называется *магнетоном* и выражается как

$$\beta = \frac{q\hbar}{2mc} \quad (17.2)$$

где c — скорость света, а q и m — заряд и масса электрона либо протона. Чаще всего если рассматриваемой частицей является электрон, то в правую часть выражения (17.1) включают знак минус, чтобы в выражении (17.2) можно было использовать величину электронного заряда e (как положительную величину). Мы воспользуемся выражениями (17.1) и (17.2) в том виде, как

они записаны выше, чтобы сохранить общность описания. Иногда магнитный момент записывают в иной форме, через гиромагнитное отношение γ для рассматриваемой частицы:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (17.3)$$

Гиромагнитное отношение γ можно выразить через другие величины, сравнивая выражения (17.1) — (17.3).

В рамках указанных выше приближений единственные вклады в гамильтониан обусловлены магнитными членами. Их можно записать при помощи классических выражений. Энергия взаимодействия между магнитным диполем и магнитным полем определяется скалярным произведением этого диполя и напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$:

$$Z = \mu \cdot \mathbf{H} = g\beta I \cdot \mathbf{H} \quad (17.4)$$

Для многочастичной системы энергия взаимодействия является суммой членов вида (17.4):

$$Z = \sum_i Z_i \quad (17.5)$$

где Z_i — одночастичные члены вида Z . В этом случае следует также учитывать энергию взаимодействия между частицами. Энергия взаимодействия двух магнитных диполей (принадлежащих двум разным частицам) пропорциональна их скалярному произведению:

$$V_{ij} = J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (17.6)$$

где J_{ij} — коэффициент пропорциональности, зависящий от расстояния между частицами и от ряда других факторов. Величина J_{ij} называется *константой взаимодействия*. Теории, используемые для вычисления этой величины, не очень точны, поэтому мы будем рассматривать ее как эмпирический параметр. Полная энергия взаимодействия системы магнитных частиц определяется выражением

$$V = \sum_{i < j} \sum V_{ij} \quad (17.7)$$

Выражения (17.4) и (17.6) описывают стабилизирующие взаимодействия, другими словами, для их включения в гамильтониан следует поменять их знак. Магнитный гамильтониан можно записать как

$$\hat{H} = -(Z + V) \quad (17.8)$$

Входящие в него члены часто называют соответственно *зеemannовским членом* и *членом взаимодействия*.

В магниторезонансных экспериментах сдвиги резонансных частот относительно некоторого стандарта обычно представляют

больший интерес, чем абсолютные значения резонансных частот. Если резонансная частота некоторого стандарта выбрана в качестве нулевой точки отсчета энергии, то зеемановский член можно переписать в виде

$$Z_i^0 - Z_i = g_i \beta (1 - \sigma_i) \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{H} \quad (17.9)$$

где σ_i — постоянная экранирования, связывающая зеемановский член исследуемого образца с зеемановским членом стандарта Z_i^0 . В экспериментах по магнитному резонансу произведение постоянной экранирования σ_i на абсолютную величину напряженности приложенного магнитного поля, $\sigma_i |H|$, рассматривается как *химический сдвиг*.

17.3. Секулярное уравнение для спинового гамильтониана

В физике для описания свойств собственного углового момента элементарных частиц используются специальные унитарные группы $\mathbf{SU}(n)$, где n равно $2I + 1$. *Специальная унитарная группа* — это группа всех унитарных матриц (т. е. таких, для которых обратная матрица совпадает с сопряженно-транспонированной) размерности n с детерминантами, равными $+1$. В такой группе собственный угловой момент (спин) отдельной частицы преобразуется по первому не скалярному неприводимому представлению группы (т. е. первому с размерностью больше единицы). Правильно симметризованные совокупности одинаковых частиц преобразуются по представлениям высших размерностей. [Группа трехмерных вращений $\mathbf{R}(3)$ является подгруппой всех групп $\mathbf{SU}(n)$.] Существуют две равноправные схемы обозначения представлений для групп $\mathbf{SU}(n)$: обозначения из симметрических групп $\mathbf{S}(N)$, а также обозначения, связанные с угловым моментом. Эти соображения, а также то обстоятельство, что алгебра групп $\mathbf{SU}(n)$ хорошо развита, делают удобным использование групп $\mathbf{SU}(n)$ для описания спиновых свойств.

Когда какая-либо частица помещается в магнитное поле, ее эффективная симметрия понижается до симметрии поля. Мы уже упоминали об этом при рассмотрении атомного эффекта Зеемана в гл. 8. В наших нынешних целях при описании магнитного поля достаточно воспользоваться группой двумерных вращений $\mathbf{R}(2)$. Ее связь с другими группами, в которые она входит в качестве подгруппы, выражаемая цепочкой

$$\mathbf{SU}(n) \supset \mathbf{R}(3) \supset \mathbf{R}(2) \quad (17.10)$$

позволяет определить набор правильных квантовых чисел для описания магнитных свойств системы одинаковых частиц в маг-

нитном поле. Группа $SU(n)$ позволяет найти перестановочный индекс, группа $R(3)$ — индекс, указывающий полный угловой момент, а группа $R(2)$ — z -компоненту углового момента (квантовое число m). Если в системе имеется больше одного набора эквивалентных магнитных частиц, то возможно наличие пространственной или перестановочной симметрии, связывающей между собой различные наборы; однако мы не будем рассматривать здесь подобные аспекты симметрии.

Для частиц со спином $1/2$ главной группой в цепочке (17.10) является группа $SU(2)$. Эта группа локально изоморфна (т. е. имеет общую производящую функцию) с группой $R(3)$, если включить в группу $R(3)$ четномерные (имеющие полуцелые индексы) представления. Следовательно, информация об угловом моменте, которую дает группа $SU(2)$, аналогична получаемой при помощи группы $R(3)$. При заданной перестановочной симметрии возможно только одно-единственное значение полного спина. (Мы убедились в этом при помощи диаграмм Юнга, рассмотренных в гл. 7.) Однако дело обстоит иначе для систем из частиц с более высоким спином.

При построении секулярного детерминанта удобно выбрать базисный набор, который отражает симметрию рассматриваемой системы ровно настолько, насколько это практически обосновано. Это уменьшает число матричных элементов, подлежащих вычислению. В данном случае оптимальный базис должен быть одновременно симметризован в соответствии с группами $SU(n)$, $R(3)$ и $R(2)$ [см. цепочку (17.10)] или для частиц со спином $1/2$ в соответствии с группами $SU(2)$ или $R(3)$ и $R(2)$. Чрезвычайно простым для использования является базис *спин-произведений*, в котором каждая одночастичная функция представляет собой собственную функцию операций группы $R(2)$, т. е. z -компоненты углового момента. (Обозначим соответствующий оператор как $\hat{I}_z$.) Для частиц со спином $1/2$ такие функции связаны с магнитными спиновыми числами $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$, т. е. являются спиновыми функциями α и β . Функции, представляющие собой их простые произведения, не обязательно должны быть собственными функциями операций группы $R(3)$ (т. е. квадрата полного углового момента, которому соответствует оператор $\hat{I}^2$), но из них легко построить линейные комбинации, являющиеся такими собственными функциями. Для системы из двух эквивалентных частиц со спинами $1/2$, как, например, два протона в молекуле H_2 , простые произведения спин-функций таковы:

$$\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2), \quad \sigma_2 = \alpha(1)\beta(2) \quad (17.11a, 17.11b)$$

$$\sigma_3 = \beta(1)\alpha(2), \quad \sigma_4 = \beta(1)\beta(2) \quad (17.11b, 17.11r)$$

Для системы из двух частиц со спинами $1/2$ полный угловой момент может иметь два значения: $I = 1$, соответствующее представлению $[2]$ группы $S(2)$, а также $I = 0$, соответствующее представлению $[1^2]$ этой группы. Действуя на выражения (17.11) соответствующими проекционными операторами группы $S(2)$, можно получить должным образом симметризованные функции:

$$\sigma_1^{[2]} = \alpha(1)\alpha(2), \quad \sigma_2^{[2]} = \beta(1)\beta(2) \quad (17.12a, 17.12б)$$

$$\sigma_3^{[2]} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (17.12в)$$

$$\sigma_4^{[1^2]} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (17.12г)$$

Первые три функции представляют собой три компоненты триплетного состояния (со спином 1), а последняя соответствует синглетному состоянию (с нулевым спином). Заметим, что они по-прежнему являются собственными функциями оператора $\hat{I}_z$, принадлежащими собственным значениям (в единицах $\hbar$) 1, -1 , 0 и 0 соответственно.

После того как определены вид гамильтониана и базис, построение матричных элементов для секулярного детерминанта в принципе не составляет труда. В рассматриваемом случае эту процедуру можно упростить, извлекая максимум пользы из свойств углового момента. Перепишем гамильтониан, представленный выражением (17.8), в таком виде:

$$\hat{H} = - \left(\sum_i \omega_i \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}_i + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \right) \quad (17.13)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор, направленный вдоль поля, ω_i — *ларморова частота*, равная

$$\omega_i = g_i \beta |H| \quad (17.14)$$

а $|H|$ — абсолютная величина напряженности поля. Поскольку направление поля определяет ось квантования z , скалярное произведение $\mathbf{n} \cdot \mathbf{I}_i$ представляет собой не что иное, как проекцию момента $\mathbf{I}_i$ на ось z , т. е. I_{zi} . Используемые нами спиновые функции являются собственными функциями оператора $\hat{I}_z$. Поэтому вычисление зеемановского вклада в матричные элементы не составляет труда.

Для вычисления членов взаимодействия удобно ввести пару операторов, $\hat{I}^+$ и $\hat{I}^-$, известных под названием операторов *повышения* и *понижения* (а также под другими названиями), которые определяются следующим образом:

$$\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y, \quad \hat{I}^- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad (17.15a, 17.15б)$$

где $i = \sqrt{-1}$. Эти операторы соответственно повышают или понижают значение квантового числа m для собственных функций оператора углового момента, на которые они действуют. Если собственную функцию углового момента условно записывать при помощи кет-обозначения Дирака (см. разд. 6.4) $|I, m\rangle$, включающего квантовое число полного углового момента I и квантовое число m z -компоненты углового момента, то результаты действия операторов повышения и понижения можно записать так (см. разд. 2.2 в книге [3]):

$$\hat{I}^+ |I, m\rangle = (I - m)^{1/2} (I + m + 1)^{1/2} |I, m + 1\rangle \quad (17.16a)$$

$$\hat{I}^- |I, m\rangle = (I + m)^{1/2} (I - m + 1)^{1/2} |I, m - 1\rangle \quad (17.16b)$$

Если оператор повышения действует на функцию, имеющую максимально допустимое значение m , то в результате получается нуль. То же самое происходит при действии оператора понижения на функцию с минимально допустимым значением m . В частности, для частиц со спином $1/2$ получаем

$$\hat{I}^+ \alpha = 0, \quad \hat{I}^+ \beta = \alpha, \quad \hat{I}^- \alpha = \beta, \quad \hat{I}^- \beta = 0 \quad (17.17a - 17.17г)$$

Пользуясь операторами повышения и понижения, скалярное произведение $\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$ можно представить в виде

$$\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j = \hat{I}_{xi} \hat{I}_{xj} + \hat{I}_{yi} \hat{I}_{yj} + \hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj} = \hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj} + \frac{1}{2} (\hat{I}_i^+ \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \hat{I}_j^+) \quad (17.18)$$

Теперь мы имеем возможность записать полный магнитный гамильтониан в операторной форме:

$$H = - \left\{ \sum_i \omega_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} \left[\hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj} + \frac{1}{2} (\hat{I}_i^+ \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \hat{I}_j^+) \right] \right\} \quad (17.19)$$

Все матричные элементы этого гамильтониана могут быть выражены через $\hat{I}_{zi}$ и операторы повышения и понижения, а их значения — получены без проведения численных расчетов. Поскольку базисные функции представляют собой собственные функции оператора $\hat{I}_{zi}$, последний не дает вклада в недиагональные матричные элементы. Диагональные элементы являются простой суммой одночастичных членов $\sum_i \omega_i \hat{I}_{zi}$ и двухчастичных

произведений $\sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj}$. Операторы повышения и понижения дают вклады только в недиагональные матричные элементы, так как они изменяют базисные функции. Входящие в интеграл $\langle \psi_A | H | \psi_B \rangle$ функции ψ_A и ψ_B должны различаться двумя и только двумя значениями m . Одно из них должно быть на единицу выше, а другое — на единицу ниже.

Чтобы продемонстрировать построение секулярного детерминанта, выберем в качестве примера систему с двумя протонами, изучаемую методом ЯМР, и воспользуемся в качестве базиса простыми произведениями спиновых функций, указанными в выражениях (17.11). В данном случае секулярный детерминант имеет размерность 4×4 , а его матричные элементы равны

$$H_{11} = \langle \sigma_1 | \hat{H} | \sigma_1 \rangle = \langle \alpha(1) \alpha(2) | \hat{H} | \alpha(1) \alpha(2) \rangle = - \left(\frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 + \frac{1}{4} J_{12} \right) \quad (17.20a)$$

$$H_{12} = \langle \sigma_1 | \hat{H} | \sigma_2 \rangle = \langle \alpha(1) \alpha(2) | \hat{H} | \alpha(1) \beta(2) \rangle = 0 \quad (17.20б)$$

$$H_{13} = \langle \sigma_1 | \hat{H} | \sigma_3 \rangle = 0 \quad (17.20в)$$

$$H_{14} = \langle \sigma_1 | \hat{H} | \sigma_4 \rangle = 0 \quad (17.20г)$$

$$H_{22} = \langle \sigma_2 | \hat{H} | \sigma_2 \rangle = \langle \alpha(1) \beta(2) | \hat{H} | \alpha(1) \beta(2) \rangle = - \left(\frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J_{12} \right) \quad (17.20д)$$

$$H_{23} = \langle \sigma_2 | \hat{H} | \sigma_3 \rangle = \langle \alpha(1) \beta(2) | \hat{H} | \beta(1) \alpha(2) \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha(1) \beta(2) | J_{12} \hat{I}_1^+ \hat{I}_2^- | \beta(1) \alpha(2) \rangle = - \frac{1}{2} J_{12} \quad (17.20е)$$

$$H_{24} = \langle \sigma_2 | \hat{H} | \sigma_4 \rangle = 0 \quad (17.20ж)$$

$$H_{33} = \langle \sigma_3 | \hat{H} | \sigma_3 \rangle = \langle \beta(1) \alpha(2) | \hat{H} | \beta(1) \alpha(2) \rangle = - \left(- \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J_{12} \right) \quad (17.20з)$$

$$H_{34} = \langle \sigma_3 | \hat{H} | \sigma_4 \rangle = 0 \quad (17.20и)$$

$$H_{44} = \langle \sigma_4 | \hat{H} | \sigma_4 \rangle = \langle \beta(1) \beta(2) | \hat{H} | \beta(1) \beta(2) \rangle = - \left(- \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 + \frac{1}{4} J_{12} \right) \quad (17.20к)$$

Энергетические уровни рассматриваемой системы можно найти как корни соответствующего секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{33} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17.21)$$

Наличие нулевых матричных элементов позволяет факторизовать этот детерминант на два одномерных и один двумерный.

После решения факторизованных секулярных уравнений можно построить волновые функции по коэффициентам, найденным из решения соответствующих линейных уравнений, как это делается обычно в других секулярных задачах. Очевидно, H_{11} и H_{44} являются двумя из искомым собственным значениям, а σ_1 и σ_4 — соответствующими им собственными функциями. Остальные два корня получаются из двумерного детерминанта и приводят к собственным функциям, являющимся линейными комбинациями σ_2 и σ_3 .

Если система состоит из эквивалентных ядер (как в случае H_2), то в решении секулярного уравнения нет необходимости. Функции, определяемые выражениями (17.12), в этом случае полностью симметризованы. Энергии, соответствующие им, являются энергиями протонных состояний системы H_2 . Выражения (17.20а) и (17.20к) определяют энергии, соответствующие функциям (17.12а) и (17.12б). Выражения (17.12в) и (17.12г) определяют волновые функции для двух корней двумерного детерминанта, построенного на базисных функциях (17.11б) и (17.11в). Эти корни равны

$$\begin{aligned} \langle \sigma_3^{[2]} | \hat{H} | \sigma_3^{[2]} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2) | \hat{H} | \alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2) \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle \alpha(1) \beta(2) | \hat{H} | \alpha(1) \beta(2) \rangle + \\ &+ \langle \beta(1) \alpha(2) | \hat{H} | \beta(1) \alpha(2) \rangle + \\ &+ 2 \langle \alpha(1) \beta(2) | \hat{H} | \beta(1) \alpha(2) \rangle) = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ - \left(\frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J_{12} \right) - \right. \\ &\left. - \left(-\frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J_{12} \right) - J_{12} \right\} = \\ &= -\frac{1}{4} J_{12} \end{aligned} \quad (17.22)$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1^{[1]} | \hat{H} | \sigma_1^{[1]} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) | \hat{H} | \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) \rangle = \\ &= \frac{3}{4} J_{12} \end{aligned} \quad (17.23)$$

Поскольку оба ядра одинаковы, индексы при частотах ω можно опустить. Можно опустить также индексы у константы взаимодействия J , так как в данном случае возможно лишь одно значение J . С учетом этих упрощений получается схема энергетических уровней, изображенная на рис. 17.1. Заметим, что в отсутствие поля $\omega = 0$, и три уровня симметрии [2] становятся вырожденными. Они соответствуют триплетному спиновому со-

стоянию, или ортоводороду. Уровень симметрии [1²] соответствует синглетному спиновому состоянию, или параводороду. Проиллюстрированная выше процедура построения детерминанта секулярного уравнения является общей для систем, состоящих из любых частиц со спином 1/2, хотя симметризация при помощи перестановочных групп симметрии применима только к системам из идентичных частиц. После того как найдены энергетические уровни и волновые функции, они могут быть использованы для вычисления спектра магнитного резонанса или восприимчивостей, а также для описания связанных с ними явлений.

17.4. Ядерный магнитный резонанс

Общие замечания. Существуют два распространенных типа магниторезонансных экспериментов — ЯМР и ЭПР. Чтобы можно было зарегистрировать сигнал ЭПР, система должна содержать один или несколько неспаренных электронов; другими словами, наблюдение такого спектра невозможно для синглетных состояний. (Это показывает рис. 17.1. Синглетное состояние порождает только один энергетический уровень.) По этой причине методика ЭПР применима в качественном аспекте для обнаружения неспаренных электронов.

Обычно изучаются системы только с одним неспаренным электроном. Один электрон порождает дублетное состояние. Для изолированного электрона в магнитном поле возможен только один переход. Однако в молекуле, имеющей парамагнитные ядра, энергетические уровни неспаренного электрона расщепляются в результате взаимодействия с этими ядрами. Константы взаимодействия (которые называются *константами сверхтонкой структуры* и обычно обозначаются символом a) пропорциональны вероятности нахождения электрона вблизи соответствующего ядра. Поэтому метод ЭПР позволяет экспериментально определять распределение электронной плотности по орбитали, на которой находится неспаренный электрон. Значение g -фактора Ланде для электрона может оказаться анизотропным (зависеть от угловой ориентации), если он находится не в сферическом окружении. В жидкой фазе анизотропия усредняется вследствие молекулярного движения, однако она может наблюдаться в твердой фазе. Анализ обусловленного наличием анизотропии g -тензора дает сведения о симметрии

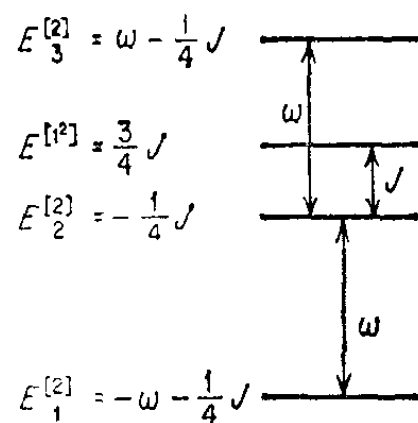


Рис. 17.1. Энергетические уровни ядерных спиновых состояний молекулы H_2 в магнитном поле.

окружения неспаренного электрона. В данной книге мы ограничимся рассмотрением только изотропного случая.

Ядерный магнитный резонанс оказывает очень большую помощь при определении структуры соединений. Каждый эквивалентный набор магнитных ядер имеет свою собственную резонансную частоту. Кроме того, в спектре ЯМР наблюдается характерная картина расщепления, обусловленного взаимодействием соседних групп магнитных ядер. Если разности резонансных частот ω_i велики по сравнению с константами взаимодействия J_{ij} между наборами эквивалентных ядер, то сигналы от каждого набора не перекрываются и интенсивность сигналов прямо пропорциональна числу ядер в каждом наборе. (Подобная ситуация часто называется *спектром первого порядка*.) Из спектра первого порядка можно легко определить число различных эквивалентных наборов (по числу сигналов), относительное число ядер в наборах (по интенсивностям) и число ядер в смежных наборах (по расщеплению сигналов). Частоты спектра ЯМР позволяют также получить много сведений о химическом окружении различных наборов ядер. Вообще говоря, чем больше электронная плотность вокруг некоторого ядра, тем больше оно экранировано от магнитного поля и, следовательно, тем меньше расщепление между спиновыми состояниями с различными значениями m и тем ниже резонансная частота. Такую информацию можно получать не только из спектров первого порядка, однако для расшифровки спектров высших порядков необходим полный анализ всего спектра.

Спектр ЯМР молекулы водорода. Воспользуемся рис. 17.1 для теоретического построения спектра ЯМР молекулы водорода. Поскольку в качестве индексов симметрии в данном случае применимы индексы представлений группы $S(2)$ и поскольку оператор дипольного перехода не содержит перестановочных компонент (это одночастичный оператор), единственными наблюдаемыми переходами могут быть переходы между состояниями с одинаковыми перестановочными индексами, т. е. между состояниями $E_1^{[2]}$, $E_2^{[2]}$ и $E_3^{[2]}$. (Сказанное является лишь более формальным выражением мысли, что при таких переходах не должно изменяться полное спиновое квантовое число.) Далее, переход между состояниями $E_1^{[2]}$ и $E_3^{[2]}$ требует, чтобы две частицы одновременно изменяли свои квантовые состояния (что запрещено в первом приближении). Следовательно, единственные наблюдаемые переходы должны происходить с уровня $E_1^{[2]}$ на $E_2^{[2]}$ и с уровня $E_2^{[2]}$ на $E_3^{[2]}$, причем с одинаковой частотой ω . Обратим внимание на то, что частота перехода не зависит от константы взаимодействия J .

Таковы общие черты спектров магнитного резонанса систем, содержащих только один набор эквивалентных магнитных частиц со спином $1/2$. В спектре наблюдается лишь одна резонансная частота, хотя она может соответствовать нескольким различным переходам. Эта частота не зависит от взаимодействия между частицами внутри набора. При рассмотрении подобных систем такое взаимодействие часто учитывается при выборе нулевой точки отсчета энергии. Но если частицы имеют спины, превышающие $1/2$, то взаимодействие внутри эквивалентных наборов может влиять на вид спектра.

Спектры первого порядка. Если система имеет больше одного набора эквивалентных магнитных частиц, то спектр магнитного резонанса становится более интересным. В этом случае с каждым набором связано его собственное характеристическое значение резонансной частоты ω . Кроме того, имеются константы взаимодействия, характеризующие взаимодействия между наборами, а также другие константы, характеризующие взаимодействия внутри наборов. Константы взаимодействия между наборами заметно проявляются в частотах переходов, но в системах из частиц со спинами $1/2$ взаимодействия внутри наборов по-прежнему не влияют на вид спектров. Энергетические уровни подобных систем можно вычислить при помощи гамильтониана (17.19) и базиса спин-произведений. Однако обычно при проведении детального анализа спектра величины ω_i и J_{ij} желательно определить из эксперимента. В этом случае задача решается подобно тому, как это делается в задачах анализа колебательного спектра молекул. Сначала выбирают предположительные значения ω_i и J_{ij} , а затем их постепенно уточняют, сравнивая вычисленный спектр с наблюдаемым экспериментально, пока не будет достигнуто удовлетворительное согласие. В спектре магнитного резонанса обычно содержится больше экспериментальных данных, чем имеется подлежащих определению неизвестных, поэтому удастся получить единственное решение.

Рассмотрим задачу о спектре ЯМР для системы двух неэквивалентных протонов. Секулярное уравнение и в этом случае имеет вид (17.21). Два из его корней получаются сразу из формул (17.20а) и (17.20к), однако частоты ω_i теперь уже не одинаковы. Корни остающегося квадратного уравнения таковы:

$$E^{\pm} = \frac{1}{4} J \pm \left[\left(\frac{\omega_1}{2} - \frac{\omega_2}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} J^2 \right]^{1/2} \quad (17.24)$$

Соответствующие спиновые функции имеют вид

$$\sigma^{\pm} = c_2^{\pm} \alpha(1) \beta(2) + c_3^{\pm} \beta(1) \alpha(2) \quad (17.25)$$

Сделаем предположение, что величина $\omega_1/2 - \omega_2/2$ намного превышает J , чтобы получить спектр первого порядка (или, по терминологии ЯМР, спектр типа АХ), и обозначим два значения энергии, к которым приводит выражение (17.24), как E_2 и E_3 . Тогда все четыре значения энергии для рассматриваемой системы можно записать так:

$$E_1 = -\frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) - \frac{1}{4}J \quad (17.26a)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_1) + \frac{1}{4}J \quad (17.26б)$$

$$E_3 = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{4}J \quad (17.26в)$$

$$E_4 = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) - \frac{1}{4}J \quad (17.26г)$$

К рассматриваемому случаю уже неприменимы индексы перестановочной симметрии, указанные на рис. 17.1, поскольку протоны больше не являются эквивалентными. В связи с этим разрешены переходы с уровня E_1 на E_2 и E_3 , а с уровнями E_2 и E_3 на уровень E_4 . Энергии этих переходов равны

$$\Delta E_{12} = \omega_2 + \frac{1}{2}J, \quad \Delta E_{13} = \omega_1 + \frac{1}{2}J \quad (17.27a, 17.27б)$$

$$\Delta E_{24} = \omega_1 - \frac{1}{2}J, \quad \Delta E_{34} = \omega_2 - \frac{1}{2}J \quad (17.27в, 17.27г)$$

Спектр системы АХ со спинами $1/2$ схематически показан на рис. 17.2. Этот спектр состоит из двух дублетов с центрами



Рис. 17.2. Схематическое изображение спектра ЯМР первого порядка для двухпротонной системы АХ.

при частотах ω_1 и ω_2 . Расщепление в каждом дублете равно J . Таким образом, каждый протон имеет свою собственную характеристическую частоту резонанса, но сигнал каждого из них расщеплен в результате взаимодействия с другим протоном. Полные интенсивности сигналов для двух протонов одинаковы, поскольку каждый набор состоит всего из одного протона и поскольку больцмановская заселенность состояний практически одинакова. Таков характерный вид любого спектра первого порядка. Если какой-либо набор включает больше одного протона,

то вызываемое взаимодействием с ним расщепление сигналов других протонов характеризуется относительными интенсивностями, пропорциональными коэффициентам биномиального разложения, т. е. коэффициентам при последовательных членах полинома $(a + b)^n$.

Попробуем установить ожидаемый вид спектра ЯМР этилнитрата $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$. Нитратная группа обладает настолько сильными электроноакцепторными свойствами, что данную молекулу вполне можно рассматривать как систему A_3X_2 . Интегральная интенсивность сигнала для метильной группы CH_3 должна в полтора раза превышать интенсивность сигнала метиленовой группы CH_2 (отношение интенсивностей 3:2). При взаимодействии с двумя метиленовыми протонами сигнал метильной группы расщепляется на триплет с отношением интенсивностей 1:2:1. При взаимодействии с тремя метильными протонами сигнал метиленовых протонов расщепляется на квинтет с отношением интенсивностей 1:3:3:1. В каждом из полученных мультиплетов расщепления имеют одинаковую величину. Метильный резонанс должен наблюдаться при более низкой частоте, поскольку электроноакцепторная группа присоединена к метиленовой группе. Схематический вид спектра показан на рис. 17.3.

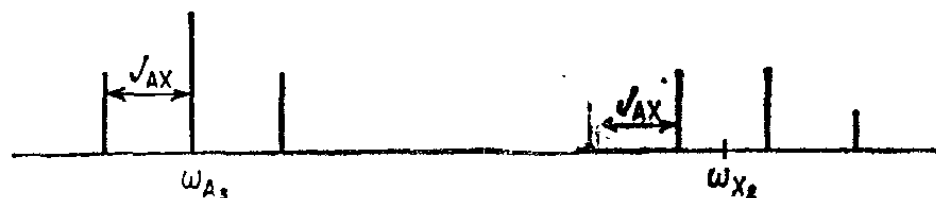


Рис. 17.3. Схематическое изображение спектра ЯМР первого порядка для пятипротонной системы A_3X_2 .

Интенсивности в общем случае. Как и в любой разновидности спектроскопии, включающей прямое поглощение электромагнитного излучения, интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна величине $(N_1 - N_2)B\rho_\nu - N_2A$ [см. формулу (6.75)]. В случае ЯМР частоты настолько малы, что это позволяет полностью пренебречь членом, содержащим A [см. выражение (6.78)]. Малые разности энергий между магнитными состояниями дают возможность получить при умеренных температурах для больцмановского распределения такой результат:

$$N_1 - N_2 = N_1 \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \simeq N_1 \frac{\Delta E_{12}}{kT} \quad (17.28)$$

Интервал изменения резонансных частот имеет порядок величины в несколько миллионных долей. Следовательно, заселенности уровней также различаются лишь в миллионных долях, и поэтому интенсивность любого перехода для всех практиче-

ских целей можно считать пропорциональной только произведению $B\rho_v$. В свою очередь величина B пропорциональна квадрату переходного диполя [см. выражение (6.101)].

Вычисление переходного диполя для магнитного перехода совсем несложно. Взаимодействие магнитной компоненты электромагнитного поля излучения с ядерным магнитным моментом системы приводит к изменению квантового числа m . Чтобы произошло изменение m , вектор напряженности поля излучения должен быть перпендикулярен направлению z (см. разд. 8.4). Следовательно, если напряженность магнитного поля направлена вдоль оси z , то поле излучения должно быть направлено в плоскости xy . Функциональные свойства x - или y -компоненты дипольного оператора совпадают со свойствами операторов $\hat{I}_x$ или $\hat{I}_y$. Выберем из них $\hat{I}_x$ и воспользуемся тем, что, согласно выражению (17.15),

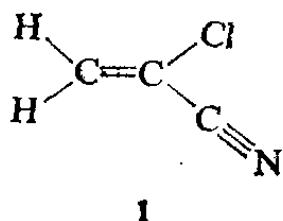
$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} (\hat{I}^+ + \hat{I}^-) \quad (17.29)$$

Это позволяет записать переходный диполь в виде

$$\mu_{ij} \sim \frac{1}{2} \langle \psi_i | \hat{I}^+ + \hat{I}^- | \psi_j \rangle \quad (17.30)$$

(Обычно достаточно указать лишь пропорциональность, поскольку интенсивности принято выражать в условных единицах.) Для многоспиновой системы операторы $\hat{I}^+$ и $\hat{I}^-$ заменяются суммами соответствующих одночастичных операторов повышения и понижения. Если волновые функции представляют собой линейные комбинации произведений спиновых функций, как в выражениях (17.25), то для нахождения переходного диполя можно воспользоваться соотношениями (17.16) и условием ортонормированности индивидуальных спиновых функций.

Спектр ЯМР 2-хлорацетонитрила. Молекула 2-хлорацетонитрила (1) содержит два неэквивалентных атома водорода с



почти одинаковыми резонансными частотами. Его спектр достаточно прост и легко может быть проанализирован с целью определения величин ω_1 , ω_2 и J . Спектр состоит из четырех линий. При получении спектра на распространенном приборе с частотой 60 МГц (прибор, на котором резонанс протона происхо-

дит при частоте порядка $6 \cdot 10^7$ Гц) центр спектра сдвинут приблизительно на 372 Гц в сторону более низких частот относительно сигнала тетраметилсилана (ТМС) — обычного эталонного вещества. Наблюдаемые относительные интенсивности пиков равны 1,000 : 1,971 : 1,993 : 1,047. (Поскольку интенсивности неодинаковы, это не спектр первого порядка.) Как мы вскоре убедимся, первая и четвертая линии должны иметь одинаковую интенсивность, то же самое относится ко второй и третьей линиям. Усредняя значения, которые должны совпадать, получаем отношение интенсивностей 1,000 : 1,963 : 1,963 : 1,000. Относительно центра спектра пики смещены на —5,405, —2,505, 2,505 и 5,405 Гц. На рис. 17.4 показаны экспериментальный спектр и линейно-графическое изображение идеализированного спектра.

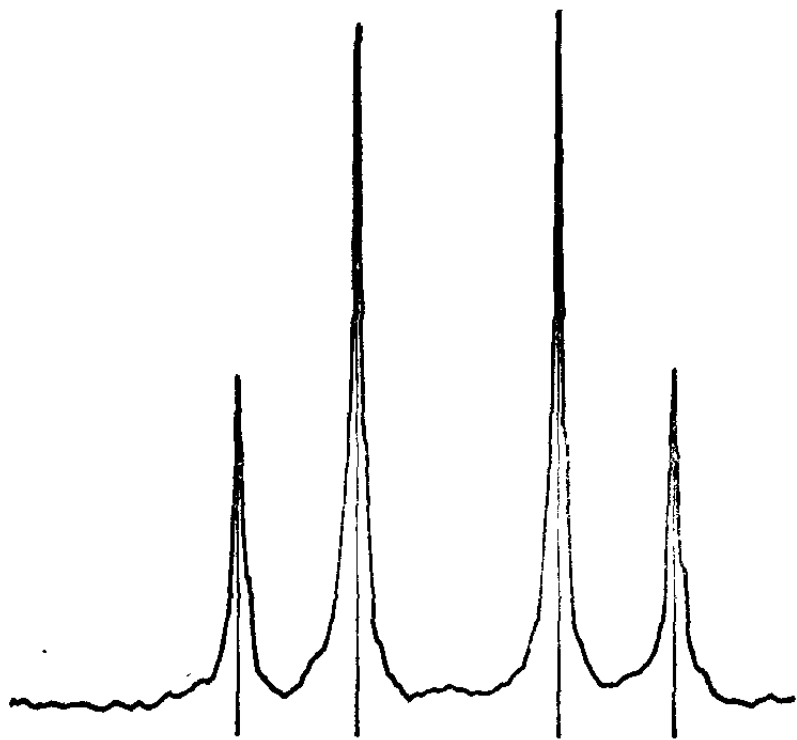


Рис. 17.4. Экспериментальный и идеализированный (вертикальные линии) спектры ЯМР 2-хлорацетонитрила.

Сначала рассмотрим интенсивности. В качестве волновых функций $\psi_1 — \psi_4$ возьмем σ_1 и σ_4 из выражений (17.11), а также σ^+ и σ^- из выражений (17.25):

$$\psi_1 = \alpha(1) \alpha(2) \quad (17.31a)$$

$$\psi_2 = c_{21} \alpha(1) \beta(2) + c_{22} \beta(1) \alpha(2) \quad (17.31б)$$

$$\psi_3 = c_{31} \alpha(1) \beta(2) + c_{32} \beta(1) \alpha(2) \quad (17.31в)$$

$$\psi_4 = \beta(1) \beta(2) \quad (17.31г)$$

Разрешенными являются переходы $\psi_2 \leftarrow \psi_1$, $\psi_3 \leftarrow \psi_1$, $\psi_4 \leftarrow \psi_2$ и $\psi_4 \leftarrow \psi_3$. Переходные диполи можно вычислить при помощи формулы (17.30). Например,

$$\begin{aligned} \mu_{21} \sim \frac{1}{2} \langle c_{21} \alpha(1) \beta(2) + c_{22} \beta(1) \alpha(2) | \hat{I}^+(1) + \\ + \hat{I}^+(2) + \hat{I}^-(1) + \hat{I}^-(2) | \alpha(1) \alpha(2) \rangle = \frac{1}{2} (c_{21} + c_{22}) \quad (17.32a) \end{aligned}$$

Аналогично находим

$$\mu_{31} \sim \frac{1}{2} (c_{31} + c_{32}) \quad (17.32б)$$

$$\mu_{42} \sim \frac{1}{2} (c_{21} + c_{22}) \quad (17.32в)$$

$$\mu_{43} \sim \frac{1}{2} (c_{31} + c_{32}) \quad (17.32г)$$

Интенсивности пропорциональны квадрату переходного диполя:

$$I_{21} \sim \mu_{21}^2 \sim \left[\frac{1}{2} (c_{21} + c_{22}) \right]^2 = \frac{1}{4} (c_{21}^2 + c_{22}^2 + 2c_{21}c_{22}) = \frac{1}{4} (1 + 2c_{21}c_{22}) \quad (17.33а)$$

$$I_{31} \sim \frac{1}{4} (1 + 2c_{31}c_{32}) = \frac{1}{4} (1 - 2c_{21}c_{22}) \quad (17.33б)$$

$$I_{42} \sim \frac{1}{4} (1 + 2c_{21}c_{22}) \quad (17.33в)$$

$$I_{43} \sim \frac{1}{4} (1 - 2c_{21}c_{22}) \quad (17.33г)$$

[При выводе выражений (17.33б) и (17.33г) мы воспользовались тем, что для коэффициентов, появляющихся из детерминанта 2×2 , должны выполняться равенства $c_{31} = c_{22}$ и $c_{32} = -c_{21}$.]

Энергетические уровни можно найти как ожидаемые значения гамильтониана, соответствующие функциям $\psi_1 - \psi_4$. Первый и четвертый из них определяются выражениями (17.20а) и (17.20к). [Два остальных являются корнями квадратного уравнения (17.24).] Эти энергии равны

$$E_1 = -\frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J \quad (17.34а)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} A \omega_1 - \frac{1}{2} A \omega_2 + \frac{1}{4} J (1 - B) \quad (17.34б)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} A \omega_1 + \frac{1}{2} A \omega_2 + \frac{1}{4} J (1 + B) \quad (17.34в)$$

$$E_4 = \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{4} J \quad (17.34г)$$

[заметим, что антисимметричная волновая функция приводит к выражению (17.34б), а симметричная — к выражению (17.34в)], где

$$A = 1 - 2c_{21}^2 = 1 - 2c_{32}^2 \quad (17.35)$$

$$B = 4c_{21}c_{22} = -4c_{31}c_{32} = 4 \left| c_{21} \sqrt{1 - c_{21}^2} \right| \quad (17.36)$$

[Все интенсивности, представленные выражениями (17.33), пропорциональны величине $(2 \pm B)/2$.] Для удобства предположим, что все величины E_i , ω_i и J выражены в единицах частоты (Гц). Тогда частоты разрешенных переходов равны

$$\nu_{21} = E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(1 + A)\omega_1 + \frac{1}{2}(1 - A)\omega_2 + \frac{1}{4}J(2 - B) \quad (17.37a)$$

$$\nu_{31} = \frac{1}{2}(1 - A)\omega_1 + \frac{1}{2}(1 + A)\omega_2 + \frac{1}{4}J(2 + B) \quad (17.37б)$$

$$\nu_{42} = \frac{1}{2}(1 - A)\omega_1 + \frac{1}{2}(1 + A)\omega_2 - \frac{1}{4}J(2 - B) \quad (17.37в)$$

$$\nu_{43} = \frac{1}{2}(1 + A)\omega_1 + \frac{1}{2}(1 - A)\omega_2 - \frac{1}{4}J(2 + B) \quad (17.37г)$$

Средняя частота, которую мы обозначим как ω_0 , равна

$$\omega_0 = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) \quad (17.38)$$

Если принять

$$\omega_1 = \omega_0 - \delta \text{ и } \omega_2 = \omega_0 + \delta \quad (17.39, 17.40)$$

то частоты переходов определяются выражениями

$$\nu_{21} = \frac{1}{2}(1 + A)(\omega_0 - \delta) + \frac{1}{2}(1 - A)(\omega_0 + \delta) + \frac{1}{4}J(2 - B) \quad (17.41a)$$

$$\nu_{31} = \frac{1}{2}(1 - A)(\omega_0 - \delta) + \frac{1}{2}(1 + A)(\omega_0 + \delta) + \frac{1}{4}J(2 + B) \quad (17.41б)$$

$$\nu_{42} = \frac{1}{2}(1 - A)(\omega_0 - \delta) + \frac{1}{2}(1 + A)(\omega_0 + \delta) - \frac{1}{4}J(2 - B) \quad (17.41в)$$

$$\nu_{43} = \frac{1}{2}(1 + A)(\omega_0 - \delta) + \frac{1}{2}(1 - A)(\omega_0 + \delta) - \frac{1}{4}J(2 + B) \quad (17.41г)$$

Комбинируя эти частоты, находим

$$\nu_{31} - \nu_{42} = \nu_{21} - \nu_{43} = J \quad (17.42)$$

Это дает непосредственное выражение для J . Кроме того,

$$\nu_{31} - \nu_{43} = 2A\delta + \frac{1}{2}J(2 + B) \quad (17.43a)$$

$$\nu_{42} - \nu_{21} = 2A\delta - \frac{1}{2}J(2 - B) \quad (17.43б)$$

Каждое из этих выражений позволяет определить δ , если известны A и B . Эти величины можно определить из интенсивностей. Используя обозначение k в качестве коэффициента пропорциональности в выражении (17.33), запишем

$$I_{21} + I_{31} = 2k \quad (17.44)$$

откуда
$$k = \frac{I_{21} + I_{31}}{2} = 1,482 \quad (17.44a)$$

Далее

$$k(c_{31} + c_{32})^2 = I_{31} = 1,0$$

$$c_{31} + c_{32} = k^{-1/2} = 0,8216 \quad (17.45)$$

откуда

$$c_{31} = 0,8216 - c_{32} \quad (17.45a)$$

или

но поскольку

$$c_{31}^2 + c_{32}^2 = 1,0 \quad (17.46)$$

то можно записать

$$2c_{32}^2 - 1,6432c_{32} - 0,3250 = 0 \quad (17.46a)$$

Выбирая для c_{32} меньший из корней, получаем

$$c_{32} = -0,1647 \text{ и } c_{31} = 0,9863 \quad (17.46б, 17.46в)$$

откуда

$$A = 0,9457, \quad B = 0,6379 \quad (17.47a, 17.47б)$$

Если воспользоваться формулой (17.43a) и наблюдаемой разностью частот, то можно найти, что

$$\delta = 3,693 \text{ Гц} \quad (17.48)$$

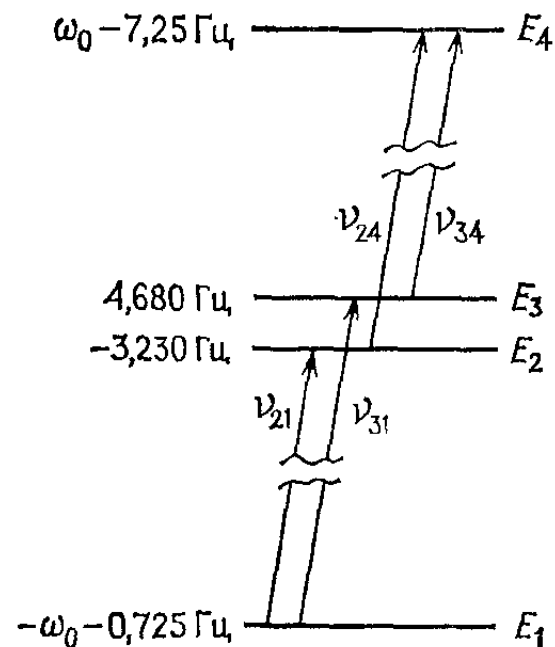


Рис. 17.5. Энергетические уровни протонных спиновых состояний молекулы 2-хлорацетонитрила с указанием наблюдаемых в спектре ЯМР переходов.

Подстановка всех полученных значений параметров в формулу (17.35) дает следующие значения для энергетических уровней:

$$E_1 = -\omega_0 - 0,725 \text{ Гц},$$

$$E_2 = -3,230 \text{ Гц} \quad (17.49a, 17.49б)$$

$$E_3 = 4,680 \text{ Гц},$$

$$E_4 = \omega_0 - 0,725 \text{ Гц} \quad (17.49в, 17.49г)$$

Эти уровни и переходы между ними схематически показаны на рис. 17.5.

Системы с числом неэквивалентных протонов больше двух не поддаются столь простому описанию. Как уже было указано выше, такие системы приходится описывать, используя метод проб и ошибок.

Члены секулярного уравнения оптимизируют до тех пор, пока не удастся получить вычисленный спектр, который согласуется до требуемой степени точности с экспериментальным.

17.5. Спектры ЭПР

Общие замечания. Резонансная частота электрона очень сильно отличается от резонансных частот ядер, поэтому спектр ЭПР любой системы с одним неспаренным электроном является

предельным случаем спектра первого порядка. Обычно в этом спектре наблюдается только электронный резонанс. В особых случаях может наблюдаться также и ядерный резонанс, но эти резонансы настолько различаются по частоте, что не могут быть обнаружены одновременно в одном и том же эксперименте. Для системы с одним неспаренным электроном и одним протоном энергетические уровни снова определяются выражениями (17.26). При заданной напряженности поля резонансная частота электрона на несколько порядков величины превышает резонансную частоту ядра. Хотя схема разрешенных переходов напоминает изображенную на рис. 17.2, экспериментально наблюдается только правая половина этого спектра.

Чтобы понять, что происходит в эксперименте по ЭПР, рассмотрим подробно систему из одного неспаренного электрона и двух протонов. Начнем с рассмотрения магнитного гамильтониана (17.19), а затем перепишем его различные члены в том виде, как это обычно принято делать при обсуждении ЭПР. Если воспользоваться индексом e для обозначения электрона и индексами A и B для обозначения двух ядер, то полный магнитный гамильтониан приобретает вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\{\omega_e \hat{I}_{ze} + \omega_A \hat{I}_{zA} + \omega_B \hat{I}_{zB} + J_{eA} [\hat{I}_{ze} \hat{I}_{zA} + \\ & + \frac{1}{2} (\hat{I}_e^+ \hat{I}_A^- + \hat{I}_e^- \hat{I}_A^+)] + J_{eB} [\hat{I}_{ze} \hat{I}_{zB} + \\ & + \frac{1}{2} (\hat{I}_e^+ \hat{I}_B^- + \hat{I}_e^- \hat{I}_B^+)] + \\ & + J_{AB} [\hat{I}_{zA} \hat{I}_{zB} + \frac{1}{2} (\hat{I}_A^+ \hat{I}_B^- + \hat{I}_A^- \hat{I}_B^+)]\} \quad (17.50) \end{aligned}$$

В рассматриваемом случае имеется восемь возможных функций, являющихся простыми произведениями спиновых функций. Если первый множитель в этих произведениях будет относиться к электрону, второй — к протону A и третий — к протону B , то, опуская индексы, можно записать

$$\sigma_1 = \alpha\alpha\alpha, \quad \sigma_2 = \alpha\alpha\beta, \quad \sigma_3 = \alpha\beta\alpha, \quad \sigma_4 = \alpha\beta\beta \quad (17.51a - 17.51г)$$

$$\sigma_5 = \beta\alpha\alpha, \quad \sigma_6 = \beta\alpha\beta, \quad \sigma_7 = \beta\beta\alpha, \quad \sigma_8 = \beta\beta\beta \quad (17.51д - 17.51з)$$

Первой из этих функций соответствует полное значение $M_T = 3/2$, функциям σ_2 , σ_3 и σ_5 — значение $M_T = 1/2$, функциям σ_4 , σ_6 и σ_7 — значение $M_T = -1/2$ и функции σ_8 — значение $M_T = -3/2$. Если спиновые состояния не смешиваются (это предположение, как мы вскоре убедимся, является хорошим приближением), то в спектре ЭПР разрешены лишь переходы $\sigma_5 \leftarrow \sigma_1$, $\sigma_6 \leftarrow \sigma_2$, $\sigma_7 \leftarrow \sigma_3$ и $\sigma_8 \leftarrow \sigma_4$. Все недиагональные матричные элементы между состояниями с различными значениями M_T оказываются равными нулю, поэтому детерминант 8×2 в секу-

лярном уравнении факторизуется на два одномерных ($M_r = \pm 3/2$) и два трехмерных ($M_r = \pm 1/2$) блока.

Матричные элементы гамильтониана равны

$$H_{11} = -\frac{1}{2}(\omega_e + \omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(J_{eA} + J_{eB} + J_{AB}) \simeq E_1 \quad (17.52a)$$

$$H_{22} = -\frac{1}{2}(\omega_e + \omega_A - \omega_B) - \frac{1}{4}(J_{eA} - J_{eB} - J_{AB}) \simeq E_2 \quad (17.52б)$$

$$H_{33} = -\frac{1}{2}(\omega_e - \omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(J_{eA} - J_{eB} + J_{AB}) \simeq E_3 \quad (17.52в)$$

$$H_{44} = -\frac{1}{2}(\omega_e - \omega_A - \omega_B) + \frac{1}{4}(J_{eA} + J_{eB} - J_{AB}) \simeq E_4 \quad (17.52г)$$

$$H_{55} = \frac{1}{2}(\omega_e - \omega_A - \omega_B) + \frac{1}{4}(J_{eA} + J_{eB} - J_{AB}) \simeq E_5 \quad (17.52д)$$

$$H_{66} = \frac{1}{2}(\omega_e - \omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(J_{eA} - J_{eB} + J_{AB}) \simeq E_6 \quad (17.52е)$$

$$H_{77} = \frac{1}{2}(\omega_e + \omega_A - \omega_B) - \frac{1}{4}(J_{eA} - J_{eB} - J_{AB}) \simeq E_7 \quad (17.52ж)$$

$$H_{88} = \frac{1}{2}(\omega_e + \omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(J_{eA} + J_{eB} + J_{AB}) \simeq E_8 \quad (17.52з)$$

$$H_{23} = -\frac{1}{2}J_{AB} \quad (17.52и)$$

$$H_{25} = -\frac{1}{2}J_{eB} \quad (17.52к)$$

$$H_{35} = -\frac{1}{2}J_{eA} \quad (17.52л)$$

$$H_{46} = -\frac{1}{2}J_{eA} \quad (17.52м)$$

$$H_{47} = -\frac{1}{2}J_{eB} \quad (17.52н)$$

$$H_{67} = -\frac{1}{2}J_{AB} \quad (17.52о)$$

Отношение электронного магнетона к ядерному магнетону равно отношению массы протона к массе электрона [см. выражение (17.2)]. Следовательно, частота ω_e приблизительно на три порядка величины больше, чем ω_A или ω_B . Константы взаимодействия еще на несколько порядков величины меньше, чем частота ω_e , если она измеряется при обычных напряженностях магнитного поля. Таким образом, недиагональными матричными элементами можно пренебречь по сравнению с разностями между

диагональными, и поэтому приближение первого порядка, в котором диагональные матричные элементы идентифицируются с энергиями, является вполне удовлетворительным. Интерпретация спектра в принципе оказывается довольно простой.

Если частоты ω и константы взаимодействия J выражены в единицах частоты, то частоты переходов определяются выражениями

$$\nu_{51} = \omega_e + \frac{1}{2} (J_{eA} + J_{eB}) \quad (17.53a)$$

$$\nu_{62} = \omega_e + \frac{1}{2} (J_{eA} - J_{eB}) \quad (17.53б)$$

$$\nu_{73} = \omega_e - \frac{1}{2} (J_{eA} - J_{eB}) \quad (17.53в)$$

$$\nu_{84} = \omega_e - \frac{1}{2} (J_{eA} + J_{eB}) \quad (17.53г)$$

Отметим, что они различаются только энергиями взаимодействия с протонными спиновыми состояниями. Если протоны системы являются неэквивалентными, то в спектре наблюдаются четыре линии одинаковой интенсивности. Разность частот между крайними линиями спектра дает величину $|J_{eA}| + |J_{eB}|$, а между внутренними линиями — величину $|J_{eA}| - |J_{eB}|$. Константы взаимодействия могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Непосредственному определению поддаются только их абсолютные величины, причем из одного только спектра ЭПР невозможно сделать отнесение каждой из них конкретно к ядру А или В. Знаки констант взаимодействия могут быть установлены при помощи экспериментов по ЯМР, выполненных для радикалов. Если ядра являются эквивалентными, то $J_{eA} = J_{eB}$ и $\nu_{62} = \nu_{73}$. В этом случае в спектре обнаруживаются только три линии с относительными интенсивностями 1:2:1.

Поскольку переход, детектируемый в спектре ЭПР, включает изменение квантового числа m только для одного электрона, энергии переходов для произвольной системы, содержащей любое число ядер со спинами любого типа, можно записать непосредственно как обобщение формул (17.53). Функцию типа спинового произведения можно записать как

$$\sigma_I = |m_e \prod_A m_A\rangle \quad (17.54)$$

а энергию разрешенных переходов представить выражением

$$\nu_{JI} = \omega_e + \sum_A m_A J_{eA} \quad (17.55)$$

В экспериментах по ЭПР переходы и константы взаимодействия указываются в единицах напряженности магнитного поля, а не в единицах частоты, как принято в экспериментах по

ЯМР. Константы электронно-ядерного взаимодействия обозначаются символом a_A и называются *константами сверхтонкой структуры* (СТС). Если уравнение (17.55) переписать в единицах напряженности магнитного поля [используя для этого уравнение (17.14) и разделив результат на g], то получим

$$\Delta E_{H} = |H| + \sum_A m_A a_A \quad (17.56)$$

Обычно в экспериментах по ЭПР частоту поддерживают фиксированной, а напряженность магнитного поля варьировать вблизи значения $|H_0|$, при котором происходил бы резонанс электрона в отсутствие взаимодействия:

$$\nu_{H} = g\beta |H_0|, \quad \Delta E_{H} = |H_0| \quad (17.57a, 17.57b)$$

Приравняв правые части формул (17.56) и (17.57b) и перегруппировав члены полученного равенства, мы приходим к обычному выражению для переходов в спектре ЭПР:

$$|H| = |H_0| - \sum_A m_A a_A \quad (17.58)$$

Отклонения от значения $|H_0|$, ожидаемого для одного изолированного электрона, интерпретируются как изменения эффективного значения g -фактора для электрона в исследуемой системе (для изолированного электрона $g = 2,0023$). Эти отклонения обусловлены спин-орбитальными взаимодействиями. Для органических свободных радикалов они обычно малы ($< \pm 5\%$), но для ионов переходных металлов эффективное значение g -фактора может вдвое или даже больше отличаться от его значения для свободного электрона.

Константы сверхтонкого взаимодействия дают возможность получать сведения о распределении неспаренного электрона в системе. Взаимодействие электронного спина с ядерным можно разделить на скалярный и тензорный вклады. В изотропной жидкой среде тензорный вклад усредняется и оказывается равным нулю. (В твердой фазе анализ тензорного вклада позволяет получать ценные сведения, но мы не будем останавливаться на этом.) Скалярный вклад включает так называемое *контактное взаимодействие*. Контактное взаимодействие поддается вычислению. Оно приводит к следующему выражению для константы взаимодействия a :

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (17.59)$$

где индексы e и N относятся к электрону и ядру, а $\psi(0)$ — значение *пространственной* волновой функции электрона в *точке нахождения ядра*. Атомные орбитали с орбитальным квантовым числом $l > 0$ имеют узлы, проходящие через ядро. Следовательно, на первый взгляд может показаться, что электрон на

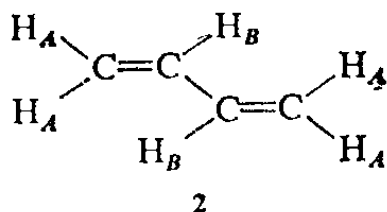
одной из этих орбиталей должен характеризоваться нулевым значением a . Однако на самом деле это не так, если s -орбитали атома заселены. Рассмотрим, например, основное состояние нейтрального атома В с конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$. Если неспаренный p -электрон имеет, скажем, спин α , то обменные члены в выражении для энергии (см. разд. 7.10), включающие этот электрон и электроны со спином β на уровнях $1s$ и $2s$, равны нулю. В результате спин-орбитали $1s\alpha$ и $2s\alpha$ оказываются несколько ниже по энергии, чем $1s\beta$ и $2s\beta$. Энергетически более устойчивые орбитали сильнее сконцентрированы у ядра, чем орбитали с более высокой энергией. Таким образом, электрон на спин-орбитали $2p\alpha$ индуцирует избыточную α -спиновую плотность в окрестности ядра, несмотря на то что сама эта спин-орбиталь имеет узел на ядре. Аналогичные эффекты индуцируют спиновую плотность на атомах в молекуле вблизи атома с неспаренным электроном.

На практике не принято проводить вычисления констант сверхтонкого взаимодействия. Предполагается, что величина этой константы прямо пропорциональна плотности неспаренного электрона (*спиновой плотности*) на атомной орбитали, ближайшей к ядру, с которым он взаимодействует:

$$a = Q\rho \quad (17.60)$$

(соотношение Мак-Коннела), где ρ — электронная плотность на данной орбитали, а Q — эмпирически определяемый коэффициент пропорциональности. (Иногда, особенно при исследовании систем с ядрами ^{13}C , приходится рассматривать спиновые плотности на изучаемом атоме и на смежных с ним атомах.)

Спектр ЭПР анион-радикала бутадиена. Рассмотрим подробно ожидаемый спектр ЭПР анион-радикала бутадиена (2).



В разд. 12.4 мы нашли в рамках приближения Хюккеля π -электронные волновые функции для молекулы бутадиена. Анион-радикал бутадиена имеет неспаренный электрон на орбитали ψ_3 [см. выражение (12.35в)]. В этой системе содержится шесть протонов, что приводит в целом к $2^6 = 64$ протонным спиновым состояниям. Некоторые из этих состояний являются вырожденными вследствие эквивалентности четырех протонов A и двух протонов B . Энергии переходов можно определить при помощи формулы (17.58). Если бы не существовало указанной выше эквивалентности, то спектр содержал бы 64 перехода, однако

эквивалентность протонов значительно уменьшает число реально ожидаемых переходов. Простейший способ вычисления спектра заключается в нахождении субсостояний, соответствующих каждому эквивалентному набору, и затем в их комбинировании. Для набора A мы получаем таким путем одну спиновую функцию $\alpha\alpha\alpha\alpha$ соответственно значению $M_A = 2$, четыре вырожденные функции $\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha$ и $\beta\alpha\alpha\alpha$ с $M_A = 1$, шесть вырожденных функций ($\alpha\alpha\beta\beta$ и все ее перестановки) с $M_A = 0$, четыре вырожденные функции ($\alpha\beta\beta\beta$ и т. д.) с $M_A = -1$ и одну функцию $\beta\beta\beta\beta$ с $M_A = -2$. Для набора B имеем функцию $\alpha\alpha$ ($M_B = 1$), две вырожденные функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ ($M_B = 0$) и одну функцию $\beta\beta$ ($M_B = -1$). Каждый из пяти уровней с разными значениями M_A комбинирует с каждым из трех уровней с разными M_B , в результате чего получается 15 различных протонных уровней. Общее вырождение каждого уровня представляет собой произведение вырождений, обусловленных наборами A и B . Например, электронный переход, происходящий при протонном состоянии с $M_A = 1$ и $M_B = 0$, должен иметь энергию

$$|H| = |H_0| - \left(3 \times \frac{1}{2} \times a_A - \frac{1}{2} a_A + \frac{1}{2} a_B - \frac{1}{2} a_B \right) = |H_0| - a_A \quad (17.61)$$

а его относительная интенсивность (определяемая вырождениями двух протонных субсостояний) равна $4 \times 2 = 8$. В табл. 17.1 указаны энергии и относительные интенсивности для 15 разрешенных переходов в спектре ЭПР анион-радикала бутадиена.

Из уравнения (12.35в) можно найти, что вычисленные спиновые плотности для p -орбиталей концевых атомов углерода в бутадиене равны 0,3618, а для внутренних атомов углерода они составляют 0,1382. Эмпирическое значение Q для атома водорода, связанного с углеродом в π -системе, приблизительно равно $-22,5$ Гс ($-22,5 \cdot 10^{-4}$ Т). Следовательно, $a_A \approx 8,14$ Гс и $a_B \approx -3,11$ Гс. Вычисленные резонансные частоты указаны в табл. 17.1. Экспериментально в спектре ЭПР анион-радикала бутадиена наблюдается 15 линий с приблизительно правильным соотношением интенсивностей. Однако экспериментальные значения констант сверхтонкого взаимодействия равны 7,62 Гс для a_A и 2,79 Гс для a_B (абсолютные значения, т. е. знаки, констант не поддаются определению из эксперимента). Используя экспериментальные данные и руководствуясь тем, что сумма спиновых плотностей должна быть равна единице, можно сделать вывод, что для анион-радикала бутадиена $|Q| = 20,8$ Гс и что истинные плотности заряда равны 0,366 и 0,134. Спектр любой другой системы можно проанализировать аналогичным образом. В книгах, указанных в конце данной главы, описаны специаль-

Таблица 17.1. Резонансная напряженность поля и относительные интенсивности для переходов в спектре ЭПР анион-радикала бутадиена

M_A	M_B	M_T^a	$ H ^\delta$	Относительная интенсивность
2	1	3	$ H_0 - 2a_A - a_B \sim H_0 - 19,4$	1
2	0	2	$ H_0 - 2a_A \sim H_0 - 16,3$	2
2	-1	1	$ H_0 - 2a_A + a_B \sim H_0 - 13,2$	1
1	1	2	$ H_0 - a_A - a_B \sim H_0 - 11,3$	4
1	0	1	$ H_0 - a_A \sim H_0 - 8,1$	8
1	-1	0	$ H_0 - a_A + a_B \sim H_0 - 5,0$	4
0	1	1	$ H_0 - a_B \sim H_0 - 3,1$	6
0	0	0	$ H_0 = H_0 $	12
0	-1	-1	$ H_0 + a_B \sim H_0 + 3,1$	6
-1	1	0	$ H_0 + a_A - a_B \sim H_0 + 5,0$	4
-1	0	-1	$ H_0 + a_A \sim H_0 + 8,1$	8
-1	-1	-2	$ H_0 + a_A + a_B \sim H_0 + 11,3$	4
-2	1	-1	$ H_0 + 2a_A - a_B \sim H_0 + 13,2$	1
-2	0	-2	$ H_0 + 2a_A \sim H_0 + 16,3$	2
-2	-1	-3	$ H_0 + 2a_A + a_B \sim H_0 + 19,4$	1

^a Полное протонное значение M ($M_T = M_A + M_B$). ^б Численные значения (в Гс) получены из хьюккелевского значения для спиновой плотности и значения $Q = -22,5$ Гс с использованием формулы (17.60).

ные методики, учитывающие анизотропию сверхтонкого взаимодействия в твердой фазе, скорости электронного обмена и многие другие усовершенствованные приемы спектроскопии ЭПР.

17.6. Магнитные восприимчивости

Магнитная восприимчивость χ является мерой восприимчивости системы к магнитному полю. Она определяется как усредненное по Больцману изменение энергии системы при изменении напряженности поля:

$$\chi = \left\langle \frac{\partial E}{\partial H} \right\rangle \quad (17.62)$$

На молекулярном уровне рассмотрения это выражение приобретает вид

$$\chi = - \frac{N \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial H} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (17.62a)$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и суммирование охватывает все энергетические уровни системы.

ческие состояния. Если рассмотрение ограничивается чисто спиновым магнетизмом, то эти энергетические состояния соответствуют различным значениям квантового числа m для частиц в магнитном поле. Поскольку обычно наблюдаемые магнитные восприимчивости обусловлены неспаренными электронами, мы будем обсуждать данное явление, учитывая только электроны.

В принципе возможны три различные ситуации. Неспаренные электроны могут находиться на столь большом расстоянии друг от друга, что между ними отсутствует взаимодействие; они могут быть сгруппированы в кластеры, внутри которых имеется взаимодействие, но его нет между кластерами; наконец, электроны могут находиться столь близко друг от друга, что существует значительное взаимодействие во всем объеме вещества. В первой и второй ситуациях нетрудно построить детерминант для секулярного уравнения, найти энергетические уровни и затем прямо решить уравнение (17.62). В третьем случае сумма, входящая в гамильтониан, должна включать авогадрово число членов; то же самое относится и к произведениям спиновых функций. Получающиеся уравнения не поддаются решению методами, которые изложены здесь. Они требуют применения методов *зонной теории* твердого тела. Результаты зонной теории позволяют описывать такие свойства, как ферромагнетизм и антиферромагнетизм, наряду с обычными диамагнетизмом и парамагнетизмом. Экспериментально ферромагнетизм проявляется в способности вещества сохранять объемную намагниченность. Теоретически он получается, когда состояние с максимальным значением полного углового момента, для совокупности спинов в макроскопическом объеме вещества, оказывается основным состоянием. Антиферромагнетизм возникает, когда состояние с минимальным значением полного углового момента оказывается основным состоянием и представляет собой частный случай диамагнитного состояния.

Литература

1. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
2. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1970.
3. *Corio P. L.*, Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, Inc., New York, 1966.
4. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. В 2-х томах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, 1969.
5. *Figgis B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Wiley-Interscience, New York, 1966.
6. *Karplus M., Porter R. N.*, Atoms and Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1970.
7. *Вертц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.

Задачи

17.1. Схематически изобразите ожидаемый спектр ЯМР для каждой из следующих систем, считая их спектрами первого порядка:

а) AX_3 , б) A_2X_2 , в) A_3X_3 , г) A_2X_4

17.2*. При помощи уравнения (17.21) выразите магнитные энергии через δ (где $\delta = \omega_1 - \omega_2$) для следующих значений отношения δ/J : 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 и 10,0.

17.3*. Схематически изобразите спектр ЯМР для каждого случая, рассматриваемого в предыдущей задаче, указав вычисленные интенсивности.

17.4. Вычислите молярную восприимчивость двухэлектронной системы при 1 и 300 К, исходя из уравнения (17.21). Примите условие $\omega_1 = \omega_2$, где ω_i определяется формулой (17.14), полагая $g = 2,000$, $\beta = 9,273 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс, $H = 10\,000$ Гс и $J = 5,000 \cdot 10^{-17}$ эрг.

17.5. Составьте секулярное уравнение для нахождения спектра ЯМР системы из трех протонов при следующих условиях: а) все ω_i и J_{ij} одинаковы; б) $\omega_1 = \omega_2$ и $J_{13} = J_{23}$; в) все ω_i и J_{ij} неодинаковы.

17.6. Найдите энергии системы, рассматриваемой в предыдущей задаче, приближенно считая ее спектром первого порядка.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

18.1. Введение

При рассмотрении реакционной способности химических соединений мы сталкиваемся с тремя важнейшими проблемами: 1) способны ли в принципе вступать в реакцию те или иные молекулы или группы молекул? 2) Если они вступают в реакцию, то каковы продукты их взаимодействия? 3) Если реакция возможна, то с какой скоростью она будет протекать? Первые два вопроса обычно связывают с равновесием между реагентами и продуктами (область химической термодинамики), а последний относится к скорости превращения реагентов в продукты (область химической кинетики).

Термодинамику в принципе нетрудно связать с квантовой химией. Вычисляемую квантовохимическим методом энергию атома или молекулы можно интерпретировать как абсолютную внутреннюю энергию U этого атома или молекулы (т. е. энергию при абсолютном нуле температуры). Вычисленные разности энергий (вращательной, колебательной и электронной) позволяют затем построить соответствующие статистические функции распределения. С помощью функций распределения может быть вычислена любая необходимая термодинамическая величина. (В некоторых случаях именно так и было сделано.) Если известны термодинамические свойства реагентов и продуктов, то можно определить положение химического равновесия.

Однако кинетические данные часто представляют больший интерес, нежели термодинамические. Независимо от того, сколь выгодным (в термодинамическом смысле) является равновесие, реакция не будет практически полезной, если ее скорость ничтожно мала. Кроме того, состав продуктов реакции часто определяется относительными скоростями образования, а не термодинамическими факторами. Скорости реакций в принципе тоже можно вычислять методами квантовой химии, хотя соответствующие теории разработаны менее полно, да и расчеты намного сложнее, чем термодинамические. Более низкий уровень развития теории объясняется тем, что в отличие от термодинамики, которая рассматривает стационарные состояния, кинетика имеет дело с явлениями, зависящими от времени. Большие вычислительные трудности связаны с необходимостью по-

строения поверхностей потенциальной энергии, которые обязательно используются во всех достаточно развитых кинетических теориях. Поверхности потенциальной энергии представляют энергию системы в промежуточных точках на пути превращения реагентов в продукты как функцию многих геометрических параметров молекул и интермедиатов (промежуточных продуктов реакции), входящих в систему. Несмотря на все сложности, для некоторых простейших реакционных систем были проведены довольно полные расчеты такого типа (см., например, обсуждение системы H_3^+ в приложении 3).

Большинство применений квантовой химии к проблемам химической кинетики связано с введением целого ряда упрощающих приближений. Термодинамическое исследование реакций обычно основывается на рассмотрении относительных энергий реагентов и продуктов. Разности этих величин часто интерпретируют как теплоты реакций. Энергии могут быть вычислены с использованием неэмпирических или полуэмпирических методов. Для реагентов и продуктов с замкнутыми электронными оболочками расчеты теплот реакций, приближающиеся по точности к хартри-фоковскому пределу, обычно позволяют получать достаточно надежные результаты. Как и следует ожидать, результаты, полученные полуэмпирическими методами, зависят от того, насколько обоснованы проводимые вычисления и интерпретация их результатов. При сопоставлении между собой ряда близкородственных соединений полезную информацию можно извлечь даже с помощью простого метода Хюккеля.

В большинстве квантовохимических исследований скоростей реакций основное внимание все же уделяется анализу какого-либо статического свойства молекул или интермедиатов реакций, а не попыткам вычисления поверхности потенциальной энергии и решения кинетических уравнений. В различных подходах к числу таких исследуемых свойств относятся: 1) распределение плотности заряда или электростатические потенциалы (предполагается, что наиболее выгодное направление атаки реагентов должно определять продукты реакции); 2) энергии заранее постулированных переходных состояний или других интермедиатов (траектория координаты реакции должна отвечать наиболее низкой энергии); 3) энергии и/или распределение плотности заряда для высшей занятой и/или низшей свободной молекулярной орбитали (эти характеристики играют доминирующую роль в вычислениях по теории возмущений); 4) энергии разрыва связей (быстрее всего должны разрываться наиболее слабые связи и образовываться наиболее прочные связи) и многие другие свойства. Всем перечисленным подходам в той или иной степени сопутствовали и успехи, и неудачи. Наиболее успешными они были в тех случаях, когда использовались для

сопоставления относительной активности различных центров в пределах одной молекулы либо относительной реакционной способности реагентов в пределах одной реакционной серии близкородственных соединений.

Обзор квантовохимических расчетов, посвященных исследованию реакционной способности молекул, выходит за рамки настоящей книги. Вместо этого мы остановимся на рассмотрении одной из формулировок правил Вудворда — Хоффмана. Эти правила (впервые предложенные в 1965 г.) сначала были выведены на основе анализа фаз высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей реагирующей системы. (Такой подход напоминает некоторые представления, развивавшиеся в ранних работах Фукуи.) В основе предложенного принципа определения реакционной способности лежат кинетические идеи. Реакция может протекать только в том случае, если имеется доступный путь реакции. В противном случае она запрещена, поскольку энергетический барьер слишком велик и непреодолим. Правила Вудворда — Хоффмана позволяют делать простые качественные предсказания о возможности протекания многих типов реакций и об их продуктах. Эти правила особенно просты для применения, когда удастся использовать соображения, учитывающие симметрию. Результаты, получаемые с помощью правил Вудворда — Хоффмана, поразительно точны.

18.2. Принцип отбора по симметрии для химических реакций

Правила Вудворда — Хоффмана впервые обосновали Лонге-Хиггинс и Абраамсон путем рассмотрения симметрии и теоретико-группового анализа. Первоначальная формулировка этих правил основывалась на молекулярно-орбитальном описании реагирующей системы. Согласно этой формулировке, для переходного состояния постулируется некоторая симметрия, а построение корреляционных диаграмм для орбиталей реагентов и продуктов проводится в соответствии с принятой симметрией переходного состояния. Если занятые орбитали реагентов коррелируют по симметрии только с занятыми орбиталями продуктов, то реакция считается разрешенной. Если же какая-либо из занятых орбиталей реагентов коррелирует с незанятыми орбиталями продуктов (или наоборот), то реакция считается запрещенной. В развитие этих представлений внесли вклад многие авторы. Излагаемый здесь подход отличается от традиционного в нескольких отношениях.

Группа симметрии химической реакции (реагирующей системы) определяется ориентацией реагентов и продуктов. В рамках этой группы выводится полное электронное состояние реаги-

рующей системы. Реакция разрешена или запрещена в зависимости от того, допускает ли симметрия системы какое-либо движение ядер, которое приводит от реагентов к продуктам. Этот принцип не зависит от метода теоретического описания системы — пригодна любая теория химической связи, которая адекватно описывает систему. При рассмотрении реакций, протекающих в основном состоянии (т. е. термически активируемых реакций), в большинстве случаев удастся использовать даже простейшую октетную теорию Льюиса.

Представим полную волновую функцию реагирующей системы (Ψ) приближенно в виде линейной комбинации полных волновых функций реагентов (Ψ_R) и продуктов (Ψ_P):

$$\Psi = C_R \Psi_R + C_P \Psi_P \quad (18.1)$$

где C_R и C_P — коэффициенты, зависящие от «координаты реакции». Результирующая энергия должна быть «точной» для изолированных реагентов и продуктов, но окажется выше «точного» значения в промежуточных точках вдоль координаты реакции. В рамках приближения Борна — Оппенгеймера энергия в любой точке вдоль координаты реакции должна определяться наименьшим корнем секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{RR} - E & H_{RP} - S_{RP}E \\ H_{PR} - S_{PR}E & H_{PP} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (18.2)$$

$$H_{RR} = \langle \Psi_R | \hat{H} | \Psi_R \rangle \quad (18.3a)$$

$$H_{RP} = H_{PR} = \langle \Psi_R | \hat{H} | \Psi_P \rangle \quad (18.3б)$$

$$S_{RP} = S_{PR} = \langle \Psi_R | \Psi_P \rangle \quad (18.3в)$$

$$H_{PP} = \langle \Psi_P | \hat{H} | \Psi_P \rangle \quad (18.3г)$$

а гамильтониан H является функцией координаты реакции. Корни уравнения (18.2) равны

$$E = (1 - S_{RP}^2)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} (H_{RR} + H_{PP}) - H_{RP} S_{RP} \pm [H_{RR} H_{PP} S_{RP}^2 - H_{RP} S_{RP} (H_{RR} + H_{PP}) + H_{RP}^2 + \frac{1}{4} (H_{RR} - H_{PP})^2]^{1/2} \right\} \quad (18.4)$$

Если матричные элементы H_{RP} и S_{RP} равны нулю, то корни уравнения (18.4) равны H_{RR} и H_{PP} . При движении системы вдоль координаты реакции величина H_{RR} должна монотонно возрастать от энергии изолированных реагентов до некоторого более высокого значения, а величина H_{PP} , наоборот, должна монотонно уменьшаться от некоторого высокого значения до энергии изолированных продуктов. Описанная ситуация иллю-

стрируется сплошными линиями на рис. 18.1. Такой путь соответствует запрещенной реакции. Если матричные элементы H_{RP} и/или S_{RP} отличаются от нуля, то в промежуточных точках вдоль координаты реакции энергия окажется ниже значений, изображаемых сплошной линией, и реагенты будут плавно превращаться в продукты, как показано пунктирными линиями на том же рисунке. Соответствующая траектория характеризует

разрешенный путь реакции. Следовательно, чтобы установить, разрешена или запрещена реакция, необходимо выяснить, отличаются ли от нуля или же, наоборот, равны нулю матричные элементы H_{RP} и S_{RP} . Это можно сделать с помощью теории групп.

Отметим, что отличие от нуля матричных элементов H_{RP} и/или S_{RP} является необходимым, но не достаточным условием того, чтобы реакция была разрешена как одностадийный процесс.

В рамках рассмотренного подхода не проводится оценка энергии активации; последняя может оказаться достаточно большой, так что реакция вынуждена будет протекать по какому-либо другому пути либо вообще не может осуществляться.

18.3. Учет симметрии

Начнем с рассмотрения системы изолированных реагентов. Будем считать, что точечная симметрия реагирующей системы определяется точечной группой системы реагентов, расположенных таким образом, чтобы переход к продуктам осуществлялся в соответствии с наименьшим изменением движения. Далее, будем принимать во внимание симметрию, обусловленную топологией только тех связей, которые существенны для протекания реакции. Например, для реакции превращения бутадиена в цикlobутен такой точечной группой симметрии является группа C_{2v} *цис*-бутадиена (1),

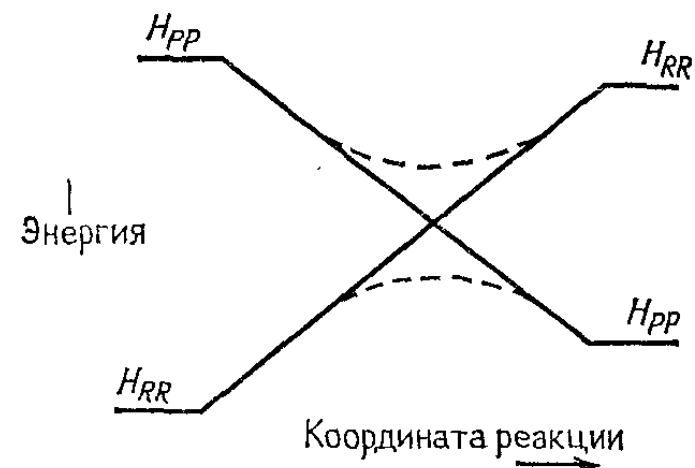
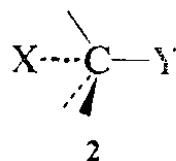


Рис. 18.1. Энергия как функция координаты реакции.

Сплошные линии относятся к случаю, когда $H_{RP}=S_{RP}=0$; пунктирные линии соответствуют ситуации, когда H_{RP} и/или S_{RP} отличаются от нуля.

а для реакции замещения у тетраэдрического атома углерода по механизму S_N2 — точечная группа симметрии C_{3v} системы с замещающей и замещаемой группами, расположенными вдоль оси C_3 (2).



Как в теории молекулярных орбиталей, так и в теории валентных связей полная электронная волновая функция реагентов или продуктов может быть представлена в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных спинорбиталей. В теории молекулярных орбиталей полная волновая функция может быть непосредственно классифицирована по симметрии. В теории валентных связей полная волновая функция представляется в виде произведения функций электронных пар. Для отнесения по симметрии могут потребоваться симметризованные комбинации этих функций электронных пар. Ниже мы дадим формулировку принципа отбора химических реакций по симметрии в рамках теории молекулярных орбиталей, а затем обобщим его для использования в теории валентных связей и даже для более простых теорий химической связи.

Ограничения по симметрии, налагаемые на S_{RP} и H_{RP} , являются обычными для матричных элементов гамильтониана и интегралов перекрывания, построенных на детерминантных функциях. Интеграл перекрывания S_{RP} представляет собой сумму членов вида

$$\langle \phi_1^R(1) \bar{\phi}_2^R(2) \phi_3^R(3) \bar{\phi}_4^R(4) \dots | \phi_1^P(1) \bar{\phi}_2^P(2) \phi_3^P(3) \bar{\phi}_4^P(4) \dots \rangle \quad (18.5)$$

(где ϕ_i^R и ϕ_i^P — одноэлектронные молекулярные орбитали реагентов и продуктов соответственно), отличающихся друг от друга перестановками функций. Черта над ϕ означает спиную функцию β , а отсутствие черты — спиную функцию α . Чтобы учесть все возможные перестановки для интеграла перекрывания, построенного на антисимметризованных произведениях функций, достаточно перебрать перестановки с любой стороны от вертикальной черты в выражении (18.5). Ненулевые значения дают только те из перестановок, которые приводят к одинаковым наборам спиновых функций α и β слева и справа от вертикальной черты в выражении (18.5). Выражение (18.5) может быть переписано как произведение одноэлектронных интегралов

$$\langle \phi_1^R(1) | \phi_1^P(1) \rangle \langle \phi_3^R(3) | \phi_3^P(3) \rangle \dots \times \langle \bar{\phi}_2^R(2) | \bar{\phi}_2^P(2) \rangle \langle \bar{\phi}_4^R(4) | \bar{\phi}_4^P(4) \rangle \dots \quad (18.6)$$

На каждый из одноэлектронных интегралов налагаются обычные ограничения по симметрии. Другими словами, $\langle \phi_i^R(i) / \phi_i^P(i) \rangle \neq 0$ только в том случае, если ϕ_i^R и ϕ_i^P принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению точечной группы симметрии системы. Следовательно, интеграл перекрывания S_{RP} не равен нулю только тогда, когда одноэлектронные орбитали реагентов и продуктов принадлежат к одним и тем же неприводимым представлениям. *Энергетическая последовательность орбиталей несущественна лишь до тех пор, пока они входят в число занятых орбиталей.* Если неприводимые представления орбиталей продуктов и реагентов одинаковы, то одна из перестановок выражения (18.6) окажется отличной от нуля.

Исследуем теперь недиагональный матричный элемент гамильтониана H_{RP} . Рассмотрим его значение в одной из начальных точек пути реакции и предположим, что если в этой точке реакция разрешена, то она будет разрешена вдоль всего пути. Если применять термин «согласованная» только к реакции, осуществляемой посредством одного нормального колебания системы (реакция, протекающая по согласованному механизму), то такое предположение должно выполняться; иначе симметрия движения ядер вынуждена изменяться в промежуточной точке пути реакции. Подобное могло бы происходить только при ограниченных условиях. К таким же выводам можно прийти, рассматривая обратную реакцию.

При малых отклонениях от начальной конфигурации реагентов гамильтониан $\hat{H}$ можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_R^0 + \hat{V} \quad (18.7)$$

где $\hat{H}_R^0$ — гамильтониан изолированных реагентов, а $\hat{V}$ — возмущение, вызываемое малым смещением ядер при движении системы вдоль координаты реакции. Это смещение можно выразить через нормальные колебания системы. Оператор $\hat{H}_R^0$ является полносимметричным в точечной группе симметрии системы реагентов. Следовательно, правила отбора для матричного элемента $\langle \Psi_R | \hat{H}_R^0 | \Psi_P \rangle$ должны быть такими же, как и для S_{RP} . Любые дополнительные ограничения могут быть связаны только с матричным элементом $\langle \Psi_R | \hat{V} | \Psi_P \rangle \equiv V_{RP}$. Часть гамильтониана, описывающая потенциальную энергию, учитывает взаимодействие каждого электрона с каждым ядром. Поэтому оператор $\hat{V}$ является многоэлектронным, но в приближении независимых частиц он может быть представлен в виде суммы одноэлектронных операторов, каждый из которых выражает изменение притяжения к ядрам для одного электрона. Матричный эле-

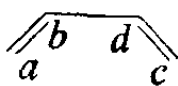
мент V_{RP} может быть записан в виде суммы, содержащей перестановки членов типа

$$\begin{aligned} &\langle \phi_1^R(1) | \hat{V}(1) | \phi_1^P(1) \rangle \langle \phi_3^R(3) | \phi_3^P(3) \rangle \dots \times \\ &\times \langle \bar{\phi}_2^R(2) | \bar{\phi}_2^P(2) \rangle \langle \bar{\phi}_4^R(4) | \bar{\phi}_4^P(4) \rangle \dots \end{aligned} \quad (18.8)$$

Наборы спиновых функций α и β опять можно рассматривать порознь, поскольку оператор $\hat{V}$ не зависит от спина. Требование отличия от нуля матричного элемента (18.8) сводится к условию однозначного соответствия между неприводимыми представлениями всех функций ϕ_i^R и ϕ_i^P , кроме одной пары таких функций для каждого спинового набора. Для такой пары функций тройное произведение $\Gamma_i^R \Gamma^V \Gamma_i^P$ должно содержать полносимметричное неприводимое представление точечной группы симметрии системы (здесь Γ_i^R , Γ^V и Γ_i^P обозначают неприводимые представления, соответствующие ϕ_i^R , $\hat{V}$ и ϕ_i^P). Таким образом, общее правило отбора, определяющее, разрешена ли реакция по симметрии, состоит в том, что каждый из спиновых наборов может содержать не более чем по одной одноэлектронной спинорбитали, которые различаются между собой по классификации симметрии для реагентов и продуктов. (Для систем с заполненными электронными оболочками достаточно рассматривать лишь один спиновый набор, поскольку пространственные орбитали для обоих спиновых наборов одинаковы.) Более того, произведение $\Gamma_i^R \Gamma_i^P$ для этих нескоррелированных по симметрии орбиталей определяет симметрию разрешенного движения ядер, так как произведение $\Gamma_i^R \Gamma^V \Gamma_i^P$ содержит полносимметричное неприводимое представление только в том случае, если Γ^V содержится в $\Gamma_i^R \Gamma_i^P$.

Молекулярные орбитали иногда аппроксимируют линейными комбинациями локализованных двухцентровых одноэлектронных орбиталей связей. Для нейтральных молекул, которые в основном состоянии имеют замкнутую электронную оболочку, комбинации из связывающих двухцентровых орбиталей связей приводят к связывающим молекулярным орбиталям, а комбинации из разрыхляющих орбиталей связей — к разрыхляющим молекулярным орбиталям. Все молекулярные орбитали, полученные как комбинации связывающих орбиталей связей, в основном состоянии молекулы заполнены электронами. Кроме того, линейные комбинации орбиталей связей имеют те же свойства симметрии, что и обычные молекулярные орбитали, построенные в виде ЛКАО в том же самом базисе.

В качестве примера рассмотрим молекулу *цис*-бутадиена, изображенную с помощью структуры **1a**, которая отличается от



1a

приведенной выше структуры **1** тем, что на ней указаны условные обозначения атомных *p*л-орбиталей. Такая валентная структура предполагает наличие локализованных двухцентровых связей. Из *p*л-орбиталей *a*, *b*, *c* и *d* можно построить две двухцентровые связывающие орбитали связей:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (a + b), \quad \lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (c + d) \quad (18.9a, 18.9b)$$

и две разрыхляющие орбитали связей:

$$\lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (a - b), \quad \lambda_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (c - d) \quad (18.10a, 18.10b)$$

Из орбиталей связей λ_1 , λ_2 , λ_3 и λ_4 можно образовать следующие комбинации:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_1 + \lambda_2) = \frac{1}{2} (a + b + d + c) \quad (18.11a)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_1 - \lambda_2) = \frac{1}{2} (a + b - d - c) \quad (18.11b)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_3 + \lambda_4) = \frac{1}{2} (a - b - d + c) \quad (18.11b)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_3 - \lambda_4) = \frac{1}{2} (a - b + d - c) \quad (18.11b)$$

Эти орбитали имеют те же самые свойства симметрии и узловые свойства (а значит, такую же энергетическую последовательность), что и найденные в гл. 12 хюккелевские молекулярные орбитали, описываемые выражениями (12.35). В основном состоянии каждая из орбиталей (18.11a) и (18.11b) занята парой электронов. Выводы о реакционной способности, сделанные из качественного анализа свойств симметрии орбиталей (18.11), полностью совпадают с выводами, полученными при рассмотрении молекулярных орбиталей вида (12.35).

С другой точки зрения изображенные с помощью структуры **1a** π -связи вносят главный вклад в волновую функцию π -системы бутадиена, записанную в рамках метода валентных связей. Из этого следует, что свойства симметрии, найденные в одноэлектронном приближении при описании системы по методу валентных связей, должны совпадать с полученными по методу

молекулярных орбиталей (это можно доказать и формально, но путем довольно сложных рассуждений).

В рамках теории валентных связей волновые функции реагентов и продуктов (ϕ_i^R и ϕ_i^P) являются локализованными двухцентровыми одноэлектронными орбиталями связей. В наших целях можно использовать даже октетную теорию химической связи Льюиса при условии, что ее структурные формулы адекватно описывают рассматриваемую систему (следует, однако, проводить различие между σ - и π -компонентами двойных связей). Из орбиталей связей, преобразующихся друг в друга операциями симметрии, необходимо сконструировать линейные комбинации, отвечающие неприводимым представлениям точечной группы симметрии системы. Соответствующие неприводимые представления полностью эквивалентны представлениям, по которым преобразуются занятые молекулярные орбитали, полученные при молекулярно-орбитальном описании системы. После того как построены такие симметризованные функции, правила отбора для реакций, найденные с их помощью, оказываются совершенно аналогичным описанным выше. Во многих случаях формализм метода валентных связей имеет определенные преимущества по сравнению с методом молекулярных орбиталей, поскольку получить из орбиталей связей правильно симметризованные комбинации часто легче, чем установить симметрию занятых молекулярных орбиталей.

Обоснование схем орбитальной корреляции с очевидностью следует из проведенного рассмотрения. Если имеется однозначное соответствие между функциями ϕ_i^R и ϕ_i^P , то матричный элемент V_{RP} будет отличен от нуля при условии, что возмущение $\hat{V}$ преобразуется по полносимметричному неприводимому представлению рассматриваемой группы симметрии. При орбитальном описании в качестве такой точечной группы симметрии выбирается та, которая сохраняется при движении системы вдоль координаты реакции. В этой точечной группе координата реакции, а следовательно, и $\hat{V}$ преобразуются по полносимметричному представлению. Таким образом, для разрешенного пути реакции должно существовать однозначное соответствие между занятыми орбиталями реагентов и продуктов. В этом случае все матричные элементы, S_{RP} , V_{RP} и $\langle \Psi_R | \hat{H}_R^0 | \Psi_P \rangle$, отличаются от нуля.

Сформулируем теперь три правила отбора, указывающие условия, при которых реакция должна быть запрещена либо должна протекать по несогласованному механизму:

1. Корреляция по симметрии отсутствует между двумя или несколькими орбиталями реагентов и продуктов. В этом случае $H_{RP} = 0$ и реакция запрещена. Однако данное условие не исклю-

чает возможности протекания реакции по многостадийному механизму.

2. Однозначное соответствие отсутствует лишь между одной орбиталью реагентов и одной орбиталью продуктов, однако среди нормальных колебаний системы нет ни одного с симметрией Γ^v . Такая ситуация встречается сравнительно редко, в основном для систем, состоящих из очень небольшого числа атомов.

3. Однозначное соответствие отсутствует лишь между одной орбиталью реагентов и одной орбиталью продуктов, однако согласованное движение ядер, приводящее от реагентов к продуктам, не принадлежит по симметрии к неприводимому представлению Γ^v . В этом случае реакция может быть разрешена или запрещена, но если она разрешена, то должна протекать по несогласованному механизму.

18.4. Примеры

Электроциклические реакции. Правила Вудворда — Хоффмана впервые были применены к электроциклическим реакциям, которые стали классическим объектом для проверки любых выводов правил отбора по симметрии для реакций. Типичными примерами являются реакции изомеризации бутадиена в циклобутен и гексатриена в циклогексадиен. Топологическая симметрия для реагентов или продуктов в этих реакциях соответствует точечной группе C_{2v} . Чтобы установить правила отбора по симметрии для этих реакций, необходимо рассматривать π -орбитали ациклического полиолефина, а также π -орбитали и новую σ -связь циклического соединения. В табл. 18.1 показана схема молекулярных орбиталей основного и первого возбужденного состояний для трех первых членов рассматриваемого гомологического ряда. Обозначения орбиталей соответствуют представлениям точечной группы симметрии C_{2v} . Для реакции изомеризации бутадиен — циклобутен (А) в основном состоянии (т. е. для термически активируемой реакции) имеется корреляция между орбиталью $b_{2\pi_1}$ бутадиена и орбиталью $b_{2\pi_1}$ циклобутена. Вторые орбитали не коррелируют между собой. Таким образом, если эта реакция в основном состоянии (т. е. как термически активируемая) протекает по согласованному механизму, то смещения ядер должны преобразовываться по представлению $A_2 \times A_1 = A_2$. Этому требованию удовлетворяет конротаторное движение двух концевых групп CH_2 *цис*-бутадиена (вращение групп в одинаковом направлении), которое преобразуется по неприводимому представлению A_2 в точечной группе симметрии C_{2v} . В возбужденном состоянии две однократно занятые орбитали реагента и продукта коррелируют между собой (при условии, что спины находящихся на них электронов ориен-

Таблица 18.1. Молекулярно-орбитальные схемы для некоторых электроциклических реакций^a

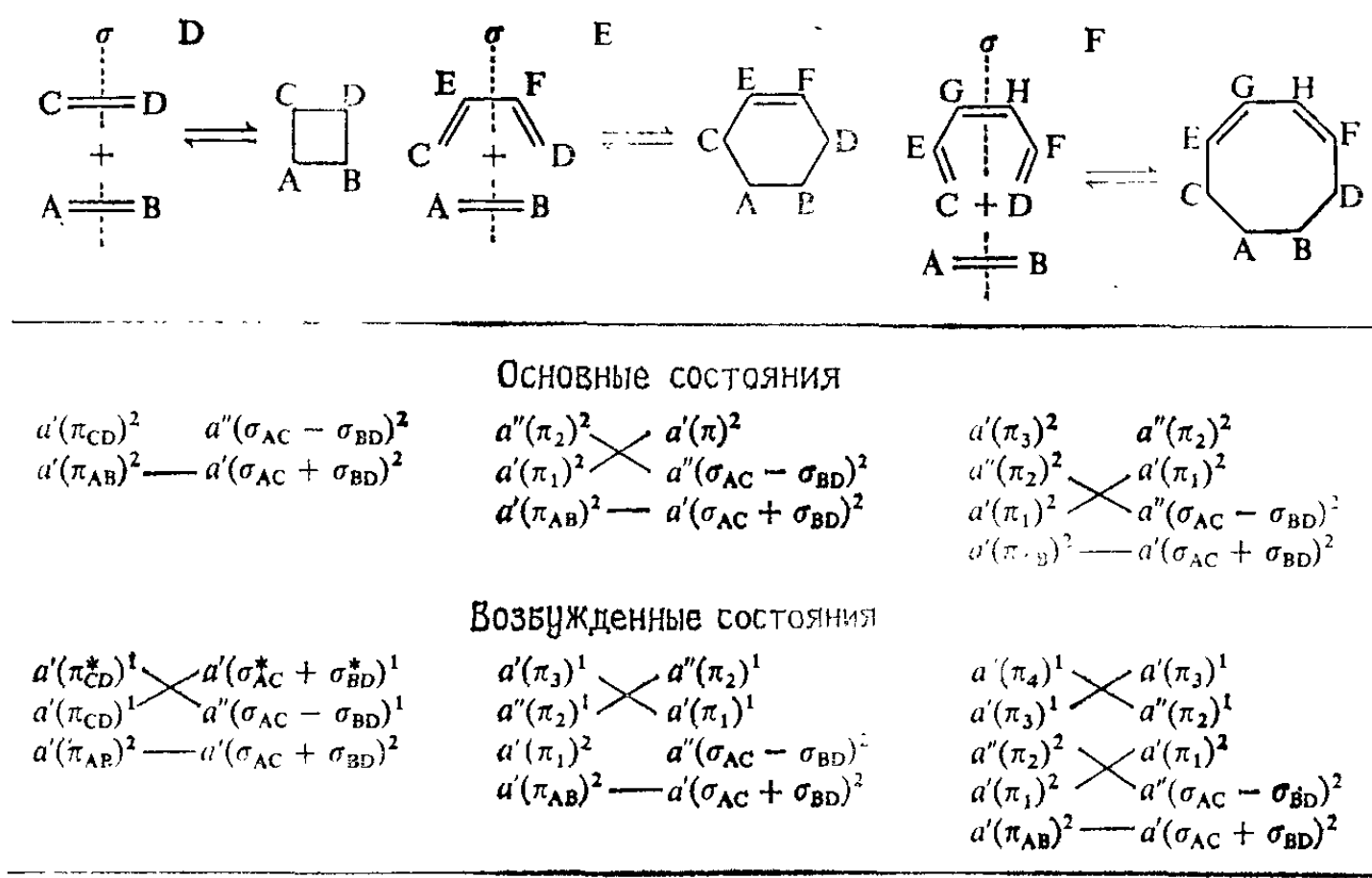
А	В	С
Основные состояния $a_2(\pi_2)^2$ $b_2(\pi_1)^2$ $b_2(\pi'_1)^2$ $a_1(\sigma)^2$		
Первые возбужденные состояния $b_2(\pi_3)^1$ $a_2(\pi_2)^1$ $b_2(\pi_1)^2$ $a_2(\pi'_2)^1$ $b_2(\pi'_1)^1$ $a_1(\sigma)^2$		

^a А: бутadiен — циклобутен; В: гексатриен — циклогексадиен; С: октатетраен — циклооктатриен. Обозначения типов симметрии молекулярных орбиталей соответствуют точечной группе C_{2v} . Верхние индексы указывают орбитальную заселенность.

тированы надлежащим образом), но между орбиталью $b_2\pi_1$ бутadiена и орбиталью $a_1\sigma$ циклобутена корреляция отсутствует. Следовательно, для протекания фотохимической реакции (в возбужденном состоянии) по согласованному механизму движение ядер должно преобразовываться по представлению $B_2 \times A_1 = B_2$. Этому требованию удовлетворяет дисротаторное движение двух концевых групп CH_2 (вращение в противоположных направлениях), которое преобразуется по неприводимому представлению B_2 . Для термически активируемой реакции В отсутствует корреляция между орбиталями b_2 и a_1 , и поэтому ее протекание возможно при дисротаторном движении концевых групп, которое преобразуется по представлению B_2 . Напротив, для протекания фотохимической реакции В необходимо конротаторное движение концевых групп, преобразующееся по представлению A_2 , поскольку в данном случае отсутствует корреляция между орбиталями a_2 и a_1 , а произведение представлений A_2 и A_1 дает A_2 . Для реакции С выводы оказываются аналогичными полученным выше для реакций А. Той же самой формальной схеме будут следовать и высшие полиены. Все эти результаты полностью

согласуются с предсказаниями, сделанными на основе правил Вудворда — Хоффмана, и с экспериментом. Интересно отметить, что анализ всех этих реакций требует, чтобы для фотохимической реакции, протекающей через синглетное возбужденное состояние, «промотируемый» электрон у реагента и у продукта имел противоположно ориентированные спины.

Таблица 18.2. Молекулярно-орбитальные схемы для некоторых реакций циклоприсоединения^a



^a Все молекулы классифицированы в рамках точечной группы C_s , хотя истинная точечная симметрия для реакции димеризации этилена отвечает группе D_{2h} .

Реакции циклоприсоединения. В табл. 18.2 показаны схемы молекулярных орбиталей для некоторых реакций циклоприсоединения. С целью единообразия при рассмотрении всей реакционной серии димеризация этилена охарактеризована в рамках точечной группы симметрии C_s , хотя на самом деле эта реакция имеет точечную группу симметрии D_{2h} . Ориентация молекул выбрана так, чтобы π -орбитали атомов А, В, С и D лежали в одной плоскости. Локализованные σ -орбитали в циклических структурах не обладают необходимыми свойствами симметрии, поэтому из них приходится строить указанные в таблице линейные комбинации. Орбиталь $\sigma_{AC}^* + \sigma_{BD}^*$ циклобутана имеет форму МО $(\chi_A - \chi_C + \chi_B - \chi_D)$, где χ — базисные функции

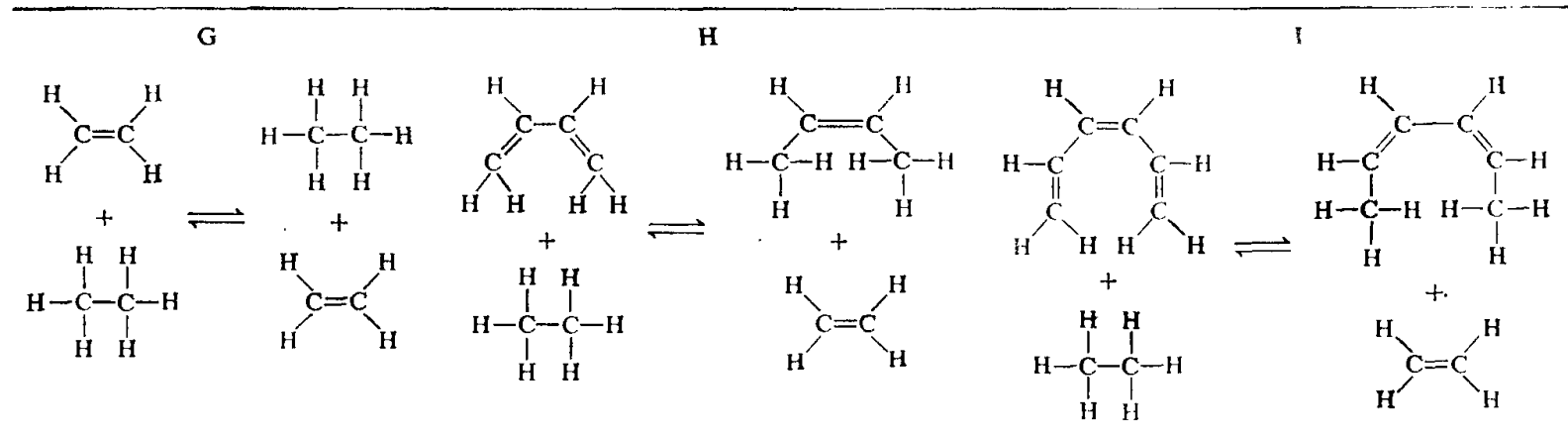
σ -типа. Из табл. 18.2 видно, что для реакции Е (реакция Дильса — Альдера) в основном состоянии и для реакций D и F в возбужденных состояниях существует полная корреляция орбиталей по симметрии. Эти реакции разрешены, если они осуществляются согласованным движением ядер, полносимметричным в группе C_s . Для димеризации этилена таким движением является прямое симметричное сближение двух молекул А—В и С—D. В остальных случаях отсутствует корреляция между орбиталью a' в одной структуре и орбиталью a'' в другой. В таких случаях реакция может быть разрешена, если движение ядер преобразуется по представлению $A' \times A'' = A''$ (т. е. при антисимметричном движении ядер относительно плоскости симметрии). Плоскостного движения этого типа симметрии, которое могло бы привести к образованию указанных продуктов, не существует. Следовательно, такие реакции циклоприсоединения, протекающие по согласованному механизму с внутривещным движением ядер, должны быть запрещены. Эти результаты полностью согласуются с правилами Вудворда — Хоффмана и с экспериментом для реакций *супраповерхностного* циклоприсоединения. Для протекания реакций *антараповерхностного* циклоприсоединения система реагентов должна иметь другую исходную точечную группу симметрии. Более того, точечные

Таблица 18.3. Схема метода валентных связей для изомеризации призмана в бензол^а

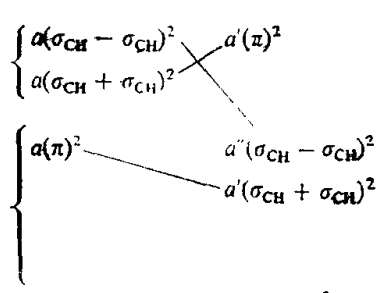
Разрываемые связи:	Образуемые связи:
$\sigma_{AB}, \sigma_{CD}, \sigma_{EF}$	$\pi_{AC}, \pi_{BE}, \pi_{DF}$ и $\pi_{AD}, \pi_{BF}, \pi_{CE}$
$b_2(\sigma_{CD} - \sigma_{EF})^2$	$b_1(\pi_{AC} - \pi_{BE} + \pi_{AD} - \pi_{BF})^2$
$a_1(\sigma_{CD} + \sigma_{EF})^2$	$a_1(\pi_{AC} + \pi_{BE} + \pi_{AD} + \pi_{BF})^2$
$a_1(\sigma_{AB})^2$	$a_1(\pi_{CE} + \pi_{DF})^2$

^а Обозначения типов симметрии комбинаций связей соответствуют точечной группе C_{2v} , которая является общей подгруппой точечных групп симметрии обеих молекул. Ось C_2 совпадает с осью C_6 бензола и перпендикулярна связи А—В призмана.

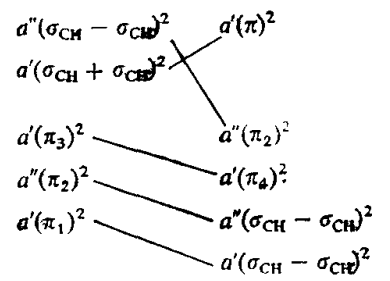
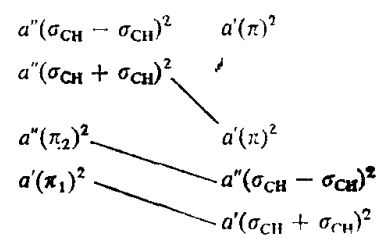
Таблица 18.4. Молекулярно-орбитальные схемы для согласованных реакций переноса двух атомов водорода



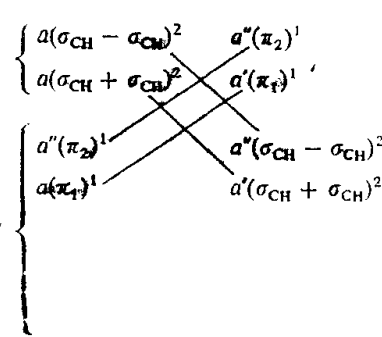
Н-Донор
Олефин



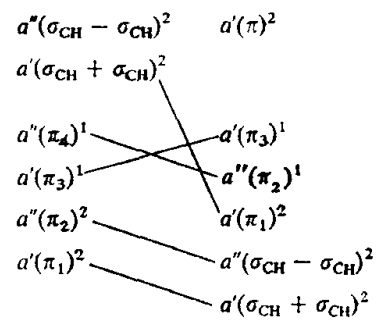
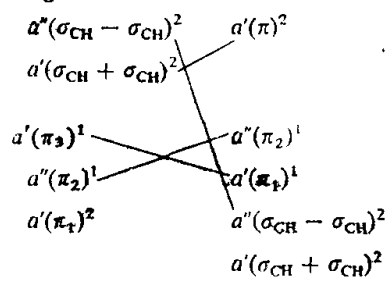
Основные состояния



Н-Донор
Олефин



Возбужденные состояния



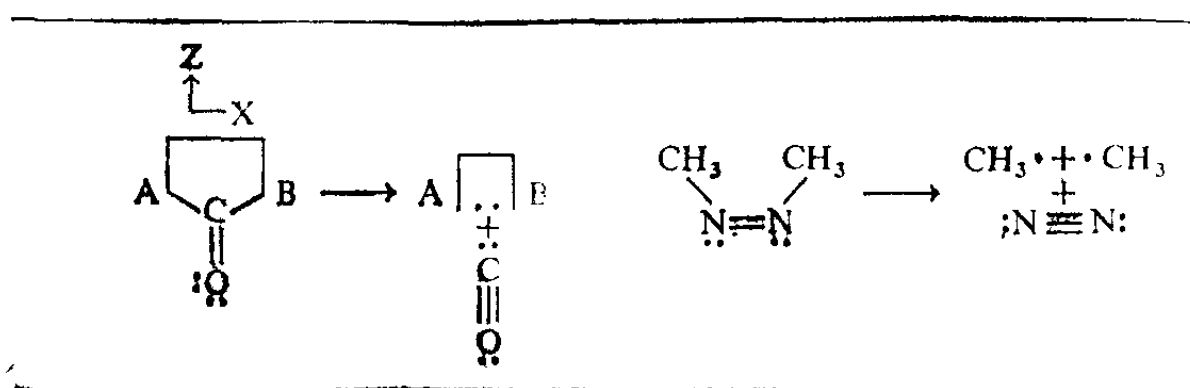
группы симметрии систем реагентов и продуктов должны различаться. Однако внеплоскостное крутильное движение ядер преобразуется в группе C_s по неприводимому представлению A'' . Это позволяет предположить, что реакции *супра*- и *антараповерхностной* изомеризации действительно протекают через постулированное для них перпендикулярное переходное состояние.

Интересной, но довольно сложной реакцией циклообращения является изомеризация призмана в бензол, схематически изображенная в табл. 18.3. Стрелки у структуры призмана указывают направления согласованного движения ядер, которое могло бы приводить к такой изомеризации. Чтобы исключить необходимость установления симметрии молекулярных орбиталей призмана, для описания данной реакции используется метод валентных связей. Обозначения орбиталей отвечают неприводимым представлениям точечной группы C_{2v} , которая является общей подгруппой точечных групп симметрии обеих молекул. Канонические структуры являются симметризованными линейными комбинациями локализованных орбиталей связей для призмана, а для бензола — линейными комбинациями локализованных орбиталей связей и двух кекулевских структур. Отсутствие корреляции между орбиталями b_2 и b_1 означает, что термическая реакция могла быть разрешенной, если бы движение ядер имело симметрию $B_2 \times B_1 = A_2$. Однако движение ядер, необходимое для протекания этой реакции по согласованному механизму, преобразуется по неприводимому представлению A_1 . Следовательно, термическая реакция изомеризации призмана в бензол запрещена или должна протекать по несогласованному механизму.

Реакции переноса групп и элиминирования. В табл. 18.4 помещены схемы молекулярных орбиталей для некоторых согласованных реакций переноса двух атомов водорода. Аналогичные схемы пригодны для обсуждения реакций переноса любых двух σ -связанных групп по согласованному механизму. Из таблицы видно, что в основном состоянии симметричные согласованные реакции разрешены для случаев G и I, а реакция H запрещена. В возбужденном состоянии разрешено протекание реакций G и H и запрещена реакция I. Тот факт, что реакция G разрешена и как термическая, и как фотохимическая, объясняется тем, что реагенты и продукты в данном случае тождественны и имеют одинаковые ориентации по отношению к элементам симметрии.

В табл. 18.5 представлены схемы молекулярных орбиталей для двух реакций элиминирования, приводящих к образованию радикалов. Молекулярные орбитали классифицированы по представлениям точечной группы C_{2v} . Реагенты и продукты данных реакций характеризуются различным числом заполненных орби-

Таблица 18.5. Молекулярно-орбитальные схемы для некоторых реакций элиминирования с образованием радикалов (точечная группа C_{2v})^a



Основные состояния

$b_1 \ n_O - n_O \uparrow\downarrow$	$b_1 \ A\cdot - B\cdot \downarrow$	$b_1 \ n_N - n_N \uparrow\downarrow$	$b_1 \ C\cdot - C\cdot \downarrow$
$a_1 \ n_O + n_O \uparrow\downarrow$	$a_1 \ A\cdot + B\cdot \uparrow$	$a_1 \ n_N + n_N \uparrow\downarrow$	$a_1 \ C\cdot + C\cdot \uparrow$
$b_2 \ \pi_{CO_y} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_C \uparrow\downarrow$	$b_2 \ \pi_{NN_y} \uparrow\downarrow$	$b_1 \ n_N - n_N \uparrow\downarrow$
$b_1 \ \sigma_{CA} - \sigma_{CB} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_O \uparrow\downarrow$	$b_1 \ \sigma_{NC} - \sigma_{NC} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_N + n_N \uparrow\downarrow$
$a_1 \ \sigma_{CA} + \sigma_{CB} \uparrow\downarrow$	$b_1 \ \pi_{CO_x} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ \sigma_{NC} + \sigma_{NC} \uparrow\downarrow$	$b_2 \ \pi_{NN_y} \uparrow\downarrow$
	$b_2 \ \pi_{CO_y} \uparrow\downarrow$		$a_1 \ \pi_{NN_x} \uparrow\downarrow$
$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\alpha: 3a_1, b_1, b_2$	$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\alpha: 3a_1, b_1, b_2$
$\beta: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\beta: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\beta: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\beta: 2a_1, 2b_1, b_2$

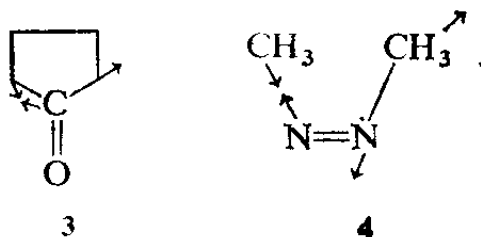
Возбужденные состояния

$b_2 \ \pi_{CO_x}^* \downarrow$	$b_1 \ A\cdot - B\cdot \uparrow$	$a_2 \ \pi_{NN_y}^* \downarrow$	$b_1 \ C\cdot - C\cdot \uparrow$
$b_1 \ n_O - n_O \uparrow$	$a_1 \ A\cdot + B\cdot \downarrow$	$b_1 \ n_N - n_N \uparrow$	$a_1 \ C\cdot + C\cdot \downarrow$
$a_1 \ n_O + n_O \uparrow\downarrow$	$b_2 \ \pi_{CO_y}^* \downarrow$	$a_1 \ n_N + n_N \uparrow\downarrow$	$a_2 \ \pi_{NN_x}^* \downarrow$
$b_2 \ \pi_{CO_y} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_C \uparrow$	$b_2 \ \pi_{NN_y} \uparrow\downarrow$	$b_1 \ n_N - n_N \uparrow\downarrow$
$b_1 \ \sigma_{CA} - \sigma_{CB} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_O \uparrow\downarrow$	$b_1 \ \sigma_{NC} - \sigma_{NC} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ n_N + n_N \uparrow$
$a_1 \ \sigma_{CA} + \sigma_{CB} \uparrow\downarrow$	$b_1 \ \pi_{CO_x} \uparrow\downarrow$	$a_1 \ \sigma_{NC} + \sigma_{NC} \uparrow\downarrow$	$b_2 \ \pi_{NN_y} \uparrow\downarrow$
	$b_2 \ \pi_{CO_y} \uparrow\downarrow$		$a_1 \ \pi_{NN_x} \uparrow\downarrow$
$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$	$\alpha: 2a_1, 2b_1, b_2$
$\beta: 2a_1, b_1, 2b_2$	$\beta: 2a_1, b_1, 2b_2$	$\beta: 2a_1, b_1, a_2, b_2$	$\beta: 2a_1, b_1, a_2, b_2$

^a Спины указаны стрелками: $\uparrow$ означает спин α , $\downarrow$ означает спин β .

талей, поэтому спиновые наборы α и β следует рассматривать порознь. Для этих наборов в таблице указана только одна из нескольких возможных спиновых конфигураций. Для обеих реакций, протекающих в основном электронном состоянии, орбитали спиновых наборов α не скоррелированы. (Взаимный обмен спинами α и β у образующихся радикалов способен привести к нарушению корреляции между орбиталями, имеющими спин β .) Корреляция отсутствует только между орбиталями a_1 и b_1 . Следовательно, движения ядер, необходимые для протекания

реакции по согласованному механизму, должны преобразовываться по неприводимому представлению B_1 , что соответствует несимметричному разрыву связей, как показано на схемах 3 и 4.



Отсюда можно сделать вывод, что рассматриваемая реакция как термическая должна протекать по несогласованному механизму. Для указанных спиновых конфигураций каждой из этих реакций в возбужденном состоянии оба спиновых набора характеризуются полной корреляцией по симметрии орбиталей. (Допустимы и иные спиновые конфигурации, одни из которых характеризуются полной орбитальной корреляцией, а другие не имеют ее.) Данная реакция элиминирования может протекать как симметричная (с удалением элиминируемой группы вдоль оси C_2). Этот вывод согласуется с экспериментальными данными для реакции декарбонилирования циклопентанона. Фотолиз циклопентанона в газовой фазе приводит к большому выходу циклобутана, однако при пиролизе получают только ациклические соединения. Интересно отметить, что если справедлива схема прямого одностадийного превращения циклопентанона в циклобутан, то можно предположить, что в возбужденном и основном состояниях реакция будет протекать по несогласованному механизму.

Ограничения. В рамках изложенного подхода требуется, чтобы реагенты и продукты имели одинаковую симметрию или общую подгруппу элементов симметрии, которая сохраняется при протекании реакции. В любом случае эта симметрия должна быть нетривиальной. Разрываемые и образуемые связи должны обладать различными трансформационными свойствами по отношению к некоторому элементу симметрии или элементам группы. Помимо ограничений по симметрии полные волновые функции реагентов и продуктов системы должны адекватно описываться одной электронной конфигурацией, или же, если существенно конфигурационное взаимодействие, должны быть известны важнейшие конфигурации.

Литература

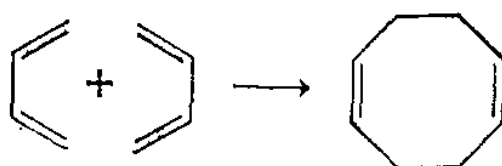
1. Longuet-Higgins H. C., Abrahamson E. W., J. Am. Chem. Soc., 87, 2045 (1965).
2. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.

3. *Simmons H. E., Burnett J. F., Eds., Orbital Symmetry Papers. American Chemical Society, Washington, D. C., 1974.*
4. *Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.*
5. *Woodward R. B., Hoffmann R., J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965).*

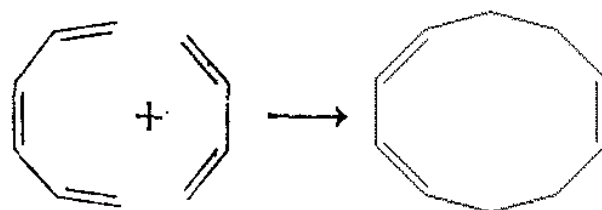
Задачи

Основываясь на свойствах симметрии, определите, возможно ли протекание указанных ниже реакций как термических или фотохимических процессов.

18.1*.



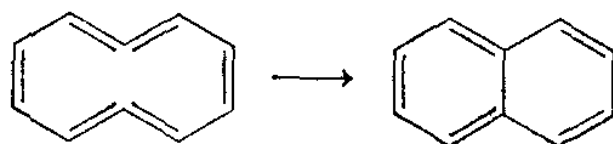
18.2*.



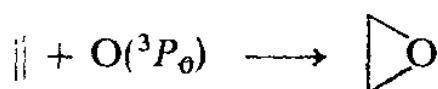
18.3*.



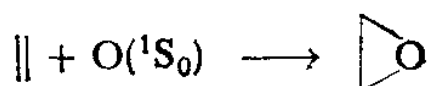
18.4*.



18.5*.



18.6*.



СИМВОЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

При написании книги были приложены усилия к тому, чтобы использовать символы и обозначения, которые в разумных пределах согласуются друг с другом и с принятыми в литературе. В этом приложении перечислены символы, чаще всего используемые в тексте книги. Для упорядочения по алфавиту греческие буквы транслитерированы и помещены после соответствующих латинских букв. Отметим, что квантовые числа обозначаются как строчными, так и прописными буквами. Строчные буквы соответствуют одночастичным квантовым числам, а прописные — полным квантовым числам.

Символ	Смысл
A	Одномерное представление точечной группы, симметричное относительно вращения вокруг главной оси
α	Спиновая функция, соответствующая $m_s = +1/2$
α	Одноцентровый хюккелевский молекулярно-орбитальный параметр
B	Одномерное представление точечной группы, антисимметричное относительно вращения вокруг главной оси
β	Спиновая функция, соответствующая $m_s = -1/2$
β	Двухцентровый хюккелевский молекулярно-орбитальный параметр
C_n	Собственное вращение на угол $2\pi/n$
$C(\phi)$	Вращение на произвольный угол
$\chi(R)$	Характер операции R в произвольной группе
χ_{μ}	Базисная функция, центрированная на атоме
D^l	Представление группы трехмерных вращений
δ	Вариация некоторой величины
δ_{ij}	Дельта-функция Кронекера
∇^2	Оператор Лапласа
∂	Частная производная
E	Полная энергия системы
E	Операция тождественного преобразования в любой группе
E	Двумерное представление произвольной точечной группы
ϵ	Одноэлектронный энергетический уровень

f	Колебательная силовая постоянная
F	Матрица силовых постоянных
$\hat{F}$	Оператор Фока
ϕ	Угол вращения, в частности отсчитываемый от положительной оси x до проекции радиуса-вектора точки на плоскость xy
ϕ_i	Молекулярная орбиталь
γ	Гиромагнитное отношение для частицы
Γ	Обобщенное обозначение для произвольного представления любой группы
h	Постоянная Планка
$\hbar$	Постоянная Планка, деленная на 2π
H	Вектор напряженности магнитного поля
$\hat{H}$	Оператор Гамильтона, гамильтониан
i	Квадратный корень из -1
i	Точка инверсии
$\hat{i}$	Единичный вектор в направлении оси x декартовой системы координат
j	Полный угловой момент отдельной частицы
$\hat{j}$	Единичный вектор в направлении оси y декартовой системы координат
J	Полный угловой момент системы
k	Единичный вектор в направлении оси z декартовой системы координат
K	Квантовое число внутренней компоненты углового момента для симметричного волчка
k	Индекс вращательного состояния для асимметричного волчка
l	Орбитальный угловой момент для отдельной частицы
L	Полный орбитальный угловой момент системы
λ	Длина волны
m	Масса частицы
m	z -Компонента одночастичного орбитального углового момента
m_l	z -Компонента одночастичного полного углового момента
m_s	z -Компонента одночастичного спинового углового момента
M	z -Компонента полного углового момента системы; в качестве индексов могут использоваться символы L , S или J
μ	Приведенная масса
μ_{if}	Переходный диполь
n	Атомное главное квантовое число
N	Нормировочная постоянная
ν	Частота

ν	Волновое число, $1/\lambda$
$\hat{O}$	Общее обозначение оператора
$O(3)$	Группа трехмерных вращений с инверсией; группа всех ортогональных унитарных матриц
ω	Угловая частота
$\hat{P}$	Проекционный оператор
ψ	Произвольная волновая функция
q, Q	Произвольная координата
R	Произвольная операция точечной группы
$R(3)$	Группа трехмерных вращений
s	Одночастичное спиновое квантовое число
S	Полное спиновое квантовое число системы
S_n	Несобственное вращение
σ	Отражение в плоскости симметрии
T	Трехмерное представление точечной группы
$\hat{T}$	Оператор кинетической энергии
θ	Угол вращения, в частности угол отклонения вектора от положительной оси z
u	Атомная базисная функция
V	Возмущение
$\hat{V}$	Оператор потенциальной энергии
$*$	Комплексно-сопряженная величина
$\sim$	Транспонированная матрица
$\dagger$	Сопряженно-транспонированная матрица
$\oplus$	Прямая сумма
$\otimes$	Прямое (или внешнее) произведение
$\subset$	Множество, записанное слева от этого знака, содержится в множестве, записанном справа от него
$\not\subset$	Множество, записанное слева от этого знака, не содержится в множестве, записанном справа от него
$\langle \text{и} \rangle$	Дираковские скобки «бре» и «кет» соответственно
$\langle \rangle$	Ожидаемое значение

ВЕКТОРЫ, МАТРИЦЫ И ТЕНЗОРЫ

Векторы, матрицы и тензоры — это упорядоченные множества величин. *Вектор* является одномерным упорядоченным множеством, т. е. величиной, для описания которой необходим один индекс. *Матрицы* представляют собой двумерные множества, для упорядочения которых нужны два индекса. Наиболее общей упорядоченной величиной является *тензор*. Число индексов, необходимых для построения тензора, называется его *рангом*. Таким образом, вектор является тензором первого ранга, матрица — тензором второго ранга, а *скаляр* — тензором нулевого ранга.

Векторы чаще всего используются в трехмерном декартовом пространстве. Всякое свойство, характеризующее не только величиной, но и направлением, есть векторная величина. Векторы в декартовом пространстве обычно представляют при помощи единичных ортов i , j и k координатных осей x , y и z . Произвольный вектор v можно записать в виде

$$v = ai + bj + ck \quad (2.1)$$

Иначе говоря, i , j и k являются *базисными векторами*, из которых построен вектор v . Этот подход может быть обобщен на пространство произвольной размерности, если в нем определен соответствующий базисный набор векторов e_i ; при этом

$$v = \sum_i a_i e_i \quad (2.2)$$

Вообще говоря, базис вовсе не должен быть набором векторов. Базисом может быть набор функций или любых других величин, при помощи которых должен конструироваться вектор. Например, денежная система США включает монеты шести типов: одноцентовая (пенни), пятицентовая (никель), десятицентовая (дайм, или десятицентовик), четверть доллара, полдоллара и доллар. Содержимое кошелька с мелочью можно представить как векторную величину, базисом которой является достоинство монет. Обозначим элементы этого базиса начальными буквами соответствующих (английских) названий монет: p , n , d , q , h и D . Если теперь содержимое кошелька обозначить символом s , то

можно записать, например,

$$c = (5p + 2n + 3d + 0q + 4h + 0D) \quad (2.3)$$

Если определить p как \$0,01, n как \$0,05, ..., D как \$1,00 и подставить эти обозначения в равенство (2.3), то найдем содержимое кошелька, выраженное в долларах: \$2,45. Эта комбинация мелочи имеет такую же покупательную способность, как любая другая комбинация, дающая в сумме \$2,45. Но указание, что вы располагаете суммой мелочи достоинством в \$2,45, не дает сведений о том, из каких монет она состоит, а равенство (2.3) содержит эту информацию.

Сумма векторов, выраженных через один и тот же базис, получается просто сложением соответствующих компонент каждого вектора. Например, если к «денежному» вектору, описываемому выражением (2.3), добавить другой «денежный» вектор

$$c' = (0p + 0n + 0d + 3q + 0h + 2D) \quad (2.4)$$

то результат должен быть равен

$$c'' = c + c' = (5p + 2n + 3d + 3q + 4h + 2D) \quad (2.5)$$

Так принято описывать произвольную векторную величину. Но существует еще другой тип векторной суммы, называемый *прямой суммой*. Вектор c , представленный выражением (2.3), достаточно выразить только через базис $\{p, n, d, h\}$, поскольку он не содержит ни четвертьдолларовых, ни долларовых компонент. Аналогично вектор c' [выражение (2.4)] достаточно выразить только через базис $\{q, D\}$. В таком случае вектор c'' должен быть прямой суммой (обозначаемой символом $\oplus$) векторов c и c' . Это следует записать так:

$$c = (5p + 2n + 3d + 4h), \quad c' = (3q + 2D) \quad (2.3a, 2.4a)$$

$$\begin{aligned} c'' &= c \oplus c' \\ &= (5p + 2n + 3d + 4h + 3q + 2D) \end{aligned} \quad (2.5a)$$

Отметим, что в такой сумме компоненты второго базиса записывают после компонент первого. Другими словами, обычная векторная сумма является суммой векторов, имеющих один и тот же базисный набор, а прямая сумма включает два взаимно исключающих базисных набора, но ее результат представлен в расширенном базисном наборе, содержащем базисы каждого из векторов суммы. В специальных целях иногда используются суммы, в которых имеет место частичное перекрывание базисных наборов. У нас не представится случая использовать их.

Векторы чаще всего записывают просто как последовательности компонент, не указывая явно базис. Такую последовательность можно записывать как *строку* или как *столбец*. Если базис ортонормирован, то обе формы записи эквивалентны. В математике компоненты вектора принято записывать в строку, а базисный набор — в столбец.

Если $\mathbf{c}$ — вектор-строка,

$$\mathbf{c} = (5 \quad 2 \quad 3 \quad 0 \quad 4 \quad 0) \quad (2.6)$$

а $\mathbf{b}$ — вектор-столбец базисных функций,

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} p \\ n \\ d \\ q \\ h \\ D \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

то выражение (2.3) представляет собой *внутреннее произведение* $\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}$ векторов $\mathbf{c}$ и $\mathbf{b}$. Внутреннее произведение p является произведением вектор-строки $\mathbf{a}$ и вектор-столбца $\mathbf{b}$ одинаковой размерности, построенным следующим образом:

$$p = \sum_i a_i b_i \quad (2.8)$$

Если $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — векторы, построенные на одном и том же ортонормированном базисном наборе, то внутреннее произведение образует *скалярную величину* и по этой причине часто называется *скалярным произведением*.

Второй тип произведения векторов называют по-разному: *прямым произведением*, *внешним произведением* или *тензорным произведением*. Оно представляет собой произведение вектор-столбца и вектор-строки и обычно обозначается как $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$. Его результатом является *матрица*, или *тензор второго ранга*. Размерности перемножаемых векторов не обязательно должны быть одинаковыми. Если они неодинаковы, то результирующая матрица не является квадратной. Число ее строк соответствует размерности вектор-столбца, а число ее столбцов — размерности вектор-строки. Элементы этой матрицы равны

$$M_{ij} = a_i b_j \quad (2.9)$$

Для их перечисления требуются два индекса. Внешнее произведение матрицы с вектором порождает *тензор третьего ранга*, элементы которого требуют трех индексов. *Тензор четвертого ранга* получается в результате внешнего произведения тензора третьего ранга и вектора либо как внешнее произведение двух

матриц и т. д. Элементы результирующего тензора должны иметь соответствующее число индексов.

Прямая сумма двух матриц подобна прямой сумме двух векторов, и для ее обозначения используется тот же символ $\oplus$. В такой сумме предполагается расширение базиса. При этом расширяется и размерность матрицы. Однако в данном случае предполагается, что новые элементы не зависят от остальных. Матричные элементы на строках одной матрицы и столбцах других матриц, и наоборот, обязательно равны нулю. Например, если имеются матрицы

$$M = \begin{bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{bmatrix}, \quad M' = \begin{bmatrix} p & q \\ r & s \end{bmatrix} \quad (2.10, 2.11)$$

то их прямой суммой M'' является матрица

$$M'' = \begin{bmatrix} a & b & c & 0 & 0 \\ d & e & f & 0 & 0 \\ g & h & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p & q \\ 0 & 0 & 0 & r & s \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

О матрице вида (2.12) говорят, что она имеет *блок-диагональную форму*. Она состоит из меньших матриц (блоков) вдоль главной диагонали и из нулей в остальной части. Всякую блок-диагональную матрицу можно представить как прямую сумму субматриц.

Помимо прямой суммы матриц существует еще простая сумма матриц с одинаковой размерностью. Это просто матрица, полученная суммированием эквивалентных элементов двух исходных матриц.

Детерминант тоже имеет вид упорядоченного двумерного множества второго ранга. Это множество должно быть квадратным; однако в данном случае смысл имеет не само это множество, а его *разложение*, выраженное через элементы множества. Наиболее прямой способ разложения детерминанта основан на использовании его *алгебраических дополнений*. Разложение детерминанта определяется формулой

$$D = \sum_{j=1}^n (-1)^{j-1} a_{ij} A_{ij} \quad (2.13)$$

где a_{ij} — элементы одной строки, A_{ij} — алгебраические дополнения этих элементов, а n — размерность детерминанта. Алгебраическое дополнение представляет собой детерминант, полученный при удалении из исходного детерминанта его i -й строки и j -го

столбца. Процесс разложения по алгебраическим дополнениям повторяется до тех пор, пока не останутся только детерминанты 2×2 . Произвольный 2×2 -детерминант A разлагается таким образом:

$$A = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc \quad (2.14)$$

Всякая квадратная матрица имеет связанный с ней детерминант, но следует подчеркнуть, что это не одно и то же. При записи матриц и детерминантов в виде двумерных множеств чисел или элементов матрицы заключают в *скобки*, а детерминанты — в *вертикальные линии*.

Внутренние произведения двух матриц либо вектора и матрицы основаны на скалярных произведениях. Результат должен представлять собой матрицу или вектор, но каждый элемент этого результата является скалярным произведением. Если вектор стоит слева в произведении, то результатом последнего является вектор-строка. Если слева стоит матрица, то она рассматривается как столбец из вектор-строк. Вектор, стоящий в произведении справа, должен быть вектор-столбцом. Матрица, стоящая в произведении справа, рассматривается как строка из вектор-столбцов. Число столбцов у левого сомножителя должно совпадать с числом строк у правого. Результат произведения $M = AB$, состоящего из $n \times p$ -матрицы A слева (n — число строк) и $p \times t$ -матрицы B справа, представляет собой $n \times t$ -матрицу M , элементы которой определяются следующим образом:

$$M_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} B_{kj} \quad (2.15)$$

где первый индекс нумерует строку, а второй — столбец. Вектор-строка представляет собой $1 \times p$ -матрицу, а вектор-столбец — $p \times 1$ -матрицу. Таким образом, выражение (2.15) сводится к скалярному произведению двух векторов.

Матрицы часто используются для установления взаимосвязи между двумя векторами. Элементы матрицы позволяют указать соотношение между компонентами одного вектора и компонентами другого. Элементы матрицы требуют двух индексов, по одному от каждого вектора. Например, вектор

$$\$ = (0,01 \quad 0,05 \quad 0,10 \quad 0,25 \quad 0,50 \quad 1,00) \quad (2.16)$$

связывает вектор (2.6), который мы ввели выше для описания содержимого кошелька с долларовой эквивалентом находящейся в нем мелочи. Содержимое кошелька определяется скалярным произведением

$$m = c \cdot \$ \quad (2.17)$$

Мы можем построить матрицу, связывающую между собой достоинства различных монет. Если вектор (2.6) является вектор-строкой, то такая матрица имеет вид

$$M = \begin{bmatrix} 1,0 & 0,2 & 0,1 & 0,04 & 0,02 & 0,01 \\ 5,0 & 1,0 & 0,5 & 0,20 & 0,10 & 0,05 \\ 10,0 & 2,0 & 1,0 & 0,40 & 0,20 & 0,10 \\ 25,0 & 5,0 & 2,5 & 1,00 & 0,50 & 0,25 \\ 50,0 & 10,0 & 5,0 & 2,00 & 1,00 & 0,50 \\ 100,0 & 20,0 & 10,0 & 4,00 & 2,00 & 1,00 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

где, например, вторая строка указывает достоинство никеля в пенсах, никелях, даймах (десятицентовиках) и т. д. Произведение cM равно

$$cM = (5 \quad 2 \quad 3 \quad 0 \quad 4 \quad 0) \times \begin{bmatrix} 1,0 & 0,2 & 0,1 & 0,04 & 0,02 & 0,01 \\ 5,0 & 1,0 & 0,5 & 0,20 & 0,10 & 0,05 \\ 10,0 & 2,0 & 1,0 & 0,40 & 0,20 & 0,10 \\ 25,0 & 5,0 & 2,5 & 1,00 & 0,50 & 0,25 \\ 50,0 & 10,0 & 5,0 & 2,00 & 1,00 & 0,50 \\ 100,0 & 20,0 & 10,0 & 4,00 & 2,00 & 1,00 \end{bmatrix} = \\ = (245 \quad 49 \quad 24,5 \quad 9,8 \quad 4,9 \quad 2,45) \quad (2.19)$$

и указывает полный эквивалент мелочи в пенсах, никелях, десятицентовиках, в четвертях доллара, полудолларах и долларах.

Вектор v^{-1} , обратный вектору v , определяется как вектор, скалярное произведение которого с исходным вектором равно единице:

$$v \cdot v^{-1} = v^{-1} \cdot v = 1 \quad (2.20)$$

Матрица M^{-1} , обратная матрице M , определяется как матрица, внутреннее произведение которой с исходной матрицей равно *единичной матрице* E :

$$MM^{-1} = M^{-1}M = E \quad (2.21)$$

где E — диагональная матрица с элементами $+1$ на главной диагонали. Матрица $\tilde{M}$, транспонированная матрице M , получается перестановкой строк исходной матрицы с ее столбцами. Вектор $\tilde{v}$, транспонированный вектор-строке v , представляет собой вектор-столбец, составленный из тех же элементов и в том же порядке. Транспонирование вектор-столбца дает вектор-

строку с теми же элементами. Комплексно-сопряженные (обозначаемые звездочкой) вектор или матрица представляют собой вектор или матрицу, построенные из элементов, комплексно-сопряженных элементам исходного вектора или матрицы. Сопряженно-транспонированные вектор либо матрица (обозначаемые знаком $\dagger$) получаются как комплексно-сопряженные транспонированным вектору либо матрице.

Обратные, транспонированные либо сопряженно-транспонированные произведения векторов или матриц являются произведениями обратных, транспонированных либо сопряженно-транспонированных векторов или матриц, взятых в обратном порядке. Если

$$\mathbf{M} = \tilde{\mathbf{a}}\mathbf{b} \quad (2.22a)$$

$$\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{b}^{-1}\tilde{\mathbf{a}}^{-1}, \quad \tilde{\mathbf{M}} = \tilde{\mathbf{b}}\mathbf{a} \quad (2.22b, 2.22b)$$

то

$$\mathbf{M}^{\dagger} = \mathbf{b}^{\dagger}(\tilde{\mathbf{a}})^{\dagger} = \mathbf{b}^{\dagger}\mathbf{a}^* \quad (2.22г)$$

Унитарной матрицей называется квадратная матрица, для которой обратная матрица совпадает с сопряженно-транспонированной. *Величина* детерминанта унитарной матрицы равна единице. Матрица называется *унимодулярной*, если ее детерминант равен $+1$. Унитарные матрицы удобно использовать для *преобразования* векторов либо матриц. *Унитарное преобразование* сохраняет абсолютное значение преобразуемой величины. В декартовом пространстве вращения векторов выполняются путем унитарных преобразований. Если $\mathbf{a}$ — вектор-строка и $\mathbf{U}$ — унитарная матрица, то преобразованный вектор $\mathbf{a}$, обозначаемый как $\mathbf{a}'$, можно записать в виде

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a}\mathbf{U} \quad (2.23)$$

Если $\mathbf{b}' = \mathbf{b}\mathbf{U}$, а в качестве матрицы $\mathbf{M}$ выступает матрица $\tilde{\mathbf{b}}\mathbf{a}$, то преобразованная матрица $\mathbf{M}'$ равна

$$\mathbf{M}' = \tilde{\mathbf{b}}'\mathbf{a}' = \tilde{\mathbf{U}}\tilde{\mathbf{b}}\mathbf{a}\mathbf{U} = \tilde{\mathbf{U}}\mathbf{M}\mathbf{U} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{U} \quad (2.24)$$

Матрицы, являющиеся *эрмитовыми* (так называют матрицы, совпадающие с собственной сопряженно-транспонированной матрицей), могут быть *диагонализированы* (приведены к диагональной форме) посредством унитарных преобразований. Вращения координатных систем также могут осуществляться путем унитарных преобразований.

ПОКАЗАТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

3.1. Введение

В данном приложении проиллюстрированы некоторые показательные результаты неэмпирических расчетов и их применение в химии. Выбор примеров сделан произвольно, но все же так, чтобы показать прогресс в области неэмпирических расчетов. Вычислительные программы для проведения квантовохимических расчетов на любых уровнях приближения постепенно превращаются в такое же средство исследований, как экспериментальные приборы. Подобно приборам, они могут использоваться не только разумно, но и бессмысленно.

Те, кто интересуется самостоятельным проведением расчетов, должны ознакомиться со специальной литературой в этой области, чтобы иметь возможность выносить правильное суждение о разумности применения тех или иных программ в каждом конкретном случае. Войти в круг такой литературы помогут обзоры, регулярно публикуемые в *Annual Reviews of Physical Chemistry* или *Annual Reports of Chemical Society of London*. Сообщения о квантовохимических расчетах публикуются в самых разнообразных журналах, но большая их часть, представляющая особый интерес для химии, по-видимому, приходится на *Journal of Chemical Physics*, *International Journal of Quantum Chemistry*, *Theoretica Chimica Acta* (Berlin), *Journal of the American Chemical Society* *.

Материал, помещенный в данном приложении, разделен на относящийся к основному электронному состоянию (который связан с обсуждением структуры и реакционной способности) и к возбужденным электронным состояниям (который представляет интерес преимущественно для спектроскопии). Для каждого рассматриваемого примера указаны постановка задачи, выбранный для ее решения подход (главным образом тип проведенного расчета), результаты, при необходимости включено дополнительное обсуждение, а кроме того, даны ссылки на ли-

* Из советских периодических изданий укажем «Журнал структурной химии», а также «Теоретическую и экспериментальную химию». — *Прим. перев.*

температуру. При изложении результатов сохранены те единицы, которые приведены в оригинальных статьях, без попытки перевести их в общепринятую систему единиц.

3.2. Основное электронное состояние

Для большинства устойчивых химических частиц молекулярная структура в основном состоянии проще определяется экспериментально, чем путем расчетов. Однако дело обстоит по-иному для метастабильных частиц или частиц с высокой реакционной способностью. Проведение расчетов подобных систем важно как для определения их структуры, так и для установления путей химических реакций. Здесь мы обсудим одну устойчивую частицу — молекулу водорода, а также несколько метастабильных частиц.

Молекула водорода. Молекула водорода является прототипом всех нейтральных молекул. Для нее проведено очень много расчетов самых различных типов. Как принято в молекулярных расчетах, почти все они выполнены в рамках приближения Борна — Оппенгеймера (иначе называемого *адиабатическим* приближением). В результаты адиабатических расчетов обычно вводят поправки, позволяющие получить D_0 из D_e . Большинство подобных расчетов, однако, не настолько точны, чтобы по ним можно было судить о применимости этого приближения.

Колос и Вольниевич провели очень точные расчеты молекулы H_2 как с использованием адиабатического приближения, так и без него. Они применили волновую функцию такого типа, как описано в разд. 10.5. В рамках адиабатического приближения разложение волновой функции включало 80 членов. Без его использования разложение содержало 147 членов. В расчете учитывались релятивистские поправки. Вычислительная точность их результатов оказалась выше, чем точность экспериментальных результатов.

Вычисленное с использованием адиабатического приближения значение D_e равно $38\,297,1\text{ см}^{-1}$. Опубликованное в литературе экспериментальное значение этой величины составляет $38\,292,9 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$. Это означает, что теоретическая энергия основного состояния, полученная при помощи вариационной волновой функции, оказывается ниже экспериментальной. Любые усовершенствования этой волновой функции могут привести лишь к тому, что вычисленная энергия окажется еще ниже. Вычисленное без использования адиабатического приближения значение D_0 равно $36\,114,2\text{ см}^{-1}$, тогда как опубликованное экспериментальное значение составляет $36\,113,6 \pm 0,3\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, можно заключить, что приближение Борна — Оппенгеймера действительно вносит небольшую погрешность в

расчеты, и в рассматриваемом случае это приводит к тому, что вычисленная энергия оказывается несколько ниже истинной энергии основного состояния. Удивление вызывает то, что расчет без использования адиабатического приближения дает энергию основного состояния ниже экспериментального значения на величину, превышающую оценку погрешностей как расчета, так и эксперимента. Это противоречие разрушилось, когда экспериментаторы обнаружили у себя небольшую ошибку, после устранения которой результаты сошлись в пределах погрешности каждого. [Kolos W., Wolniewicz L., J. Chem. Phys., 41, 3663, 3674 (1964).]

HNC и HCO⁺. В 1970 г. в микроволновой области спектра излучения межзвездного пространства были впервые обнаружены неизвестные линии. Одна из них, при частоте $8,9189 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, наблюдалась от галактических источников W51, W3, Орион и др. Другая, с частотой $9,0665 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, наблюдалась от источников W51 и DR21. Эти линии соответствовали испусканию излучения молекулярными частицами с вращательными постоянными B_e , равными $4,4595 \cdot 10^{10}$ и $4,5333 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Излучение первой частицы, в частности, встречается у целого ряда источников, поэтому для астрофизиков было очень важно установить ее природу. Поскольку известно, что частицы, существующие в межзвездном пространстве, очень малы, подозрение пало на HNC или HCO⁺.

Вращательные постоянные этих частиц настолько близки, что обнаружить различие между ними можно лишь при помощи довольно точных расчетов. Такие расчеты были проведены методом ССП Хартри—Фока с использованием достаточно большого базиса гауссовых функций на так называемом «двухэкспонентном» («double- ζ ») уровне точности. (Такой уровень точности формально соответствует проведению расчета, в котором каждому электрону сопоставляется собственный эффективный ядерный заряд ζ , тогда как обычно эффективный заряд сопоставляется сразу каждой паре электронов, занимающих одну орбиталь *.) После завершения расчета методом ССП был проведен широкий учет конфигурационного взаимодействия. В процессе расчета осуществлялась оптимизация геометрии молекулы. Аналогичные расчеты, на том же уровне точности, были выполнены также для HCN, что позволяло проверить их надежность на примере молекулы, для которой экспериментальные данные известны.

* Термин «double- ζ » (двухэкспонентный) используется также для обозначения базиса, в котором каждая атомная орбиталь представлена парой функций слейтеровского типа (с разными значениями ζ), либо других базисов (например, гауссовых) аналогичного уровня точности. — *Прим. перев.*

Для HCN вычисленное расстояние CN равно 1,153 Å (экспериментальное значение 1,153), расстояние HC — 1,068 Å (1,066) и вращательная постоянная — $4,453 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ($4,452 \cdot 10^{10}$). Расчеты таким же методом показали, что как HNC, так и HCO⁺ должны быть линейными частицами. Для HNC вычисленное расстояние CN равно 1,169 Å, а расстояние HN — 0,995 Å; вычисленное значение $B_e = 4,543 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Для HCO⁺ вычисленная длина связи CO равна 1,1045 Å, а длина связи HC — 1,095 Å; вычисленное значение $B_e = 4,466 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Эти результаты дают веские основания считать, что частицей, излучающей частоту $8,9189 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$, является HCO⁺, а частицей, излучающей частоту $9,0665 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, — HNC. [Pearson P. K., Blackman G. L., Schaefer III H. F., Roos B., Wahlgren U., *Astrophys. J.*, 184, L19 (1973); Wahlgren U., Liu B., Pearson P. K., Schaefer III H. F., *Nature Phys. Sci.*, 246, 4 (1973).]

Аммиак, хлороводород и хлорид аммония. Первой серьезной попыткой проведения точного неэмпирического расчета поверхности потенциальной энергии для реакции многоатомных молекул было предпринятое Клементи исследование реакции между аммиаком и хлороводородом с образованием хлорида аммония. Для этого был проведен расчет методом ССП с гибким базисом гауссовых функций. Его результаты привели к выводу, что наиболее благоприятным путем реакции является атака HCl атомом Н в направлении, при котором ось C_∞ молекулы HCl совпадает с осью C_3 молекулы NH₃ со стороны вершины пирамидальной молекулы аммиака. При таком пути реакции отсутствует барьер активации. Клементи выполнил подробный анализ перераспределения заряда, которым сопровождается протекание этой реакции. [Clementi E., *J. Chem. Phys.*, 46, 3851 (1967); 47, 2323 (1967); Clementi E., Gayles J. N., *J. Chem. Phys.*, 47, 3837 (1967).]

H₃⁺. Одной из простейших возможных химических реакций является реакция между ионом и молекулой водорода. В частности, на ее примере можно проследить механизм изотопного замещения. Эта реакция протекает через образование метастабильного интермедиата H₃⁺. Структура и устойчивость данного интермедиата представляют самостоятельный интерес, однако гораздо больший интерес вызывает поверхность потенциальной энергии, определяющая относительные энергии системы как функцию положений трех ядер. Такие результаты могут быть использованы для проведения траекторных расчетов, позволяющих делать выводы относительно динамики реакции.

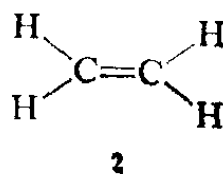
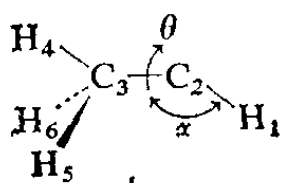
Конрой выполнил расчет H₃⁺ и поверхности потенциальной энергии при помощи прямого численного интегрирования. Он обнаружил, что наиболее устойчивая структура — это равносто-

ронный треугольник со стороной $1,65a_0$, имеющий полную энергию $-1,348$ хартри. Этот расчет, по-видимому, является самым точным из проводившихся для H_3^+ . [Conroy H., J. Chem. Phys., 51, 3979 (1969).]

Чизмадья и сотрудники также исследовали H_3^+ , используя гауссов базис умеренных размеров и проводя учет конфигурационного взаимодействия. Они получили структуру равностороннего треугольника с расстоянием $R_e = 1,66a_0$ и полной энергией $-1,3397$ хартри. Используя ту же вычислительную методику, они нашли, что энергия изолированной системы $H_2 + H^+$ равна $-1,1668$ хартри, а энергия диссоциации составляет $0,1729$ хартри. Это значение D_e очень близко к полученному в расчете Конроя, а следовательно, погрешность в расчете H_3^+ должна быть очень близкой к таковой в расчете H_2 . Одна из целей данного расчета заключалась в использовании его результатов в качестве отправной точки для проведения траекторных расчетов динамики реакции $D^+ + H_2 \rightarrow DH + H^+$, которые явились первыми расчетами динамики химической реакции с привлечением неэмпирической квантовомеханической поверхности потенциальной энергии.

Эти расчеты привели к целому ряду интересных выводов. В частности, было установлено, что реакция протекает через образование комплекса, имеющего большее время жизни, чем его собственный период вращения. Реакция протекает при значениях прицельного параметра (расстояниях), значительно превышающих поляризационный предел. Возможно как прямое, так и обратное рассеяние молекулярного продукта. Отношение вероятностей прямого и обратного рассеяния продукта зависит от энергии столкновения, но оказывается чисто статистическим при энергиях столкновения больше $4,5$ эВ. Эти и другие предсказания теории могли быть проверены в экспериментах с молекулярными пучками. [Csizmadia I. G., Kari R. E., Polanyi J. C., Roach A. C., Robb M. A., J. Chem. Phys., 52, 6205 (1970); Csizmadia I. G., Polanyi J. C., Roach A. C., Wong W. H., Can. J. Chem., 47, 4097 (1969).]

Метилкарбен. Подробные описания внутримолекулярных реакций обычно удается получить легче, чем для межмолекулярных реакций, поскольку в первом случае не приходится рассматривать динамику столкновений. В качестве примера приведем метилкарбен (1), реакционноспособную частицу, которая перегруппировывается в этилен (2).



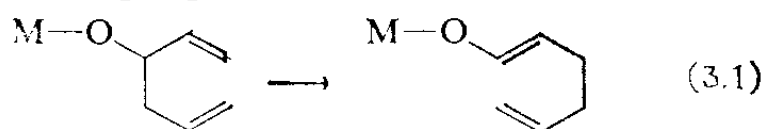
Простейший карбен — метилен CH_2 имеет триплетное основное состояние, отделенное от нижнего синглетного состояния значительной энергетической щелью. В связи с этим предполагалось, что перегруппировка метилкарбена начинается из триплетного состояния и вначале приводит к триплетному состоянию этилена (которое должно быть возбужденным состоянием).

Для установления потенциальной поверхности этой реакции были проведены расчеты методом ССП с гауссовым базисом на двухэкспонентном уровне точности. Обе молекулы настолько велики, что было бы непрактично независимо варьировать все геометрические параметры. Для основного состояния молекулы 1 были оптимизированы только углы α и θ . Остальные параметры считались фиксированными при значениях, которые выбирались из экспериментальных и других теоретических данных. Из всей реакционной поверхности подробно рассматривалось только переходное состояние. Наиболее вероятные переходные состояния выбирались с учетом энергий синглетного и триплетного состояний молекул 1 и 2. Пробную геометрию для переходных состояний получали усреднением длин связей в молекулах 1 и 2 и с использованием углов, необходимых для переходного состояния. Эти значения затем подвергали оптимизации. В целом предполагалось, что путь реакции проходит через переходное состояние с минимальной энергией.

Как оказалось, мультиплетность основного состояния зависит от угла θ . Когда атом H_1 находится в *цис*-положении относительно одной из связей CH , основное состояние оказывается триплетным, но, когда атом H_1 находится в *транс*-положении (как показано на схеме 1), основное состояние является синглетным. *транс*-Конформация имеет наиболее низкую энергию при любой мультиплетности; следовательно, минимальная энергия отвечает синглетному состоянию в *транс*-конформации, но различие между ним и триплетным состоянием составляет лишь около 0,3 ккал/моль. Найдеио, что для переходного состояния наиболее устойчивым оказывается синглетное состояние, в котором атом H_5 перемещен на полпути к атому C_2 . Основываясь на этих выводах, возможно предсказать стереохимию перегруппировки высших замещенных карбенов. [Altmann J. A., Csizmadia I. G., Yates K., J. Amer. Chem. Soc., 96, 4196 (1974).]

Метанол и метоксиды. В связи со сложностью проблемы расчетов поверхностей потенциальной энергии для реакций с участием молекул произвольного размера исследователи часто пытаются аппроксимировать механизмы реакций для больших систем при помощи расчетов меньших систем. Рассмотрим в

качестве примера перегруппировку Коупа



Замена стоящего в положении М водорода на калий приводит к изменению скорости этой реакции на много порядков величины.

В рассматриваемой реакции происходит разрыв связи у атома, к которому присоединен кислород. Чтобы разобраться в причине указанного различия в скорости реакции, было решено сравнить энергии разрыва связи С—Н у метанола $\text{CH}_3\text{—OH}$ и у метоксидов. Для метанола эта величина установлена экспериментально, но для солей металлов или для свободного метоксидного иона она не была известна. Расчеты проводились в двухэкспонентном гауссовом базисе обобщенным методом валентных связей и методом ССП с учетом конфигурационного взаимодействия. Вычисленное значение D_e для связи С—Н в метаноле равно 90,7 ккал/моль, а экспериментальное значение составляет $91,8 \pm 1,2$ ккал/моль. Для метоксида натрия, метоксида калия и метоксидного иона вычисленные значения равны 80,6, 79,0 и 74,2 ккал/моль соответственно. Было сделано предположение, что эффект замещения должен приводить к такой же последовательности энергий разрыва любой связи у атома углерода, соседнего с кислородом. [Steigerwald M. L., Goddard III W. A., Evans D. A., J. Amer. Chem. Soc., 101, 1994 (1979).]

3.3. Возбужденные электронные состояния

Создание квантовой теории электронного строения атомов обязано попыткам интерпретации атомарных спектров. Многие современные исследователи, работающие в области вычислительной квантовой химии, пытаются пренебречь проблемами спектроскопии и возбужденных электронных состояний из-за ограничений вариационной теоремы. Однако эта область очень важна и может привести к большим успехам в понимании структуры молекул. Кроме того, для исследований по фотохимии важно знать энергии возбужденных состояний относительно основных состояний. Наконец, спектроскопистам важно знать символы молекулярных термов возбужденных состояний, возможные орбитальные переходы и причины различных особенностей в наблюдаемых спектрах.

Вода. В спектре электронного удара воды при энергии 4,6 эВ наблюдалась необъяснимая особенность. Было высказано предположение, что она связана с низшим триплетным состоянием воды. Другие исследователи считали, что триплетное состояние воды ответственно за особенность спектра электронного удара, обнаруживаемую при 7,2 эВ.

Для выяснения этого вопроса были проведены расчеты методом ССП с использованием двухэкспонентного гауссова базиса. Этот базис был расширен набором диффузных s - и p -функций, поскольку ожидалось, что большинство переходов молекулы воды являются преимущественно ридберговыми (т. е. переходами, при которых происходит возбуждение электрона с какой-либо молекулярной орбитали на возбужденную атомную орбиталь одного из атомов). Расчет включал также широкий учет конфигурационного взаимодействия.

Согласие с энергиями возбуждения для пяти переходов, обнаруживаемых экспериментально, достигнуто в пределах $\pm 0,1$ эВ. Было подтверждено, что 16 низших возбужденных состояний воды имеют ридбергову природу и включают возбуждения электрона на $3s$ - и $3p$ -орбитали атома кислорода. Первое триплетное состояние, согласно данным расчета, отстоит от основного состояния на 7,26 эВ, что подтверждает второй вариант указанной выше интерпретации. В области энергий 4,6 эВ для изолированной молекулы воды не обнаружено возбужденных состояний. Следовательно, наблюдаемая в этой области особенность спектра должна быть обусловлена либо димером воды, либо каким-то другим еще не объясненным явлением. [Winter N. W., Goddard III W. A., Bobrowicz F. W., J. Chem. Phys., 62, 4325 (1975).]

Озон и диоксид азота. Озон O_3 и диоксид азота NO_2 представляют интерес в связи с исследованиями загрязнения окружающей среды и атмосферных процессов. Оба этих вещества встречаются в естественном состоянии в атмосфере. Озон, находящийся в верхней атмосфере, защищает Землю от высокоэнергетического ультрафиолетового излучения Солнца. Диоксид азота принимает участие в процессе связывания атмосферного азота. Кроме того, он катализирует разложение озона. В нижней атмосфере оба вещества являются компонентами фотохимического смога. Экспериментальные спектры этих молекул окончательно еще не интерпретированы. Для озона экспериментально установлены только два возбужденных состояния, что связано с низкой энергией его диссоциации на молекулу и атом кислорода (1,12 эВ). В отличие от этого спектр NO_2 чрезвычайно сложен и непонятен. Трудно даже установить число различных возбужденных состояний в каждом спектральном диапазоне.

Для основного и 15 возбужденных состояний озона проведены расчеты обобщенным методом валентных связей с конфигурационным взаимодействием. В этих расчетах использовано несколько различных базисов. Наиболее гибким из них является двухэкспонентный гауссов базис с включением функций d -типа на атомах кислорода, а наименее гибким — минимальный гауссов базис (в сущности, эквивалентный одной водородоподобной

функции для каждой занятой атомной орбитали в молекуле). В этих расчетах были также определены три первых потенциала ионизации и низколежащие состояния образующихся ионов.

Первые три потенциала ионизации озона и возникающие ионизированные состояния (симметрии C_{2v}) найдены такими: 12,91 эВ, 2A_1 ; 13,03 эВ, 2B_2 ; 13,59 эВ, 2A_2 . Экспериментальные значения энергий ионизации равны 12,75, 13,06 и 13,57 эВ. Последовательность состояний 2A_1 и 2A_2 инвертирована по сравнению с ожидаемой на основании теоремы Купманса. Ни одна из энергий вертикального возбуждения не меньше энергии, требуемой для диссоциации озона на O_2 и O ; однако если оптимизировать геометрию возбужденных состояний, то расчет предсказывает существование трех возбужденных состояний, лежащих ниже экспериментальной энергии диссоциации. (Вычисленная энергия диссоциации совершенно не согласуется с экспериментальной.) Эти состояния имеют символы 3B_2 , 1A_1 и 3A_2 . [Hay P. J., Dunning T. H., Jr., Goddard III W. A., J. Chem. Phys., 62, 3912 (1975).]

Диоксид азота был исследован многоконфигурационным методом ССП. Этот метод сочетает нахождение ССП с одновременным учетом конфигурационного взаимодействия. Коэффициенты смещения конфигураций и коэффициенты разложения ЛКАО одновременно определяются из вариационной процедуры. Это позволяет использовать меньшее число конфигураций для получения заданной степени точности, в частности, при определении свойств, включающих разности энергий в одной и той же молекуле. В расчете применялся двухэкспонентный гауссов базис. Геометрия оптимизировалась для основного и нескольких возбужденных состояний.

Оптимальная геометрия, энергия относительно основного состояния, колебательные частоты для симметричных колебаний (симметричного валентного и симметричного деформационного), а также дипольный момент были найдены для нескольких состояний. Для основного состояния получены такие результаты: равновесная длина связи 1,20 Å (экспериментальное значение 1,1934), валентный угол 134° (134,1), частоты колебаний 1351 и 758 см^{-1} (1358 и 757) и дипольный момент 0,37 Д (0,32). Возбужденные состояния (при соответствующей каждому из них равновесной геометрии) находятся выше основного состояния 2A_1 на 1,18 (2B_2), 1,66 (2B_1) и 1,84 эВ (2A_2). Из этой информации можно извлечь много деталей спектра. [Gillispie G. D., Khan A. U., Wahl A. C., Hosteny R. P., Krauss M., J. Chem. Phys., 63, 3425 (1975).]

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ, ПОМЕЧЕННЫЕ ЗВЕЗДОЧКАМИ

Глава 1

1.2. Планк:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (a)$$

$$= \frac{8\pi\nu^3 h \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{c^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]} \quad (b)$$

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} (a) = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3 \left[\left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots\right) - 1 \right]} \\ \approx \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}$$

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} (b) = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

1.3. а) $1,325 \cdot 10^{-34}$ м, б) $6,626 \cdot 10^{-32}$ м, в) $3,681 \cdot 10^{-36}$ м,
г) $1,325 \cdot 10^{-40}$ м, д) $3,722 \cdot 10^{-62}$ м, е) $1,039 \cdot 10^{-8}$ м,
ж) $3,637 \cdot 10^{-12}$ м, з) $3,956 \cdot 10^{-12}$ м.

1.4. $n=1$: $v = 1,546 \cdot 10^6$ м/с.

$n=2$: $v = 7,732 \cdot 10^5$ м/с.

$n=3$: $v = 5,155 \cdot 10^5$ м/с.

1.5. Li: $d = 0,407$, $E = 3,339$ эВ $= 26\,931$ см $^{-1}$.

Na: $d = 1,373$, $E = 3,166$ эВ $= 25\,537$ см $^{-1}$.

1.7. а) $\psi(x) = a \exp\{(i/\hbar)[2m(E - V)]^{1/2}x\}$.

б) Если $V > E$, то $\psi(x) = a \exp[-(1/\hbar)[2m(E - V)]^{1/2}x]$ (затухающая экспоненциальная функция).

в) По мере прохождения частицы сквозь барьер функция экспоненциально затухает. Если барьер имеет конечную высоту и ширину, то существует определенная вероятность прохождения частицы сквозь барьер.

1.8. а) $\Delta Q \Delta P = -(i/2) [Q, P] = \hbar/2$.

б) 1) $\Delta p = 5,27 \cdot 10^{-32} \text{ (кг} \cdot \text{м)/с}$ ($2,93 \cdot 10^{-34}$ от полного значения p).

2) $\Delta p = 5,27 \cdot 10^{-25} \text{ (кг} \cdot \text{м)/с}$ ($2,89 \cdot 10^{-3}$ от полного значения p).

Глава 2

2.1. б) Кинетическая энергия:

$$\frac{1}{2} m v^2 = E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8 m l^2}, \quad n \simeq 1,572 \cdot 10^{32}$$

в) $\Delta E = E_{n'} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] \hbar^2 / 8 m l^2 = (2n+1) \hbar^2 / 8 m l^2 = 1,84 \cdot 10^{-33} \text{ Дж}$.

2.2. При указанных предположениях полное число длин связей равно $2n+7$, а полное число электронов равно $2n+6$. Находя энергию перехода и переводя ее в длину волны, получаем

$$\lambda = \frac{8 m b^2 c}{h (2n+7)}$$

(где b — средняя длина связи). Построив график зависимости λ от $2n+7$ и экстраполируя, находим

$$n = 11, \quad \lambda = 5300 \text{ \AA}$$

$$n = 15, \quad \lambda = 6180 \text{ \AA}$$

2.3. а) $E_q = q^2 \hbar^2 / 2 m r^2 = q^2 \hbar^2 / 2 m C^2$ (q — квантовое число, C — длина окружности).

$$\psi_q = (2\pi)^{-1/2} \exp(\pm i q \phi).$$

б) Для высшей занятой орбитали: $q = (n-2)/4$. Для низшей незанятой орбитали: $q' = (n+2)/4$.

$$C = n b, \quad \Delta E = E_{q'} - E_q = \frac{\hbar^2}{2 m b^2 n} \quad (n — \text{число атомов})$$

или

$$\bar{\nu} = \frac{h}{2 m c b^2 n}$$

в) По графику зависимости $\bar{\nu}$ от n при помощи интерполяции находим:

$$\text{Для антрацена: } n = 14, \quad \bar{\nu} = 2,76 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{Для тетрацена: } n = 18, \quad \bar{\nu} = 2,58 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$2.4. \quad E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2}{8 m} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} \right).$$

Для нафталина: $l_x = 4 \cdot 1,4 \text{ \AA} = 5,6 \text{ \AA}$, $l_y = 6 \cos 30^\circ \cdot 1,4 \text{ \AA} = 7,27 \text{ \AA}$, $E_{n_x n_y} = a(n_x^2 + 0,593 n_y^2)$.

Первые несколько уровней энергии таковы:

n_x	n_y	E (в единицах a)
1	1	1,593
1	2	3,373
2	1	4,593
1	3	6,340
2	2	6,373
2	3	9,340
2	4	13,488
3	3	14,337

Молекула нафталина содержит 10 π -электронов. Поэтому первые пять уровней заняты парами электронов. Первые два перехода имеют энергию

$$\Delta E_1 = E_{23} - E_{32} = 2,967a = 2,87 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ (эксперимент: } 3,2 \cdot 10^4 \text{)}$$

$$\Delta E_2 = E_{23} - E_{13} = 3,000a = 2,90 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ (эксперимент: } 3,5 \cdot 10^4 \text{)}$$

Для антрацена $l_x = 5,6 \text{ \AA}$ и $l_y = 9,7 \text{ \AA}$. Уровни (1,5), (2,4) и (3,1) имеют случайное тройное вырождение. Первые переходы имеют энергию

$$\Delta E_1 = E_{15} - E_{32} = 2,26 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ (эксперимент: } 2,6 \cdot 10^4 \text{)}$$

$$\Delta E_2 = E_{15} - E_{14} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

Глава 3

3.1. HCl: $I = 2,642 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$; $r = 1,280 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

HBr: $I = 3,303 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$; $r = 1,419 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Относительные заселенности: $(2J + 1) \exp[-BJ(J + 1)/kT]$.

3.2. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$: $I = 1,3800 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$: $I = 1,4146 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

$r_{\text{CO}} = 1,16 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $r_{\text{CS}} = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

3.3.

а) $D_g^1 \times D_u^2 = D_u^1 + D_u^2 + D_u^3$.

б) $D_g^{3/2} \times D_g^{1/2} = D_g^1 + D_g^2$.

в) $D_u^{3/2} \times D_u^1 \times D_g^{1/2} = D_g^0 + 2D_g^1 + 2D_g^2 + D_g^3$.

г) $D_g^{1/2} \times D_u^{3/2} \times D_g^{5/2} = D_u^{1/2} + 2D_u^{3/2} + 2D_u^{5/2} + 2D_u^{7/2} + D_u^{9/2}$.

д) $D_g^0 \times D_u^1 \times D_g^2 \times D_u^3 = D_g^0 + 2D_g^1 + 3D_g^2 + 3D_g^3 + 3D_g^4 + 2D_g^5 + D_g^6$.

3.5. HCN: линейная (вытянутая) — возможно наблюдение МВ-спектра.

- CH₂O: асимметричная — возможно наблюдение МВ-спектра.
 HCCN: линейная — невозможно наблюдение МВ-спектра.
 NH₃: симметричная — возможно наблюдение МВ-спектра.
 H₂O: асимметричная — возможно наблюдение МВ-спектра.
 C₆H₆: сплюснутая (плоская) — невозможно наблюдение МВ-спектра.
 O₃: асимметричная — возможно наблюдение МВ-спектра.
 CH₃CH₃: симметричная — невозможно наблюдение МВ-спектра.

$$3.6. \quad Y_{0,0} = N, \quad \hat{L}^2 Y_{0,0} = 0, \quad \hat{L}_z Y_{0,0} = 0.$$

$$Y_{1,-1} = N \sin \theta e^{-i\phi}, \quad \hat{L}^2 Y_{1,-1} = 2\hbar^2 Y_{1,-1}, \quad \hat{L}_z Y_{1,-1} = -\hbar Y_{1,-1}.$$

$$Y_{2,2} = N \sin^2 \theta e^{2i\phi}, \quad \hat{L}^2 Y_{2,2} = 6\hbar^2 Y_{2,2}, \quad \hat{L}_z Y_{2,2} = 2\hbar Y_{2,2}$$

В общем случае:

$$\hat{L}^2 Y_{L,M} = L(L+1) \hbar^2 Y_{L,M}$$

$$\hat{L}_z Y_{L,M} = M \hbar Y_{L,M}$$

$$3.7. \quad \text{а) } I_{a'} = 4,434 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad A' = 6,30 \text{ см}^{-1}.$$

$$I_b = 2,815 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad B = 9,94 \text{ см}^{-1}.$$

б)	J	K	ν'	Вырождение	Относительная заселенность
	0	0	0	1	1,00
	1	1	16,24	4	3,70
	1	0	19,88	2	1,82
	2	2	45,08	10	8,04
	2	1	56,00	10	7,63
	2	0	59,64	8	3,75

и т. д.

Глава 4

4.1. Значения k равны (в единицах 10^2 Н/м):

в) 5,7613, г) 0,2553 (⁷Li), д) 0,1715, е) 0,0972 (³⁹K),
 ж) 4,7025, к) 9,6565, м) 4,1153, н) 3,1408.

4.2. а) — в) Изотопное замещение в одной и той же молекуле практически не изменяет силовой постоянной колебаний.

г) — е) При переходе вниз по группе химических элементов силовая постоянная уменьшается.

ж)—и) Формально молекула F_2 имеет простую связь, O_2 — двойную, N_2 — тройную. Силовые постоянные возрастают в этой последовательности.

к)—н) При переходе вниз по группе химических элементов силовая постоянная уменьшается.

В общем случае для рядов родственных молекул силовая постоянная изменяется параллельно энергии связи между атомами.

4.3. Для H_2 : (заселенность уровня $v = 0$) / (заселенность уровня $v = 1$) = $1,67 \cdot 10^9$ (при 298,15 K).

Для K_2 : (заселенность уровня $v = 0$) / (заселенность уровня $v = 1$) = 1,56.

4.4. а) $\dot{P} = Q^{-2}$, б) $\dot{P} = -1$.

$$4.5. E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) h\nu_0.$$

4.6. Для сферы $x^2 + y^2 + z^2 = \text{const}$. Следовательно, $n_x = n_y = n_z = n$ и $E_n = \left(n + \frac{3}{2} \right) h\nu_0$.

4.7. Положим $\psi_{\text{полн}} = \psi_{\text{кол}} \psi_{\text{вращ}}$. Для наблюдения перехода должно выполняться условие $\langle \psi_{\text{полн}} | \hat{\mu} | \psi'_{\text{полн}} \rangle \neq 0$. Это приводит к правилу отбора:

$$\Gamma_v \Gamma_r \Gamma_\mu \Gamma'_v \Gamma'_r \supset \Gamma_{\text{sym}}$$

Глава 5

5.1. а) $\langle r \rangle_{100} = a_0/Z$ (a_0 — боровский радиус).

$$\text{б) } \langle r \rangle_{200} = (3 + \sqrt{5}) a_0/Z.$$

$$\text{в) } \langle r \rangle_{210} = 4a_0/Z.$$

$$\text{г) } \langle r \rangle_{211} = 4a_0/Z.$$

$$\text{д) } \langle r \rangle_{320} = 9a_0/Z.$$

$$\text{е) } \langle r \rangle_{321} = 9a_0/Z.$$

$$\text{ж) } \langle r \rangle_{322} = 9a_0/Z.$$

5.4. а) $\xi = 1,3443$.

$$\text{б) } E_{\text{полн}} = 2 \cdot 0,90355 = 1,8071 \text{ ат. ед.}$$

$$\text{в) } \langle r \rangle = 0,7439 a_0.$$

5.5. $\Delta l = \pm 1$.

$$5.7. E_{1s} = -Z^2/2 = -4234 \text{ ат. ед.} = -1,845 \cdot 10^{-14} \text{ Дж} = -\frac{1}{2} m v^2.$$

$v = 2,018 \cdot 10^8$ м/с. (Эта величина составляет две трети скорости света!)

Глава 6

6.1. Члены r^3 и r^5 в операторе возмущения исчезают. Вклады в возмущение первого порядка дают только члены с четными степенями r .

$$6.2. \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - Z/r_1 - Z/r_2 + 1/r_{12}.$$

Если через $\chi(i)$ обозначить пробную функцию, то

$$\begin{aligned} E &= -\langle \chi(1) | \nabla_1^2 | \chi(1) \rangle - 2Z \left\langle \chi(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \chi(1) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \chi(1)\chi(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi(1)\chi(2) \right\rangle \\ &\quad \langle \chi(1) | \nabla_1^2 | \chi(1) \rangle = -3\alpha \\ &\quad \left\langle \chi(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \chi(1) \right\rangle = 4 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \\ &\quad \left\langle \chi(1)\chi(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi(1)\chi(2) \right\rangle = \frac{8\alpha^3}{\pi^3} \\ &\quad \times \left\{ 2 \int_{r_1=0}^{\infty} 4\pi r_1^2 e^{-2\alpha r_1^2} \left[\int_{r_2=r_1}^{\infty} 4\pi r_2 e^{-2\alpha r_2^2} dr_2 \right] dr_1 \right\} \\ &= 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \\ E(\alpha) &= 3\alpha - 16 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} + 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \end{aligned}$$

Минимизация приводит к значениям $\alpha = 0,76700$ и $E = -2,3010$ ат. ед.

6.5. а) В приближении первого порядка

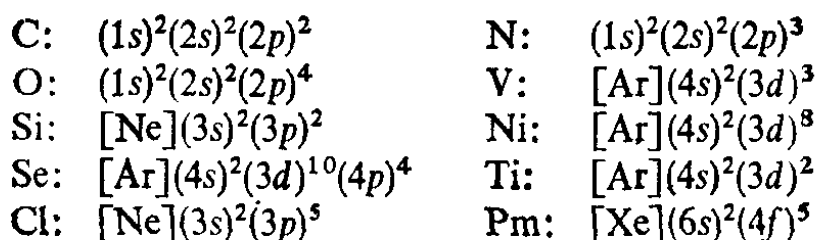
$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \left\{ n^2 + \frac{1}{4} + \frac{1}{n\pi} \sin \left[\left(1 - \frac{3n}{4\pi} \right) \right] \right\}$$

в) Для возмущения первого порядка не существует ограничений по симметрии. Возмущение второго порядка отличается от нуля только в том случае, если разность между n и n' равна четному числу. В общем случае возмущение, симметричное относительно инверсии в начале координат, отличается от нуля только в том случае, если обе функции ψ_n и $\psi_{n'}$ симметричны или, наоборот, антисимметричны относительно этой инверсии.

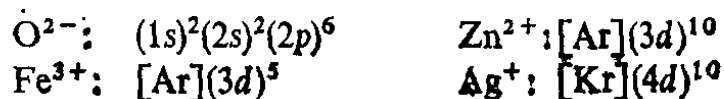
6.6. в) Возмущение антисимметрично относительно инверсии в начале координат. Интегралы будут отличаться от нуля только в том случае, если функция ψ_n симметрична, а функция $\psi_{n'}$ антисимметрична относительно этой инверсии либо наоборот.

Глава 7

7.2.



7.3.

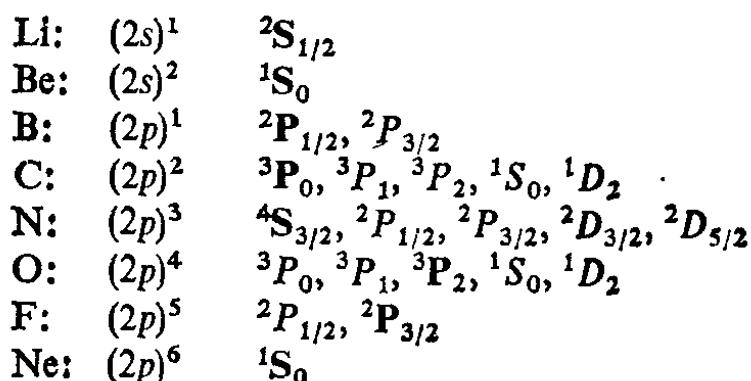


7.6.

$$\begin{aligned}
 S(2): \quad \Gamma &= 4[2] + 2[1^2] \\
 &\quad \Gamma_R = [2] + [1^2] \\
 S(3): \quad \Gamma &= [2, 1] + 2[1^3] \\
 &\quad \Gamma_R = [3] + 2[2, 1] + [1^3] \\
 S(4): \quad \Gamma &= [4] + 2[2^2] + 3[2, 1^2] \\
 &\quad \Gamma_R = [4] + 3[3, 1] + 2[2^2] + 3[2, 1^2] + [1^4]
 \end{aligned}$$

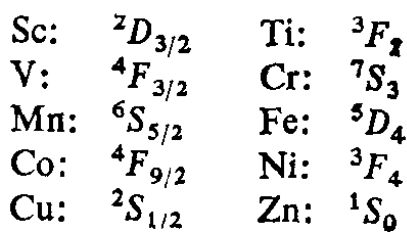
Отметим, что регулярное представление содержит все неприводимые представления, каждое по числу раз, равному его размерности.

7.9.



(Жирным шрифтом выделено основное состояние.)

7.10.



7.11. Термы: ${}^3P_{2,1,0}$; ${}^3F_{4,3,2}$; 1S_0 ; 1D_2 ; 1G_4 . Основное состояние: 3F_4 .

7.12.

$$E = -\langle 1s|\nabla^2|1s\rangle - \langle 2s|\nabla^2|2s\rangle - 2\langle 1s|Z/r_1|1s\rangle - 2\langle 2s|Z/r_1|2s\rangle + \langle 1s1s|1/r_{12}|1s1s\rangle + 4\langle 1s2s|1/r_{12}|1s2s\rangle + \langle 2s2s|1/r_{12}|2s2s\rangle - 2\langle 1s2s|1/r_{12}|2s1s\rangle$$

7.13.

$$\hat{F}[2s(1)] = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - Z/r_1 + 2\langle 1s(2)|1/r_{12}|1s(2)\rangle + \langle 2s(2)|1/r_{12}|2s(2)\rangle - [2s^*(1)1s(1)/2s^*(1)2s(1)]\langle 1s(2)|1/r_{12}|2s(2)\rangle$$

7.18.

$$\begin{array}{lll} \text{№ 116:} & [\text{Rn}](7s)^2(5f)^{14}(6d)^{10}(7p)^4 & {}^3P_2 \\ \text{№ 119:} & [118](8s)^1 & {}^2S_{1/2} \\ \text{№ 120:} & [118](8s)^2 & {}^1S_0 \end{array}$$

7.19.

$$\begin{aligned} \psi &= 1/\sqrt{6} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) \\ 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) \end{vmatrix} \\ &= 1/\sqrt{6} \{1s(1)1\bar{s}(2)2s(3) + 2s(1)1s(2)1\bar{s}(3) + 1\bar{s}(1)2s(2)1s(3) - 2s(1)1\bar{s}(2)1s(3) - 1\bar{s}(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1\bar{s}(3)\} \end{aligned}$$

7.20.

$$\begin{aligned} E(\text{Li}) &= -\langle 1s|\nabla^2|1s\rangle - \frac{1}{2}\langle 2s|\nabla^2|2s\rangle - 2\langle 1s|Z/r|1s\rangle - \langle 2s|Z/r|2s\rangle + \langle 1s1s|1/r_{12}|1s1s\rangle + 2\langle 1s2s|1/r_{12}|1s2s\rangle - \langle 1s2s|1/r_{12}|2s1s\rangle \\ E(\text{Li}^+) &= -\langle 1s|\nabla^2|1s\rangle - 2\langle 1s|Z/r|1s\rangle + \langle 1s1s|1/r_{12}|1s1s\rangle \\ -\text{I.P.} &= E(\text{Li}) - E(\text{Li}^+) \\ &\approx -\frac{1}{2}\langle 2s|\nabla^2|2s\rangle - \langle 2s|Z/r|2s\rangle + 2\langle 1s2s|1/r_{12}|1s2s\rangle - \langle 1s2s|1/r_{12}|2s1s\rangle \end{aligned}$$

(если при образовании иона не происходит реорганизации заряда). Но

$$\begin{aligned} \epsilon_{2s} &= \langle 2s|\hat{F}|2s\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\langle 2s|\nabla^2|2s\rangle - \left\langle 2s \left| \frac{Z}{r} \right| 2s \right\rangle + 2 \left\langle 1s2s \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s2s \right\rangle - \left\langle 1s2s \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 2s1s \right\rangle \end{aligned}$$

Глава 8

8.1.

- а) $^1P_1, ^1D_2, ^1F_3$.
 б) $^3S_1, ^3P_1, ^3P_2, ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$.
 в) $^3S_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$.
 г) $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$.
 д) $^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4G_{5/2}$.
 е) $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$.
 ж) $^4P_{5/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{7/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{9/2}$.

8.2.

а) В отсутствие полей	б) Нормальный эффект Зеемана	в) Аномальный эффект Зеемана	г) Эффект Штарка
	M_J	M_J	$ M_J $
$^2P_{3/2}$ —	$\frac{3}{2}$ — $\frac{1}{2}$ — $-\frac{1}{2}$ — $-\frac{3}{2}$ —	$\frac{3}{2}$ — $\frac{1}{2}$ — $-\frac{1}{2}$ — $-\frac{3}{2}$ — $\frac{1}{2}$ —	$\frac{3}{2}$ — $\frac{1}{2}$ —
$^2S_{1/2}$ —	$\frac{1}{2}$ — $-\frac{1}{2}$ —	$-\frac{1}{2}$ —	$\frac{1}{2}$ —

8.3. а) Одна линия. б) Три линии; $\Delta M_J = -1, 0, 1$. в) Шесть линий. г) Две линии.

8.6.

Исходное состояние Запрещены переходы в состояния

1S_0	$^3P_0(\Delta S), ^3P_1(\Delta S); ^3P_2(\Delta S, \Delta J), ^1D_2(\Delta L, \Delta J)$
3P_1	$^1D_2(\Delta S), ^3D_3(\Delta J), ^1S_0(\Delta S), ^1P_1(\Delta S)$
1D_2	$^3P_1(\Delta S), ^1S_0(\Delta L, \Delta J)$
$^4P_{3/2}$	$^4D_{1/2}(\Delta J), ^4F_{3/2}(\Delta L), ^2S_{1/2}(\Delta S, \Delta J)$
$^2F_{5/2}$	$^2S_{1/2}(\Delta L, \Delta J), ^2P_{3/2}(\Delta L)$

В скобках указаны нарушаемые такими переходами правила отбора.

8.7. Основное состояние $^4S_{3/2} \rightarrow ^4P_{1/2}, ^4P_{3/2}, ^4P_{5/2}$ [из конфигураций $(2p)^2(3s)^1$ или $(2p)^2(3d)^1$].

Глава 9

9.2. Все возбужденные состояния должны располагаться выше по энергии, чем основное состояние $H + H^+$. Состояния, устойчивые относительно диссоциации на возбужденные состояния системы $H + H^+$, предсказываются теоретически, но не обнаружены экспериментально.

9.3. Должны быть три связывающие и три разрыхляющие МО, по одной соответственно значениям $|m| = 0, 1$ и 2 . Орбитали, соответствующие значениям $|m| = 1$ и 2 , дважды вырождены. К ним относятся $3d\sigma(\sigma_g)$, $3d\sigma^*(\sigma_u)$, $3d\pi(\pi_u)$, $3d\pi^*(\pi_g)$, $3d\delta(\delta_g)$ и $3d\delta^*(\delta_u)$.

9.4. Это можно установить из узловых свойств функций при переходе к пределу объединенного атома. В общем случае водородоподобная атомная орбиталь с заданным значением l имеет $n - l - 1$ радиальных узлов и l угловых узлов, где n — главное квантовое число. Если имеется выделенное направление z , то должно быть всего $n - |m| - 1$ узлов (радиальных или угловых), перпендикулярных оси z . Для двухатомных молекул осью z является молекулярная ось, а в роли $|m|$ выступает квантовое число λ . В рассматриваемом случае $3d$ -орбитали не имеют радиальных узлов, поэтому все узлы являются угловыми. Число узлов в пределе объединенного атома должно совпадать с числом узлов в пределе изолированных атомов. Следовательно, $3d\sigma \rightarrow 5g$, $3d\sigma^* \rightarrow 6h$, $3d\pi \rightarrow 4f$, $3d\pi^* \rightarrow 5g$, $3d\delta \rightarrow 3d$ и $3d\delta^* \rightarrow 4f$.

9.5. Допустим, что $\hat{H}$ — эффективный гамильтониан и что

$$h_{AA} = -\text{ПИ}(\text{Li}) = -5,39 \text{ эВ}$$

$$E_{L_{12}} = \frac{2}{1+S} (h_{AA} + h_{AB})$$

$$\text{Энергия диссоциации} = 2E_{L_1} - E_{L_{12}} = \frac{2(h_{AA}S - h_{AB})}{1+S}$$

$$\begin{aligned} \text{Энергия перехода} &= \frac{1}{1-S} (h_{AA} - h_{AB}) - \frac{1}{1+S} (h_{AA} + h_{AB}) = \\ &= \frac{2(h_{AA}S - h_{AB})}{1-S^2} \end{aligned}$$

Комбинируя эти результаты, находим

$$1,74S^2 + 1,03S - 0,71 = 0$$

Корни этого уравнения равны $S = -1,0$ и $0,408$. Только второй из них имеет смысл, поскольку $0 \leq S \leq 1$. Из энергии диссоциации:

$$h_{AB} = -2,92 \text{ эВ}$$

$$\text{ПИ}(\text{Li}_2) = -\frac{1}{1+S} (h_{AA} + h_{AB}) = 5,90 \text{ эВ}$$

Глава 10

10.1. $\psi = \det |1s_A(1) 1\bar{s}_A(2) 1s_B(3)| \pm \det |1s_B(1) 1\bar{s}_B(2) 1\bar{s}_A(3)|$.

10.6. Общее выражение для всех возможных конфигураций со всеми возможными спинами для N электронов на k орбиталях

таково:

$$\frac{(2k)!}{(2k - N)! N!}$$

(Это выражение учитывает каждую компоненту каждого вырожденного — дублетного, триплетного и т. д. — спинового состояния.)

Глава 11

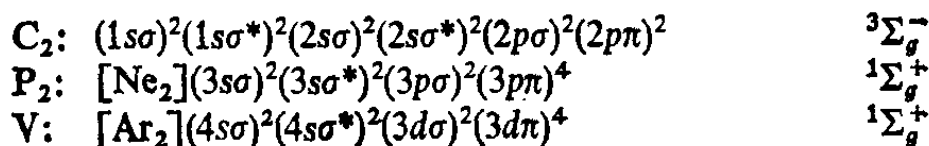
11.1. σ_g^+ — связывающая, σ_u^+ — разрыхляющая;

π_g — разрыхляющая, π_u — связывающая;

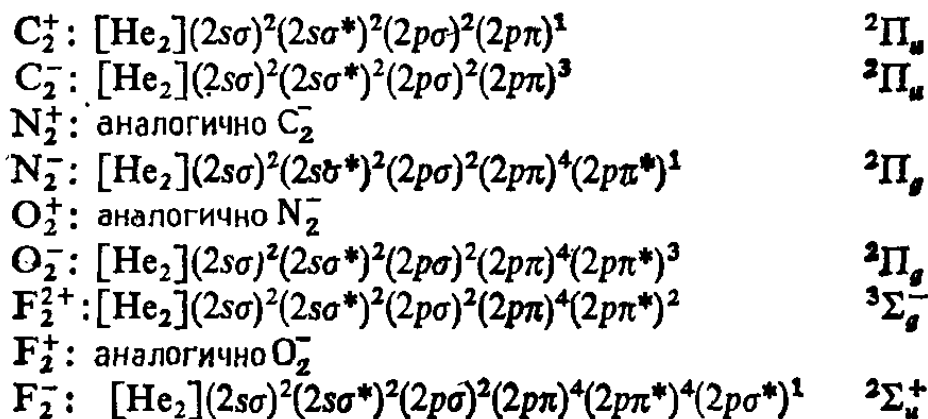
δ_g — связывающая, δ_u — разрыхляющая;

ϕ_g — разрыхляющая, ϕ_u — связывающая.

11.2.



11.3.



11.4. C_2^+ , меньше; C_2^- , больше; N_2^+ , меньше; N_2^- , меньше; O_2^+ больше; O_2^- , меньше; F_2^{2+} , больше; F_2^+ , больше; F_2^- , меньше.

Глава 12

12.1. $\psi_i = c_{i1}1s_1 + c_{i2}1s_2 + c_{i3}1s_3$.

12.2.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

12.3.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

12.4. Циклическая форма должна быть более устойчивой, поскольку ей соответствует больше ненулевых членов β .

12.6. Пронумеруем последовательно базисные функции $1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_{zA}, 2p_{zB}$. Матричные элементы $F_{\mu\nu}$ для этой системы с замкнутой оболочкой имеют вид

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_A} - \frac{Z}{r_B} \right| \chi_\nu \right\rangle + \sum_{i=1}^{\text{занят. орбит.}} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{i\lambda} c_{i\sigma} \left[2 \left\langle \chi_\mu \chi_\lambda \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\nu \chi_\sigma \right\rangle - \left\langle \chi_\mu \chi_\lambda \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\sigma \chi_\nu \right\rangle \right].$$

Секулярное уравнение записывается так: $|F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0$.

12.7.

$$\text{а) } \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta_{CN} \\ 0 & \beta_{CN} & \alpha_N - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{в) } \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{д) } \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \beta_{CO} & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & \beta_{CO} \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & 0 & 0 \\ \beta_{CO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 - \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{CO} & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

12.9. Используя параметры для акролеина ($h_O = 1, k_{CO} = 1$), находим

$$\begin{aligned} \text{в) } \varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta, \quad \psi_1 = 0,5(p_1 + p_2 + p_3 + p_4), \quad \varepsilon_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \\ \psi_2 &= 0,653(p_1 - p_4) + 0,271(p_2 - p_3), \quad \varepsilon_3 = \alpha, \quad \psi_3 = 0,5(p_1 - \\ &\quad - p_2 - p_3 + p_4), \end{aligned}$$

$$\epsilon_4 = \alpha - \sqrt{2}\beta, \quad \psi_4 = 0,271(p_1 - p_4) - 0,653(p_2 - p_3), \quad q_1 = \\ = q_4 = 1,354, q_2 = q_3 = 0,646.$$

г) (Атом углерода занимает положение 4.) $\epsilon_1 = \alpha + 2,303\beta$, $\psi_1 = 0,230(p_1 + p_2 + p_3) + 0,917p_4$, $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha + \beta$, $\psi_2 = \\ = 1/\sqrt{6}(2p_1 - p_2 - p_3)$, $\psi_3 = 1/\sqrt{2}(p_2 - p_3)$ (или любая линейная комбинация этих функций), $\epsilon_4 = \alpha - 1,303\beta$, $\psi_4 = 0,530(p_1 + p_2 + p_3) - 0,398p_4$, $q_1 = q_2 = q_3 = 1,439$, $q_4 = 1,683$.

Глава 13

13.1. а) C_2 , б) D_{2h} , в) C_{2v} , г) C_{2h} , д) D_{2h} , е) D_{3d} , ж) T_d , з) C_{3v} .

13.2, 13.3. Любой интеграл вида $\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_j \rangle$ отличается от нуля только в том случае, если в произведении неприводимых представлений $\Gamma_i \times \Gamma_O \times \Gamma_j$ содержится полносимметричное неприводимое представление. Оператор Гамильтона, а также его различные части являются полносимметричными. σ -Орбитали симметричны относительно отражения в молекулярной плоскости, а π -орбитали антисимметричны. Следовательно, произведение $\Gamma_\sigma \times \Gamma_\pi$ антисимметрично по крайней мере относительно этой операции и поэтому не может быть полносимметричным. Однако двухэлектронные интегралы могут включать две σ -функции и две π -функции. Эти интегралы могут отличаться от нуля, если две σ -функции и две π -функции совпадают либо если каждая из σ - и π -функций имеет одинаковое поведение относительно всех генераторов, за исключением молекулярной плоскости симметрии.

Глава 14

14.1. $\epsilon^{a_{2''}} = \alpha + 2\beta$, $\psi^{a_{2''}} = 1/\sqrt{3}(p_1 + p_2 + p_3)$, $\epsilon^{e''} = \alpha - \beta$, $\psi^{e''} = 1/\sqrt{6}(2p_1 - p_2 - p_3)$, все $q_i = 1$.

14.2. См. задачу 12.9 (в). ψ_1 и ψ_3 — это a_u , а ψ_2 и ψ_4 — это b_g .

14.4. $\epsilon_1^{a_{2''}} = \alpha + 2,78\beta$, $\psi_1^{a_{2''}} = 0,490(p_1 + p_2 + p_3) + 0,529p_4$,

$$\epsilon_2^{a_{2''}} = \alpha - 1,08\beta, \quad \psi_2^{a_{2''}} = 0,305(p_1 + p_2 + p_3) - 0,849p_4,$$

$$\epsilon^{e''} = \alpha - 1,70\beta, \quad \psi^{e''} = 1/\sqrt{6}(2p_1 - p_2 - p_3), \quad q = 1,814, q_4 = 0,560.$$

Значение α_0 изменено, чтобы учесть тот факт, что три атома кислорода поставляют вместе пять электронов в π -систему.

Глава 15

15.1. Возможные пространственные представления: A_1 , E , T_1 и T_2 , из которых T_2 полностью антисимметрично. Единственный допустимый терм: 3T_2 .

15.2. $D_u^3 [O(3)] \rightarrow A_{2u} + T_{1u} + T_{2u} (O_h)$.

15.3, 15.5. Основные конфигурации и относительные энергии таковы:

N	Конфигурация	Относительная энергия ($\times 10^4 \text{ см}^{-1}$)	Основной терм
1	$(e_g)^1$	0	2E_g
2	$(e_g)^2$	0	${}^3A_{2g}$
3	$(e_g)^3$	4,5	2E_g
4	$(e_g)^4$	9,0	${}^1A_{1g}$
5	$(e_g)^4(a_{1g})^1$	35,5	${}^2A_{1g}$
6	$(e_g)^4(a_{1g})^1(b_{2g})^1$	39,8	${}^3B_{2g}$
7	$(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^1$	44,3	${}^2B_{2g}$
8	$(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2$	48,8	${}^1A_{1g}$
9	$(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2(b_{1g})^1$	55,9	${}^2B_{1g}$

15.4.

Переход	$E (\times 10^4 \text{ см}^{-1})$
$(a_{1g}) \leftarrow (e_g)$	26,5
$(e_g)(a_{1g}) \leftarrow (e_g)^2$	26,5
$(e_g)^2(a_{1g}) \leftarrow (e_g)^3$	22,0
$(e_g)^3(a_{1g}) \leftarrow (e_g)^4$	22,0
$(e_g)^4(b_{2g}) \leftarrow (e_g)^4(a_{1g})$	4,3
$(e_g)^4(a_{1g})^2 \leftarrow (e_g)^4(a_{1g})(b_{2g})$	0,2
(это орбитальное обозначение)	
$(e_g)^4(a_{1g})(b_{2g})^2 \leftarrow (e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})$	4,3
$(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})(b_{1g}) \leftarrow (e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2$	2,6
$(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})(b_{1g})^2 \leftarrow (e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2(b_{1g})$	7,1

15.5. См. ответ на задачу 15.3.

Глава 16

16.1. а) $\Gamma_{\text{кол}} = 2A'_1(R) + 3E'(I, R) + A''_1 + A''_2(I) + E''(R)$.

д) $\Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + A_{2u}(I) + B_{2u} + 2E_u(I)$.

(Заметим, что в данном случае имеется по три основных колебания, разрешенных в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния; все они разные. В отличие от этого для структуры симметрии T_d разрешены две полосы в инфракрасном спектре и четыре в спектре комбинационного рассеяния, причем из последних две совпадают с разрешенными в инфракрасном спектре.)

16.3. Выделяя одномерные блоки из матриц (16.49) и (16.50) и используя частоту антисимметричного валентного колебания, получаем $f_R = 776,0$ Н/м. Полагая $\omega^2 \simeq d^2 f_{Ag_{33}}$ [из равенств (16.43) и (16.45), если пренебречь f_{RR} и f_{RA}], находим $f_A = 69,98$ Н/м.

16.7. а) A_1 , б) E , в) A_1 , г) $A_1 + E$, д) $A_1 + A_2 + E$, е) $2A_1 + 2A_2 + 4E$, ж) $A_1 + A_2 + E$.

Глава 17

17.2. [E_- и E_+ являются корнями двумерного блока из уравнения (17.21).]

	J/δ				
	10,0	2,0	1,0	0,5	0,1
$(E_1 + \omega_0)/\delta$	-2,500	-0,500	-0,250	-0,125	-0,025
E_-/δ	-2,525	-0,618	-0,457	-0,434	-0,477
E_+/δ	7,525	1,618	0,957	0,684	0,527
$(E_4 - \omega_0)/\delta$	-2,500	0,500	-0,250	-0,125	-0,025

17.3. Энергии переходов относительно уровня $(\omega_1 + \omega_2)/2 = 0$ (и относительные интенсивности, указанные в скобках) имеют значения

	J/δ				
	10,0	2,0	1,0	0,5	0,1
$E_+ \leftarrow E_1$	10,03(1)	2,12(1)	1,21(1)	0,81(1)	0,55(1)
$E_4 \leftarrow E_-$	0,03(400)	0,12(18)	0,21(5,8)	0,31(2,6)	0,45(1,2)
$E_- \leftarrow E_1$	-0,03	-0,12	-0,21	-0,31	-0,45
$E_4 \leftarrow E_+$	-10,03	-2,12	-1,21	-0,81	-0,55

Глава 18

18.1. (Точечная группа C_s .) Запрещена в основном состоянии, разрешена в возбужденном.

18.2. (Точечная группа C_s .) Разрешена в основном состоянии, запрещена в возбужденном.

18.3. (Точечная группа C_{3v} .) Разрешена в основном и возбужденном состояниях. Заметим, что π -система бензола ортогональна к его σ -системе, а также к компонентам π -системы ацетилена, которые взаимодействуют с образованием новых связей σ -системы бензола.

18.4. (Точечная группа C_{2v} с осью C_2 вдоль большей молекулярной оси.) Запрещена как в основном, так и в возбужденном

состоянии. Заметим, что у реагента три π -связи должны лежать в молекулярной плоскости.

18.5. (Точечная группа C_{2v} , π -орбиталь этилена совпадает по направлению с осью C_2 .) Допустим, что атом кислорода имеет один электрон на двух разных p -орбиталях. (Можно ли обосновать такое предположение на основе материала гл. 7?) Эти орбитали преобразуются в группе C_{2v} по представлениям b_1 и b_2 . π -Орбиталь этилена преобразуется по представлению a_1 . Следовательно, конфигурация реагентов должна быть такой: $(a_1)^2(b_1)(b_2)$. Новыми связями у продукта являются две связи C—O. Основная конфигурация: $(a_1)^2(b_1)^2$. Реакция, приводящая к продуктам в основном состоянии, запрещена. Реакция, приводящая к возбужденной конфигурации $(a_1)^2(b_1)(b_2)$, должна быть разрешена, но не существует достаточно низколежащего возбужденного состояния с такой конфигурацией.

18.6. (Такая же ориентация, как и в предыдущей задаче.) Эта конфигурация атома кислорода лучше описывается двумя электронами на одной p -орбитали. Если p -орбиталь ориентирована вдоль π -орбитали этилена, то реагент имеет конфигурацию $(a_1)^2(b_1)^2$. Эта конфигурация совпадает с основной конфигурацией продукта, и поэтому реакция разрешена.

ПРИВЕДЕНИЕ ПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В НЕПРЕРЫВНЫХ ГРУППАХ

Характер операции $C(\phi)$ в неприводимых представлениях Σ групп $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$ равен

$$\chi[C(\phi)] = 1 \quad (5.1a)$$

а во всех остальных неприводимых представлениях этих групп он равен

$$\chi[C(\phi)] = 2 \cos \lambda \phi \quad (5.1b)$$

где λ — соответствующее значение углового момента. Поэтому в произвольном приводимом представлении характер операции $C(\phi)$ должен быть равен

$$\chi[C(\phi)] = a_0 + \sum_{k=1}^{\lambda_{\max}} 2a_k \cos k\phi \quad (5.2)$$

где a_0 — число, которое означает, сколько раз в данном приводимом представлении содержатся неприводимые представления Σ , а a_k — аналогичное число, относящееся к представлению k . Эти числа явно входят в характер, что позволяет сразу же привести рассматриваемое представление. Различие между представлениями Σ^+ и Σ^- обнаруживается по характеру операции σ_v , поскольку в него вносят вклад только представления типа Σ . Полное число представлений типа Σ^+ , входящих в приводимое представление, определяется формулой

$$a_0^+ = \frac{1}{2} [\chi(\sigma_v) + a_0] \quad (5.3)$$

В группе $D_{\infty h}$ четность (g или u) неприводимых представлений, на которые разлагается рассматриваемое приводимое представление, можно установить по знаку характера операции $S(\phi)$. [См. таблицу характеров группы $D_{\infty h}$ в приложении 7.]

Характер операции $C(\phi)$ для произвольного неприводимого представления в группе $R(3)$ или $O(3)$ равен

$$\chi[C(\phi)] = 1 + \sum_{k=1}^l 2 \cos k\phi \quad (5.4)$$

Для приводимого представления в одной из этих групп характер операции $C(\phi)$ должен быть равен

$$\chi[C(\phi)] = \sum_{l=0}^{l_{\max}} a_l + \sum_{k=1}^{l_{\max}} \sum_{l=k}^{l_{\max}} 2a_l \cos k\phi \quad (5.5)$$

где a_l — число, которое означает, сколько раз неприводимое представление D^l содержится в данном приводимом представлении. Четность (g или u) неприводимых представлений, на которые разлагается рассматриваемое приводимое представление в группе $O(3)$, можно установить, сравнивая знаки характеров, в которые входят косинусы, для операций $S(-\phi)$ и $C(\phi)$.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ТАБЛИЦЫ*

Эти таблицы указывают, в какие представления превращается заданное представление некоторой группы, когда симметрия понижается до подгруппы данной группы. Таблицы не содержат избыточных данных. Каждая группа редуцируется только до уровня подгрупп, которые уже рассматривались ранее. Например, если требуется рассмотреть понижение симметрии от T_d до C_{2v} , то сначала следует найти в таблице для T_d результат понижения симметрии до D_{2d} , а затем в таблице для D_{2d} результат понижения симметрии до C_{2v} . При этом следует обращать внимание на то, чтобы оси симметрии в подгруппах были правильно ориентированы по отношению к осям симметрии в исходной группе.

C_4	C_2	C_6	C_3	C_2	S_4	C_2	S_6	C_3	C_2	S_8	C_4
A	A	A	A	A	A	A	A_g	A	A_g	A	A
B	A	B	A	B	B	A	E_g	E	$2A_g$	B	A
E	$2B$	E_1	E	$2B$	E	$2B$	A_u	A	A_u	E_1	E
		E_2	E	$2A$			E_u	E	$2A_u$	E_2	$2B$
										E_3	E

C_{2h}	C_2	C_s	C_1	C_{3h}	C_3	C_s	C_{4h}	C_4	S_4	C_{2h}
A_g	A	A'	A_g	A'	A	A'	A_g	A	A	A_g
B_g	B	A''	A_g	E'	E	$2A'$	B_g	B	B	A_g
A_u	A	A''	A_u	A''	A	A''	E_g	E	E	$2B_g$
B_u	B	A'	A_u	E''	E	$2A''$	A_u	A	B	A_u
							B_u	B	A	A_u
							E_u	E	E	$2B_u$

* Из книги: Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.

C_{5h}	C_5	C_s	C_{6h}	C_6	C_{3h}	S_6	C_{2h}	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_s
A'	A	A'	A_g	A	A'	A_g	A_g	A_1	A	A'	A'	A'
E'_1	E_1	$2A'$	B_g	B	A''	A_g	B_g	A_2	A	A''	A''	A''
E'_2	E_2	$2A'$	E_{1g}	E_1	E''	E_g	$2B_g$	B_1	B	A'	A''	A''
A''	A	A''	E_{2g}	E_2	E'	E_g	$2A_g$	B_2	B	A''	A'	A'
E''_1	E_1	$2A''$	A_u	A	A''	A_u	A_u					
E''_2	E_2	$2A''$	B_u	B	A'	A_u	B_u					
			E_{1u}	E_1	E'	E_u	$2B_u$					
			E_{2u}	E_2	E''	E_u	$2A_u$					

C_{3v}	C_3	C_2	C_{4v}	C_4	σ_v C_{2v}	σ_d C_{2v}	C_{3v}	C_3	C_2
A_1	A	A'	A_1	A	A_1	A_1	A_1	A	A'
A_2	A	A''	A_2	A	A_2	A_2	A_2	A	A''
E	E	$A' + A''$	B_1	B	A_1	A_2	E_1	E_1	$A' + A''$
			B_2	B	A_2	A_1	E_2	E_2	$A' + A''$
			E	E	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$			

C_{6v}	C_6	σ_v C_{3v}	σ_d C_{3v}	$\sigma_v \rightarrow \sigma(zx)$ C_{2v}	D_2	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$	D_3	C_3	C_2
A_1	A	A_1	A_1	A_1	A	A	A	A	A_1	A	A
A_2	A	A_2	A_2	A_2	$\bar{B}_1$	$\bar{A}$	$\bar{B}$	$\bar{B}$	A_2	A	B
B_1	B	A_1	A_2	B_1	B_2	B	A	B	E	E	$A + B$
B_2	B	A_2	A_1	B_2	B_3	B	B	A			
E_1	E_1	E	E	$B_1 + B_2$							
E_2	E_2	E	E	$A_1 + A_2$							

D_4	C_4	C_2	C_2	C_2' C_2	D_6	C_6	C_2 D_3	C_2' D_3	D_3
A_1	A	A	A	A	A_1	A	A_1	A_1	A
A_2	A	A	B	B	A_2	A	A_2	A_2	B_1
B_1	B	A	A	B	B_1	B	A_1	A_2	B_2
B_2	B	A	B	A	B_2	B	A_2	A_1	B_3
E	E	$2B$	$A + B$	$A + B$	E_1	E_1	E	E	$B_2 + B_3$
					E_2	E_2	E	E	$A + B_1$

D_{2h}	D_2	$C_{2(z)}$ C_{2v}	$C_{2(y)}$ C_{2v}	$C_{2(x)}$ C_{2v}	$C_{2(z)}$ C_{2h}	$C_{2(y)}$ C_{2h}	$C_{2(x)}$ C_{2h}
A_g	A	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g
B_{1g}	B_1	A_2	B_2	B_1	A_g	B_g	B_g
B_{2g}	B_2	B_1	A_2	B_2	B_g	A_g	B_g
B_{3g}	B_3	B_2	B_1	A_2	B_g	B_g	A_g
A_u	A	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u
B_{1u}	B_1	A_1	B_1	B_2	A_u	B_u	B_u
B_{2u}	B_2	B_2	A_1	B_1	B_u	A_u	B_u
B_{3u}	B_3	B_1	B_2	A_1	B_u	B_u	A_u

D_{3h}	$\sigma_h \rightarrow \sigma_v(z)$			
	C_{3h}	D_3	C_{3v}	C_{2v}
A'_1	A'	A_1	A_1	A_1
A'_2	A'	A_2	A_2	B_2
E'	E'	E	E	$A_1 + B_2$
A''_1	A''	A_1	A_2	A_2
A''_2	A''	A_2	A_1	B_1
E''	E''	E	E	$A_2 + B_1$

D_{4h}	$C'_2 \rightarrow C'_2$		$C''_2 \rightarrow C''_2$		C'_2		C''_2
	D_4	D_{2d}	D_{2d}	C_{4v}	C_{4h}	D_{2h}	D_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	B_{1g}
B_{1g}	B_1	B_1	B_2	B_1	B_g	A_g	B_{1g}
B_{2g}	B_2	B_2	B_1	B_2	B_g	B_{1g}	A_g
E_g	E	E	E	E	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$
A_{1u}	A_1	B_1	B_1	A_2	A_u	A_u	A_u
A_{2u}	A_2	B_2	B_2	A_1	A_u	B_{1u}	B_{1u}
B_{1u}	B_1	A_1	A_2	B_2	B_u	A_u	B_{1u}
B_{2u}	B_2	A_2	A_1	B_1	B_u	B_{1u}	A_u
E_u	E	E	E	E	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$

D_{5h}	$\sigma_h \rightarrow \sigma(xz)$			
	D_5	C_{5v}	C_{5h}	C_5
A'_1	A_1	A_1	A'	A
A'_2	A_2	A_2	A'	A
E'_1	E_1	E_1	E'_1	E_1
E'_2	E_2	E_2	E'_2	E_2
A''_1	A_1	A_2	A''	A
A''_2	A_2	A_1	A''	A
E''_1	E_1	E_1	E''_1	E_1
E''_2	E_2	E_2	E''_2	E_2

D_{6h}	$\sigma'_v = \sigma_v$ $\sigma_v = \sigma_h$ $C_2 = C'_2$ C_{2v}							
	D_6	C'_2 D_{3h}	C''_2 D_{3h}	C_{6v}	C_{6h}	C''_2 D_{3d}	C'_2 D_{3d}	$\sigma_h \rightarrow \sigma(xy)$ $\sigma_v \rightarrow \sigma(yz)$ D_{2h}
A_{1g}	A_1	A'_1	A'_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}	A_g
A_{2g}	A_2	A'_2	A'_2	A_2	A_g	A_{2g}	A_{2g}	B_{1g}
B_{1g}	B_1	A''_1	A''_1	B_2	B_g	A_{2g}	A_{1g}	B_{2g}
B_{2g}	B_2	A''_2	A''_2	B_1	B_g	A_{1g}	A_{2g}	B_{3g}
E_{1g}	E_1	E''	E''	E_1	E_{1g}	E_g	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$
E_{2g}	E_2	E'	E'	E_2	E_{2g}	E_g	E_g	$A_g + B_{1g}$
A_{1u}	A_1	A'_1	A'_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}	A_u
A_{2u}	A_2	A'_2	A'_2	A_1	A_u	A_{2u}	A_{2u}	B_{1u}
B_{1u}	B_1	A'_1	A'_2	B_1	B_u	A_{2u}	A_{1u}	B_{2u}
B_{2u}	B_2	A'_2	A'_1	B_2	B_u	A_{1u}	A_{2u}	B_{3u}
E_{1u}	E_1	E'	E'	E_1	E_{1u}	E_u	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$
E_{2u}	E_2	E''	E''	E_2	E_{2u}	E_u	E_u	$A_u + B_{1u}$

D_{2d}	$C_2 \rightarrow C_2(z)$			D_{3d}					
	S_4	D_2	C_{2v}		D_3	C_{3v}	S_6	C_3	C_{2h}
A_1	A	A	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A	A_g
A_2	A	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	A_2	A_g	A	B_g
B_1	B	A	A_2	E_g	E	E	E_g	E	$A_g + B_g$
B_2	B	B_1	A_1	A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A	A_u
E	E	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_2$	A_{2u}	A_2	A_1	A_u	A	B_u
				E_u	E	E	E_u	E	$A_u + B_u$

D_{4d}	D_4	C_{4v}	S_8	D_{3d}	D_3	C_{3v}
A_1	A_1	A_1	A	A_{1g}	A_1	A_1
A_2	A_2	A_2	A	A_{2g}	A_2	A_2
B_1	A_1	A_2	B	E_{1g}	E_1	E_1
B_2	A_2	A_1	B	E_{2g}	E_2	E_2
E_1	E	E	E_1	A_{1u}	A_1	A_2
E_2	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	E_2	A_{2u}	A_2	A_1
E_3	E	E	E_3	E_{1u}	E_1	E_1
				E_{2u}	E_2	E_2

D_{6d}	D_6	C_{6v}	D_{2d}	T	D_2	C_3
A_1	A_1	A_1	A_1	A	A	A
A_2	A_2	A_2	A_2	E	$2A$	E
B_1	A_1	A_2	B_1	T	$B_1 + B_2 + B_3$	$A + E$
B_2	A_2	A_1	B_2			
E_1	E_1	E_1	E			
E_2	E_2	E_2	$B_1 + B_2$			
E_3	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	E			
E_4	E_2	E_2	$A_1 + A_2$			
E_5	E_1	E_1	E			

T_h	T	D_{2h}	S_6	T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4
A_g	A	A_g	A_g	A_1	A	A_1	A_1	A
E_g	E	$2A_g$	E_g	A_2	A	B_1	A_2	B
T_g	T	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$A_g + E_g$	E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$
A_u	A	A_u	A_u	T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$
E_u	E	$2A_u$	E_u	T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$
T_u	T	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$A_u + E_u$					

O	T	D_4	D_3	O_h	O	T_d	T_h	D_{4h}	D_{3d}
A_1	A	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}
A_2	A	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	A_{2g}
E	E	$A_1 + B_1$	E	E_g	E	E	E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	E_g
T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	T_{1g}	T_1	T_1	T_g	$A_{2g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$
T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	T_{2g}	T_2	T_2	T_g	$B_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$
				A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}
				A_{2u}	A_2	A_1	A_u	B_{1u}	A_{2u}
				E_u	E	E	E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	E_u
				T_{1u}	T_1	T_2	T_u	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
				T_{2u}	T_2	T_1	T_u	$B_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$

ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ*

Эти таблицы охватывают дискретные точечные группы вращений, содержащие ось вращения до 6-го порядка, кубические точечные группы, линейные и сферические непрерывные группы вращений, а также симметрические перестановочные группы вплоть до 7-го порядка. В таблицы характеров точечных групп включены также трансформационные свойства декартовых координат, вращений вокруг осей декартовой системы координат и квадратичных функций декартовых координат. Трансформационные свойства высших полиномов от декартовых координат можно определить путем перемножения соответствующих представлений.

Для точечных групп указана их мультипликативная структура, определяющая построение группы из ее наиболее общих генераторов. Это, в сочетании с тем фактом, что циклические группы, порядки которых не являются простыми числами, имеют циклические подгруппы, порядки которых являются целочисленными делителями порядка исходной группы, позволяет сразу же находить все подгруппы заданной группы. Например, D_{6h} имеет мультипликативную структуру $C_6 \wedge C'_2 \times C_s$. Каждая из групп C_6 , C_3 , C_2 , C'_2 и C_s , а также их произведения являются подгруппами группы D_{6h} .

Все таблицы построены следующим образом:

Группа = Мультипликативная структура			
Группа	Классы		
Представления	Характеры представлений	Декартовы координаты и вращения	Квадратичные члены

* Из книги: Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.

7.1. Циклические группы C_n

$$C_1 = C_1$$

C_1	E		
A	1	Все координаты и вращения	Все функции

$$C_2 = C_2$$

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

$$C_3 = C_3$$

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	{	1	ε	{	(x, y)
		1	ε^*		$(x^2 - y^2, xy)$
		1	ε^*		(R_x, R_y)
					(xz, yz)

$$C_4 = C_4$$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	{	1	i	-1	{	(x, y)
		1	-i	i		(R_x, R_y)
						(yz, xz)

$$C_5 = C_5$$

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$\varepsilon = \exp(2\pi i/5);$ $\omega = \exp(\pi i/5)$	
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	{	1	ε	$-\omega^*$	$-\omega$	{	(x, y)
		1	ε^*	$-\omega$	$-\omega^*$		(R_x, R_y)
E_2	{	1	$-\omega^*$	ε^*	ε	{	(yz, xz)
		1	$-\omega$	ε	ε^*		$(x^2 - y^2, xy)$

$$C_6 = C_6$$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6);$		
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
B	1	-1	1	-1	1	-1			
E_1	{	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	} (x, y) } (R_x, R_y)	(xz, yz)
		1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	{	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	}	$(x^2 - y^2, xy)$
		1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

Общие замечания относительно групп C_n . Элементы, неприводимые представления и характеры любой циклической точечной группы порядка n можно определить следующим образом:

Элементы: C_n^j , где j принимает целочисленные значения от 0 до $n-1$ (отметим, что $C_n^0 = E$).

Неприводимые представления:

а) В группах с нечетным n : A и E_k , где k принимает целочисленные значения от 1 до $(n-1)/2$.

б) В группах с четным n : A , B и E_k , где k принимает целочисленные значения от 1 до $n/2-1$.

Характеры:

а) A : все равны $+1$.

б) B : попеременно равны $+1$ и -1 .

в) E_k : $\begin{cases} \varepsilon^{kj} \\ \varepsilon^{-kj} \end{cases}$, где j принимает целочисленные значения от 0 до $n-1$; $\varepsilon = \exp(2\pi i/n)$. (Заметим, что $\varepsilon^0 = 1$.)

7.2. Группы S_n

$$S_2 = C_2$$

C_2	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	Все функции
A_u	1	-1	x, y, z	

$$S_4 = S_4$$

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	$\omega = \exp(\pi i/4)$			
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$		
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$		
E	{	1	i	-1	- i	{	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
		1	- i	-1	i			

$$S_6 = C_3 \times C_2 = C_{3i}$$

S_6	E	C_3	C_3^2	I	S_6^5	S_6	$s = \exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	1	s	s^*	1	s	s^*	$\left. \begin{matrix} (R_x, R_y) \end{matrix} \right\}$	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	s^*	s	1	s^*	s		
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	1	s	s^*	-1	- s	- s^*	$\left. \begin{matrix} (x, y) \end{matrix} \right\}$	(xz, yz)
	1	s^*	s	-1	- s^*	- s		

7.3. Группы C_{nh}

(Примечание. Группа C_s состоит из горизонтальной плоскости симметрии.)

$$C_{1h} = C_s$$

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

$$C_{2h} = C_2 \times C_s$$

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

$$C_{3h} = C_3 \times C_s$$

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_6	S_6^5	$s = \exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	1	s	s^*	1	s	s^*	$\left. \begin{matrix} (x, y) \end{matrix} \right\}$	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	s^*	s	1	s^*	s		
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	s	s^*	-1	- s	- s^*	$\left. \begin{matrix} (R_x, R_y) \end{matrix} \right\}$	(xz, yz)
	1	s^*	s	-1	- s^*	- s		

$$C_{4h} = C_4 \times C_2$$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^1	σ_h	S_4^3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	1	i	-1	- i	1	i	-1	- i	(R_x, R_y)	(yz, xz)
	1	- i	-1	i	1	- i	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	- i	-1	- i	1	i	(x, y)	
	1	- i	-1	i	-1	i	1	- i		

$$C_{5h} = C_5 \times C_s$$

											$z = \exp(2\pi i/5)$
C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^2	S_5^3	S_5^4	$\omega = \exp(\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
E'_1	1	z	$-z^*$	$-z$	z^*	1	z	$-z^*$	$-z$	z^*	(x, y)
	1	z^*	$-z$	$-z^*$	z	1	z^*	$-z$	$-z^*$	z	
E'_2	1	$-z^*$	z^*	z	$-z$	1	$-z^*$	z^*	z	$-z$	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	$-z$	z	z^*	$-z^*$	1	$-z$	z	z^*	$-z^*$	
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z
E''_1	1	z	$-z^*$	$-z$	z^*	-1	$-z$	ω^*	ω	$-z^*$	(R_x, R_y)
	1	z^*	$-z$	$-z^*$	z	-1	$-z^*$	ω	ω^*	$-z$	
E''_2	1	$-z^*$	z^*	z	$-z$	-1	ω^*	$-z^*$	$-z$	ω	(xz, yz)
	1	$-z$	z	z^*	$-z^*$	-1	ω	$-z$	$-z^*$	ω^*	

$$C_{6h} = C_6 \times C_s$$

													$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_6^1	S_6^5	σ_h	S_6^2	S_6^4	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_{1g}	1	ϵ	$-\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	ϵ^*	1	ϵ	$-\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	ϵ^*	(R_x, R_y)
	1	ϵ^*	$-\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	ϵ	1	ϵ^*	$-\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	ϵ	
E_{2g}	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
E_{1u}	1	ϵ	$-\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	ϵ^*	-1	$-\epsilon$	ϵ^*	1	ϵ	$-\epsilon^*$	(x, y)
	1	ϵ^*	$-\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	ϵ	-1	$-\epsilon^*$	ϵ	1	ϵ^*	$-\epsilon$	
E_{2u}	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	-1	ϵ^*	ϵ	-1	ϵ^*	ϵ	
	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	-1	ϵ	ϵ^*	-1	ϵ	ϵ^*	

7.4. Группы C_{nv}

(Примечание. Группа C_s состоит из вертикальной плоскости симметрии.)

$$C_{2v} = C_2 \wedge C_s = C_2 \times C_s$$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
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

$$C_{3v} = C_3 \wedge C_s$$

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

$$C_{4v} = C_4 \wedge C_s$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

$$C_{5v} = C_5 \wedge C_s$$

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xy, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$$C_{6v} = C_6 \wedge C_s$$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

7.5. Группы D_n

(Примечание. Ось симметрии в группе C_2 перпендикулярна оси симметрии в группе C_n .)

$$D_2 = C_2 \wedge C'_2 = C_2 \times C'_2$$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

$$D_3 = C_3 \wedge C_2$$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$$D_4 = C_4 \wedge C_2$$

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

$$D_5 = C_5 \wedge C_2$$

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$$D_6 = C_6 \wedge C_2$$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

7.6. Группы D_{nh}

(Примечание. Плоскость симметрии в группе C_s перпендикулярна главной оси симметрии в группе D_2 .)

$$D_{2h} = D_2 \times C_s$$

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		x

$$D_{3h} = D_3 \times C_s$$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	R_z (x, y)	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1		$(x^2 - y^2, xy)$
E'	2	-1	0	2	-1	0		
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	z (R_x, R_y)	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		

$$D_{4h} = D_4 \times C_s$$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$ xy (xz, yz)
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	z	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(x, y)	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

$$D_{5h} = D_5 \times C_s$$

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z (x, y)	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
E'_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E'_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		
A''_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z (R_x, R_y)	(xz, yz)
A''_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
E''_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0		
E''_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

$$D_{6h} = C_6 \times C_s$$

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

7.7. Группы D_{nd}

(Примечание. Плоскость симметрии в группе C_s является диагональной для группы D_2 , т. е. проходит точно посередине между парой осей второго порядка.)

$$D_{2d} = D_2 \wedge C_s = S_4 \wedge C_2$$

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

$$D_{3d} = D_3 \times C_i$$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z (R_x, R_y)	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1		$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
E_g	2	-1	0	2	-1	0		
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	z (x, y)	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	-2	1	0		

$$D_{4d} = D_4 \wedge C_s = S_8 \wedge C_2$$

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$$D_{5d} = D_5 \times C_i$$

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z (R_x, R_y)	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1		(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0		
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0		
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	z (x, y)	

$$D_{6d} = D_6 \wedge C_s = S_{12} \wedge C_2$$

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		$(x^2 - y^2, xy)$
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	(xz, yz)
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	

7.8. Кубические группы

(Примечание. Если оси симметрии групп C_2 направлены вдоль декартовых осей x , y и z , то ось симметрии группы C_3 направлена вдоль диагонали xuz .)

$$T = D_2 \wedge C_3$$

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1	$(x, y, z)(R_x, R_y, R_z)$	$x^2 + y^2 + z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T	1	ε^*	ε	1		
	3	0	0	-1		(xy, xz, yz)

$$T_d = D_2 \wedge C_{3v}$$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	
T_2	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)

$$T_h = T \times C_i$$

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6^5$	$4S_6$	$3\sigma_h$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$(x^2 + y^2 + z^2)$
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T_g	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
	3	0	0	-1	3	0	0	-1		(xy, xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	
E_u	1	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1		
T_u	1	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1		
	3	0	0	-1	-3	0	0	1		

$$O = D_2 \wedge D_3$$

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1	$(x, y, z)(R_x, R_y, R_z)$	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1		
T_2	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)

$$O_h = O \times C_i$$

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

7.9. Икосаэдрические группы

$$I = D_3 \cdot D_5^a$$

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$2 \cos 36^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	-1	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	
T_2	3	$-2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 36^\circ$	0	-1		
G	4	-1	-1	1	0		
H	5	0	0	-1	1		$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2,$ $xy, yz, zx)$

^a Такое произведение называется *внутренним*.

$$\mathbf{I}_h = \mathbf{I} \times \mathbf{C}_i$$

$\mathbf{I}_h$	E	$12C_3$	$12C_3^2$	$20C_3$	$15C_2$	I	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1g}	3	$2 \cos 36^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	-1	3	$-2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 36^\circ$	0	-1		
T_{2g}	3	$-2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 36^\circ$	0	-1	3	$2 \cos 36^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$
T_{1u}	3	$2 \cos 36^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	-1	-3	$2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 36^\circ$	0	1		
T_{2u}	3	$-2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 36^\circ$	0	-1	-3	$-2 \cos 36^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

7.10. Непрерывные группы двумерных вращений

Во всех группах содержится бесконечное число классов вида $2C(\phi)$, $2C(2\phi)$, ...

$$R(2) \equiv C_\infty = C_\infty$$

C_∞	E $2C(\phi)$			
Σ	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
Π	2	$2 \cos \phi$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
Δ	2	$2 \cos 2\phi$		$(x^2 - y^2, xy)$
Φ	2	$2 \cos 3\phi$		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
Γ_λ	2	$2 \cos \lambda\phi$		

$$C_{\infty v} = C_\infty \wedge C_s$$

$C_{\infty v}$	E $2C(\phi)$		$\infty \sigma_v$		
Σ^+	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
Σ^-	1	1	-1	R_z	
Π	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
Δ	2	$2 \cos 2\phi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Φ	2	$2 \cos 3\phi$	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
Γ_λ	2	$2 \cos \lambda\phi$	0		

$$D_\infty = C_\infty \wedge C_2$$

D_∞	E $2C(\phi)$		∞C_2		
Σ^+	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
Σ^-	1	1	-1	R_z	
Π	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
Δ	2	$2 \cos 2\phi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Φ	2	$2 \cos 3\phi$	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
Γ_λ	2	$2 \cos \lambda\phi$	0		

$$D_{\infty h} = D_{\infty} \times C_i$$

$D_{\infty h}$	E	$2C(\phi)$	∞C_2	i	$2S(-\phi)$	$\infty \sigma_v$		
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	R_z (R_x, R_y)	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1		
Π_g	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0		(xz, yz)
Δ_g	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
$\Gamma_{\lambda g}$	2	$2 \cos \lambda \phi$	0	2	$(-1)^\lambda 2 \cos \lambda \phi$	0		
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z (x, y)	
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1		
Π_u	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0		
Δ_u	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos \phi$	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
$\Gamma_{\lambda u}$	2	$2 \cos \lambda \phi$	0	-2	$-(-1)^\lambda 2 \cos \lambda \phi$	0		

7.11. Непрерывные группы трехмерных вращений

$$R(3) = R(3)$$

$R(3)$	E	$C(\phi, x, y, z)$		
$D^{(0)}$	1	1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
$D^{(1)}$	3	$1 + 2 \cos \phi$		
$D^{(2)}$	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$		Все независимые комбинации
$D^{(3)}$	7	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi + 2 \cos 3\phi$		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
$D^{(j)}$	$2j + 1$	$1 + \sum_{l=1}^j 2 \cos l\phi$		

$$O(3) = R_h(3) = R(3) \times C_i$$

O(3)	E	C(φ, x, y, z)	l	S(-φ, x, y, z)	σ			
D _g ⁽⁰⁾	1	1	1	1	1	(R _x , R _y , R _z)	x ² + y ² + z ² Все независи- мые комби- нации	
D _g ⁽¹⁾	3	1 + 2 cos φ	3	1 - 2 cos φ	-1			
D _g ⁽²⁾	5	1 + 2 cos φ + 2 cos 2φ	5	1 - 2 cos φ + 2 cos 2φ	1			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
D _g ^(j)	2j + 1	1 + ∑ _{l=1} ^j 2 cos lφ	2j + 1	1 + ∑ _{l=1} ^j (-1) ^l cos lφ	(-1) ^j			
D _u ⁽⁰⁾	1	1	-1	-1	-1	(x, y, z)		
D _u ⁽¹⁾	3	1 + 2 cos φ	-3	-1 + 2 cos φ	1			
D _u ⁽²⁾	5	1 + 2 cos φ + 2 cos 2φ	-5	-1 + 2 cos φ - 2 cos 2φ	-1			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
D _u ^(j)	2j + 1	1 + ∑ _{l=1} ^j 2 cos lφ	-(2j + 1)	-1 - ∑ _{l=1} ^j (-1) ^l 2 cos lφ	-(-1) ^j			
D _g ^(1/2)	2	2 cos 1/2φ	2	2 sin 1/2φ	0			
D _g ^(3/2)	4	2 cos 1/2φ + 2 cos 3/2φ	4	2 sin 1/2φ - 2 sin 3/2φ	0			
D _g ^(5/2)	6	2 cos 1/2φ + 2 cos 3/2φ + 2 cos 5/2φ	6	2 sin 1/2φ - 2 sin 3/2φ + 2 sin 5/2φ	0			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
D _g ^(j)	2j + 1	∑ _{l=1/2} ^j 2 cos lφ	2j + 1	∑ _{l=1/2} ^j (-1) ^{(l-1/2)}} 2 sin lφ	0			
D _u ^(1/2)	2	2 cos 1/2φ	-2	-2 sin 1/2φ	0			
D _u ^(3/2)	4	2 cos 1/2φ + 2 cos 3/2φ	-4	-2 sin 1/2φ + 2 sin 3/2φ	0			
D _u ^(5/2)	6	2 cos 1/2φ + 2 cos 3/2φ + 2 cos 5/2φ	-6	-2 sin 1/2φ + 2 sin 3/2φ - 2 sin 5/2φ	0			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
D _u ^(j)	2j + 1	∑ _{l=1/2} ^j 2 cos lφ	-(2j + 1)	∑ _{l=1/2} ^j (-1) ^{(l+1/2)}} 2 sin lφ	0			

7.12. Симметрические перестановочные группы

порядка 2

$S(2)$	(1^2)	(2)
$[2]$	1	1
$[1^2]$	1	-1

порядка 3

$S(3)$	(1^3)	$3(2, 1)$	$2(3)$
$[3]$	1	1	1
$[2, 1]$	2	0	-1
$[1^3]$	1	-1	1

порядка 4

$S(4)$	(1^4)	$6(2, 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3, 1)$	$6(4)$
$[4]$	1	1	1	1	1
$[3, 1]$	3	1	-1	0	-1
$[2^2]$	2	0	2	-1	0
$[2, 1^2]$	3	-1	-1	0	1
$[1^4]$	1	-1	1	1	-1

порядка 5

$S(5)$	(1^5)	$10(2, 1^3)$	$15(2^2, 1)$	$20(3, 1^2)$	$20(3, 2)$	$30(4, 1)$	$24(5)$
$[5]$	1	1	1	1	1	1	1
$[4, 1]$	4	2	0	1	-1	0	-1
$[3, 2]$	5	1	1	-1	1	-1	0
$[3, 1^2]$	6	0	-2	0	0	0	1
$[2^2, 1]$	5	-1	1	-1	-1	1	0
$[2, 1^3]$	4	-2	0	1	1	0	-1
$[1^5]$	1	-1	1	1	-1	-1	1

порядка 6

S(6)	(1 ⁶)	15(2, 1 ⁴)	45(2 ² , 1 ²)	40(3, 1 ³)	15(2 ³)	120(3, 2, 1)	40(3 ²)	90(4, 1 ²)	90(4, 2)	144(5, 1)	120(6)
[6]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[5, 1]	5	3	1	2	-1	0	-1	1	-1	0	-1
[4, 2]	9	3	1	0	3	0	0	-1	1	-1	0
[4, 1 ²]	10	2	-2	1	-2	-1	1	0	0	0	1
[3 ²]	5	1	1	-1	-3	1	2	-1	-1	0	0
[3, 2, 1]	16	0	0	-2	0	0	-2	0	0	1	0
[2 ³]	5	-1	1	-1	3	-1	2	1	-1	0	0
[3, 1 ³]	10	-2	-2	1	2	1	1	0	0	0	-1
[2 ² , 1 ²]	9	-3	1	0	-3	0	0	1	1	-1	0
[2, 1 ⁴]	5	-3	1	2	1	0	-1	-1	-1	0	1
[1 ⁶]	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

порядка 7

S(7)	(1 ⁷)	21(2, 1 ⁵)	105(2 ² , 1 ³)	70(3, 1 ⁴)	105(2 ³ , 1)	420(3, 2, 1 ²)	210(3, 2 ²)	210(4, 1 ³)	280(3 ² , 1)	630(4, 2, 1)	420(4, 3)	504(5, 1 ²)	504(5, 2)	840(6, 1)	720(7)
[7]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[6, 1]	6	4	2	3	0	1	-1	2	0	0	-1	1	-1	0	-1
[5, 2]	14	6	2	2	2	0	2	0	-1	0	0	-1	1	-1	0
[5, 1 ²]	15	5	-1	3	-3	-1	-1	1	0	-1	1	0	0	0	1
[4, 3]	14	4	2	-1	0	1	-1	-2	2	0	1	-1	-1	0	0
[4, 2, 1]	35	5	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	0	0	1	0
[3 ² , 1]	21	1	1	-3	-3	1	1	-1	0	-1	-1	1	1	0	0
[4, 1 ³]	20	0	-4	2	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	-1
[3, 2 ²]	21	-1	1	-3	3	-1	1	1	0	-1	1	1	-1	0	0
[3, 2, 1 ²]	35	-5	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	0	0	-1	0
[2 ³ , 1]	14	-4	2	-1	0	-1	-1	2	2	0	-1	-1	1	0	0
[3, 1 ⁴]	15	-5	-1	3	3	1	-1	-1	0	-1	-1	0	0	0	1
[2 ² , 1 ³]	14	-6	2	2	-2	0	2	0	-1	0	0	-1	-1	1	0
[2, 1 ⁵]	6	-4	2	3	0	-1	-1	-2	0	0	1	1	1	0	-1
[1 ⁷]	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1

КРАТКИЙ СЛОВАРЬ УПОТРЕБЛЯЕМЫХ
ТЕРМИНОВ*

Базисные векторы. Набор векторов, из которых можно построить любой другой вектор в том же векторном пространстве.

Базисные функции. Набор функций, из которых можно сконструировать любую другую функцию в том же функциональном пространстве.

Бозоны. Частицы, для системы которых полная волновая функция должна быть симметричной относительно перестановки двух эквивалентных частиц. Бозоны характеризуются целочисленными значениями собственного углового момента (спина).

Вектор. Система величин a_i , характеризующихся одним индексом и обычно располагаемых в строку или в столбец. Тензор первого ранга.

Внешнее произведение. Произведение двух векторов, матриц или тензоров, ранг которого выше, чем ранги сомножителей. Например, для двух векторов (тензоров первого ранга) оно представляет собой произведение вектор-столбца и вектор-строки, результатом которого является матрица (тензор второго ранга).

Возбужденное состояние. Состояние системы с энергией выше основного (нижнего энергетического) состояния.

Вырожденные состояния. Независимые состояния, имеющие одинаковое значение свойства, определяющего состояние (например, энергии). Число таких состояний определяет степень вырождения.

Генераторы группы. Простейший набор операций, возведением в степень и перемножением которых может быть генерирована вся группа. Такой набор не обязательно должен быть единственным.

Группа. Набор элементов, для которых задан определенный закон комбинации (называемой умножением) и выполняются следующие требования: а) умножение является ассоциативным, б) группа содержит тождественный элемент, в) для каждого элемента в группе содержится обратный ему, г) все произведения и степени каждого элемента содержатся среди элементов группы.

* Из книги: Фларри Р. Группы симметрии: Теория и химические приложения. Пер. с англ. — М: Мир, 1983.

Дельта-функция Кронекера. Функция δ_{ij} , равная нулю при несовпадении индексов или единице при их совпадении.

Детерминант. Величина, представленная двумерным квадратным множеством элементов (условно заключенных между вертикальными линиями), которая выражается через эти элементы определенным правилом развертки.

Диаграммы Юнга. Диаграммы, выражающие внутреннюю структуру неприводимых представлений симметрической группы в виде построений из блоков.

Конфигурация. Конкретная орбитальная заселенность атома или молекулы. (Не путать с состоянием!)

Матрица. Множество величин a_{ij} , нумеруемых двумя индексами, которые обычно располагают в виде двумерной таблицы, где индекс i нумерует строки, а индекс j — столбцы. Тензор второго ранга.

Матричное представление группы. Набор матриц, которые преобразуются друг через друга точно так же, как операции группы (т. е. согласно такому же закону умножения).

Неприводимое представление. Неразложимое на более простые матричное представление группы.

Несобственная ось вращения. Ось, несобственное вращение вокруг которой может переводить систему в конфигурацию, неотличимую от исходной. Несобственное вращение можно представить либо как комбинацию вращения с отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения, либо как комбинацию вращения с инверсией.

Нормированные векторы. Векторы (например, $\mathbf{a}$), для которых скалярное произведение $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}$ равно единице.

Нормированные функции. Функции (например, a), для которых интеграл по всему пространству их определения равен единице,

$$\int a^* a dv = 1.$$

Ожидаемое значение. Квантовомеханическое среднее значение какого-либо свойства в некотором состоянии. Этот термин обычно используется применительно к свойству, которое не определяет состояние.

Операция симметрии. Операция, переводящая систему в ориентацию или конфигурацию, неотличимую от исходной.

Ортонормальность. Свойство, сочетающее ортогональность и нормированность.

Ортогональные векторы. Векторы (например, $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$), для которых скалярное произведение $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ равно нулю.

Ортогональные функции. Функции (например, a и b), для которых интеграл $\int a^* b dv$ равен нулю.

Основное состояние. Состояние системы с самой низкой энергией (наиболее устойчивое).

Отображение. Соответствие между членами одного набора величин и членами другого набора.

Переходный диполь. Ожидаемое значение дипольного оператора между двумя различными состояниями системы. От переходного диполя зависит прямое поглощение или испускание электромагнитного излучения системой.

Плоскость симметрии. Плоскость, отражение в которой может переводить систему в конфигурацию, неотличимую от исходной.

Подгруппа. Часть набора операций группы, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к группе.

Представление группы. Набор величин, подчиняющихся таким же правилам умножения, как операции группы.

Проекционный оператор. Оператор, действие которого на функцию, вектор и т. п. приводит к выделению из них вполне определенной компоненты.

Прямая сумма. Сумма двух векторов, матриц или тензоров, размерность которой больше, чем у каждого из слагаемых. В прямой сумме слагаемые не имеют в базисах общих компонент. Новая размерность результата равна сумме размерностей слагаемых.

Прямое произведение. См. *внешнее произведение*.

Ранг. Число индексов, необходимое для определения элемента тензора.

Секулярное уравнение. Уравнение на собственные значения в детерминантной форме.

Симметрическая (перестановочная) группа (степени n). Совокупность всех $n!$ перестановок в системе из n объектов.

Скалярное произведение (векторов). Произведение вектор-строки и вектор-столбца, результатом которого является скаляр. То же самое, что внутреннее произведение.

Собственная ось вращения. Ось, простое вращение вокруг которой может переводить систему в конфигурацию, неотличимую от исходной.

Собственная функция. Функция, которая удовлетворяет уравнению на собственные значения (см. ниже).

Собственный вектор. Вектор, который удовлетворяет уравнению на собственные значения.

Состояние. Состояние системы, достигаемое при устранении всех неопределенностей в свойствах (энергии, углового момента и т. д.), характеризующих систему.

Состояние, разрешенное принципом Паули. Состояние системы, в котором правильно учтены ограничения, связанные с перестановкой частиц. Обычно под этим понимается антисимметризованная функция системы частиц со спином $1/2$.

Таблица характеров. Таблица, указывающая характеры различных операций какой-либо группы в ее различных неприводимых представлениях.

Тензор. Индексированное упорядоченное множество величин $a_{ijk} \dots$. Число индексов, необходимое для определения тензора, называется его *рангом*.

Тензорное произведение. См. *внешнее произведение*.

Терм. Выражение, полностью определяющее состояние углового момента атома или молекулы.

Тождественное преобразование. Элемент группы, действие которого оставляет систему неизменной.

Точечная группа. Группа, описывающая симметрию физического объекта.

Точка инверсии. Точка, инверсия относительно которой может переводить систему в конфигурацию, неотличимую от исходной.

Уравнение на собственные значения. Уравнение, в котором результатом действия оператора $\hat{O}$ на функцию или вектор f является умножение той же функции или вектора на постоянную (собственное значение) A , т. е. уравнение вида $\hat{O}f = Af$.

Фермионы. Частицы, для системы которых полная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки двух эквивалентных частиц. Фермионы характеризуются полуцелыми значениями собственного углового момента (спина).

Характер. След матричного представления для какой-либо операции группы.

Элемент группы. Любой член набора, образующего группу. Операция группы.

Элемент симметрии. Геометрическое место точек (точка, прямая, плоскость), относительно которого выполняется операция симметрии.

Эрмитова матрица. Матрица, совпадающая со своей сопряженно-транспонированной, т. е. матрица, для элементов которой выполняется условие $M_{ij} = M_{ji}^*$.

Эрмитов оператор. Оператор, например $\hat{L}$, для которого выполняется условие $\langle u | \hat{L} | v \rangle = \langle \hat{L} u | v \rangle$, где u и v — две произвольные квадратично-интегрируемые функции (функции, для которых интеграл $\langle u | u \rangle$ имеет конечное значение).

- Абсолютный нуль температуры 83
Адиабатическое приближение 411
Азот
 атом, состояния 145
 молекула, электронная конфигурация 229
Акролеин, электронное строение 248—249
Аксиальные группы, генераторы 270
Актиноиды 132
Алгебраическое дополнение 406
Альтернантные углеводороды 252
Аммиак
 группа симметрии 267
 реакция с HCl, расчет 413
Ангармоничность колебаний 85
Аномальные состояния атома 174
Аномальный эффект Зеемана 186
Антароповерхностная изомеризация 396
Антароповерхностное циклоприсоединение 393
Антисимметризованный квадрат представления 141
Антисимметричная волновая функция 135
Антисимметричная ЛКАО 266
Антисимметричное представление 163
Аргон, электронная конфигурация 132
Ароматические системы 367
Асимметричный волчок 66
 параметр асимметрии 69
Ассоциативность 57
Атом
 аномальные состояния 174
 в магнитном поле 184—186
 водорода, теория Бора 14—19
 квантовомеханическая теория 90—100
 в электрическом поле 179—183
 гелия 105—111, 115—118
 многоэлектронный 129—165
 одноэлектронный 90—99
 планетарная модель 14
 спектры электронные 168—191
Атомная единица энергии 18
Атомные орбитали
 водородоподобные 92—97
 последовательность 131
Атомный остов 240

Базис 404
 векторов 78
 гауссовых функций 236
Базисные векторы 403, 459
Базисные функции 459
Базисный набор 404
Базис спин-произведений 356
Бальмера серия 14
Бензол
 изомеризация в призмах 393—396
 локальная и перестановочная симметрия 284—289
 молекулярные орбитали 289
 тонкая структура спектра 349
 электронные переходы 292—293
Бериллий
 атом 174
 молекула 229
Блок-диагональная матрица 406
Бозоны 139, 459
 колебательные функции 327
Бор, молекула 229
Бутадиен
 анион-радикал, спектр ЭПР 375—377
 волновые функции 265—266
 интенсивность спектральных переходов 259—260
 локальная и перестановочная симметрия 282
 симметризованные функции 276—280
 π -электронное строение 241—248
 электронный спектр 34
 транс-Бутадиен, группа симметрии 267
 цис-Бутадиен, превращение в циклобутен 384—385, 391

Валентно-силовое поле 332
Валентные колебания 87
Вариационный метод 105—111, 118—119
Вариационный принцип 103—105
Вектор 403
Вектор-потенциал электромагнитного поля 122
Вероятность перехода 177
Вертикальная плоскость симметрии 268
Внешнее произведение 405, 459
Внутреннее произведение 405, 407
Вода
 группа симметрии 272
 колебания 334, 337—340
Водород
 атом 14—19, 90—100
 молекула 211—221, 229, 411
 спектр ЯМР 362
 ядерные энергетические уровни 361
 молекулярный ион 193—209
Водородоподобные волновые функции
 радиальная часть 96—97
 угловая часть 92—93
Возбужденные состояния 459
Возмущение 111
Волиовая механика 19—24
Волновая функция 21
 Джеимса — Кулиджа для H_2 220
 физическая интерпретация 32
Волиовое число 13
Волновые функции
 в действительной форме 98—99
 в форме ЛКАО 251—254
 детерминантные 150
 симметрия 266
Вращательная постоянная 55
Вращательная тонкая структура 348
Вращательное правило отбора 54
Вырождение 58
Вырожденные состояния 459
Вытянутый волчок 66

Гамильтониан 22
 магнитный 354
 приближенный 103
 симметрия 264—266
Гармонический осциллятор 77
Гейзенберговское описание 17—18, 77—84
Гексадиен
 превращение в циклогексадиен 391
 электронный спектр 34
Гелий
 атом 105—111, 115—118
 молекула 229
Генераторы групп 269—271, 459
Гипотеза де Бройля 20

- Гиромангнитное отношение 354
 Главное квантовое число 95
 Горизонтальная плоскость симметрии 267
 Группа 57
 локальной симметрии 281
 перестановочной симметрии 281
 симметрическая 136
- Дативная связь 313
 Движение свободной частицы 28
 Движение частицы в потенциальной яме
 двумерной 33
 одномерной 29—33
 трехмерной 33
 Двухзначные представления 60
 Двухатомное дифференциальное перекры-
 вание 237
 Двухатомные молекулы
 гомоядерные, электронное строение
 222—232
 колебания 84—86
 символы термов 230—232
 электронные конфигурации 228—230
 Двухэкспонентный базис 412
 Дельта-функция Кroneкера 103, 460
 Детерминант 406, 460
 Деформационные колебания 87
 Диагонализация матрицы 250
 Диаграммы Юнга 137, 460
 Диамагнитные комплексы 314
 Динамика химических реакций 414
 Диоксид азота 418
 Дираковские обозначения 112
 Дисротаторное движение 391
 Дифференциальное перекрывание 237
 Донорно-акцепторная ковалентная связь
 313
 Дырочный формализм 148
- Единицы энергии 105
 Единичная матрица 408
 Единичный элемент группы 58
- Жесткий ротатор 39
 шредингеровское описание 40—52
- Закон Вина 11
 Рэлея — Джинса 12
 Стефана — Больцмана 11
 Замкнутая оболочка 134
 Запрет Лапорта 321
 Запрещенная по симметрии реакция 383—
 384
 Зеркальное отражение в плоскости 266
 Зонная теория 378
- Иерархия генераторов групп 271
 Излучение абсолютно черного тела 10—14
 Икосаэдрические группы, генераторы 270
 Инверсия 60, 266
 Инверсная заселенность 187
 Интеграл перекрывания 203
 Интенсивности спектральных переходов
 258—260
 Интермедиаты 381
- Квадрупольный момент 86
 Квантование энергии 13
 Квантовое число
 главное 95
 магнитное 92
 орбитального углового момента 92
 собственного (спинового) углового мо-
 мента 130
 Кислород, молекула 229
 Классы
 операций симметрии 161
 элементов группы 137
 Колебания
 валентные 87
 воды 334, 337—340
 двухатомных молекул 86—88
 деформационные 87
 метана 336—337, 340—346
 многоатомных молекул 86—88
 Колебательно-вращательное взаимодействие 347—349
 Колебательное секулярное уравнение 329—
 332
 Колебательные волновые функции 328
 Колебательные спектры
 двухатомных молекул 84—86
 многоатомных молекул 86—88
 Колебательный гамильтониан 327—328
 Комбинационные полосы 346
 Коммутатор 18
 Комплексно-сопряженная матрица 409
 Комплексы переходных металлов
 символы термов 323—324
 спаривание электронов 322
 спектральные и магнитные свойства 323
 структура 314
 Конротаторное движение 390
 Константы сверхтонкой структуры 361, 374
 Контактное взаимодействие 374
 Контравариантное преобразование 274
 Конфигурационное взаимодействие 217—220
 Конфигурация электронная
 многоэлектронного атома 131, 460
 Координаты симметрии 334
 Координационная (ковалентная) связь 313
 Координационное число 313
 Корреляционная ошибка 110
 Корреляционная энергия 110, 219, 234
 Корреляционные диаграммы
 групп $C_s - C_2 - C_{2h}$ 283
 $C_{2v} - C_6 - D_{6h}$ 285
 $C_s - C_2 - C_{2v}$ 294
 $C_{2v} - C_3 - D_{3h}$ 298
 $C_{2v} - C_4 - D_{4h}$ 303
 $C_s - D_4 - D_{4h}$ 304
 $C_{3v} - D_2 - T_d$ 336
 Корреляционные таблицы 436—440
 Коэффициенты Эйнштейна 121—122
 Кубические группы, генераторы 270
 Кулоновский интеграл 154
 Кулоновский оператор 156
- Лазеры 186—191
 гелий-неоновый 189—191
 на рубине 189
 принцип действия 186—188
 Лапраниды 132
 Ларморова частота 357
 Лиганды 313
 Линейные молекулы, микроволновые спек-
 тры 54—57

- Литий
 атом 170
 молекула 229
 Локальная симметрия 226
 Льюисовы кислоты 313
- Магнетон 353
 Магнитная восприимчивость 377—378
 Магнитное квантовое число 92
 Магнитный гамилтониан 354
 Магнитный момент 351
 Матрица 403, 460
 плотности
 с вырожденными орбиталями 309—311
 силовых постоянных 330
 Матричная механика 18—19
 Матричное представление группы 57, 460
 Метан
 группа симметрии 272—273
 колебания 336—337, 340—346, 348
 локальная и перестановочная симметрия 284
 Метанол 415
 Метилкарбен, перегруппировка в этилен 414
 Метод валентных связей 215—217
Гайтлера — Лондона 215
молекулярных орбиталей 212—214
самосогласованного поля (ССП) (130) 152
Хартри — Фока 130
Хюккеля 239—241
 Метоксиды 415
 Микроволновые спектры
 линейных молекул 54—57
 нелинейных молекул 66—70
фтороводорода 56
Многоатомные молекулы 234—260
 колебания 86—88
 Многоконфигурационный метод СП 119, 236
 диоксид азота 418
- Незамкнутая оболочка 134
 Неистинные колебания 329
 Нелинейные молекулы, вращение 66—70
 Неон
 атом 189—190
 молекула 229
 Неприводимое представление 57, 460
 Несвязывающая молекулярная орбиталь 227
 Несобственная ось вращения 460
 Несобственное вращение 60, 264
 Неэмпирические расчеты молекул 234—236
 Нормальные колебания 326
 Нормальные координаты 326
 Нормальный эффект Зеемана 186
 Нормированные векторы 460
 Нормированные функции 460
 Нулевая матрица 80
 Обертон 346
 Обменный интеграл 154
 Обменный оператор 156
 Обобщенное валентно-силовое поле 333
 Обозначения Дирака 358
 Обратная матрица 408
 Обратная операция симметрии 161
- Ожидаемое значение 24, 60
 гамилтониана 104
 Октатетраедр, превращение в циклоокта-триен 391
 Октаэдрические комплексы
 расщепление d-уровней 318
 спаривание электронов 322
 структура 314
 термы 324
 Операторы Гамильтона 22
Лапласа 41
 повышения и понижения 357
Фока 156
 Операции симметрии 266, 460
 Операция вращения 60
 Орбитали 98
 гауссова типа 257
 слейтеровского типа 257
 Орбитальная заселенность 131
 Орбитальное квантовое число 92
Орбитальные энергии 157
 Ортоводород 361
 Ортогональные векторы 460
 Ортогональные функции 33, 460
 Ортонормальность 460
 Ортонормированный базисный набор 103
 Основное состояние 461
 Отображение 461
 Отражение в плоскости 60
 Отрицательная абсолютная температура 187
- Параводород 361
 Парамагнитные комплексы 314
Паули серия 14
 Перегруппировки
Коупа 415
 метилкарбена в этилен 414
 Перестановочная симметрия 133
 Переходные элементы 132
 — соединения 313—325
 Переходный диполь 64, 124, 177, 461
 Периодическая таблица элементов 132
 Плоскоквадратные комплексы 314
 Плоскость симметрии 461
 Плотность заряда 252
 Подгруппа 461
 Полиены линейные, спектры 35
 Полная волновая функция 135
 Полиосимметричное неприводимое представление 60, 163
 Полуэмпирические методы 238
 Поляризуемость молекулы 86
 Порфин, дианион 301—309
 Порядок связи 253
 Постоянная Планка 13
Ридберга 14
 экранирования 355
 Постоянные движения 19
 Постулаты квантовой механики 24—25
 Потенциалы ионизации атома 157
 Потенциальная яма
 двумерная 33
 одномерная 29—33
 трехмерная 33
 Правила Вудворда — Хоффмана 382
 Правила отбора в спектроскопии 64—66
 для атома в магнитном поле 186
 для атома в электрическом поле 184
 для свободного атома 176—179
 Правила отбора для реакций 389—390
 Правила Сундз 147, 152
Клебша — Жордана 59

- Предел изолированных атомов 196
 объединенного атома 196
 сильного поля 320
 слабого поля 320—321
 Представление группы 461
 Приближение
 Борна — Оппенгеймера 194, 411
 ЛКАО 202
 независимых частиц 106
 центрального поля 129
 Приближенный гамильтониан 103
 Приведение представления 435—436
 Приведенная масса 57
 Приводимое представление 63
 Приводимые произведения представлений 164
 Призман, изомеризация в бензол 393—396
 Принцип запрета 130
 неопределенности Гейзенберга 19
 Паули 138
 Присоединенный полином
 Лагерра 95
 Лежандра 50
 Проекционный оператор 275, 461
 Пространственные группы 267
 Протактиний, атом 147
 Прямая сумма 404, 406, 461
 Прямое произведение 405, 461
 Псевдовектор 180
- Разложение представлений 63
 Разрешенная по симметрии реакция 383, 384
 Разрыхляющая молекулярная орбиталь 201, 223
 Ранг тензора 403, 461
 Расщепление d -уровней в кристаллическом поле 316—320
 Реакции Дильса — Альдера 393
 циклоприсоединения 392
 Регулярное представление 286
 Ртуть, атом 175
- Самосопряженное представление 137
 Сверхтонкая структура, спектр ЭПР 361, 374
 Связанные состояния 29
 Связывающая молекулярная орбиталь 201, 223
 Секулярное уравнение 461
 Силовая постоянная 78, 329
 Силовые поля 332—334
 валентное 332
 обобщенное валентное 333
 Символы термов
 атомов 143
 двухатомных молекул 230—232
 комплексов переходных металлов 323—324
 Симметризованные функции 275—280
 Симметризованный квадрат представления 141
 Симметрические группы 136, 159—165, 461
 Симметричные ЛКАО 266
 Симметричный волчок 66
 Симметрия молекулярных колебаний 334—336
 положения 226
 Синглетное состояние 134
 Скаляр 403
 Скалярная величина 405
- Скалярное произведение 405, 461
 След матрицы 57
 Собственная ось вращения 266, 461
 Собственная функция 22, 24, 461
 Собственное значение 22—24
 Собственный вектор 24, 461
 Согласованная реакция 386
 Соотношение де Бройля 20
 Мак-Коннела 375
 неопределенности 28
 Сопряжено-транспонированная матрица 409
 Сопряженные операции симметрии 161
 Сопряженные представления 137
 Состояния 461
 аномальные 174
 разрешенные принципом Паули 139
 Спектральные интенсивности 119
 Спектральные переходы, вероятность 121
 Спектроскопия комбинационного рассеяния 86
 Спектр собственных значений 103
 Спектры сопряженных систем 34—36
 Спектр ЯМР
 двухпротонной системы 364
 первого порядка 362
 пятипротонной системы 365
 типа AX 364
 2-хлорацетонитрила 366—370
 этиленитрата 365
 Специальная унитарная группа 355
 Спиновая плотность 375
 Спиновое квантовое число 130
 Спинный гамильтониан 355
 Сплюснутый волчок 66
 Сумма векторов 404
 Супраповерхностная изомеризация 396
 Супраповерхностное циклоприсоединение 393
 Сферические гармоники 51
 Сферический волчок 66
 Схемы связи (взаимодействия) угловых моментов 143
 Схема $f-f$ -связи 144, 179
 $L-S$ -связи (Рассела — Саундерса) 144, 179
 парной связи 190
- Таблицы характеров 441—458, 462
 Тензор 403, 462
 второго ранга 405
 Тензорное произведение 462
 Теорема
 взаимности, Фробениуса 282
 вириала 15
 Купманса 158
 ортogonalности, Вигнера 273
 Теория
 Бора 14—18
 возмущений, зависящих от времени 119—127
 возмущений, не зависящих от времени 111—115, 118—119
 кристаллического поля 315
 поля лигандов 315
 свободных электронов 34—36
 Терм 462
 устойчивость 147—150
 Термически активируемые реакции 390
 Тетраэдрические комплексы переходных металлов
 расщепление d -уровней 318
 спаривание электронов 322
 структура 314

- Типические элементы периодической системы 132
 Тождественное преобразование 58, 266, 462
 Тонкая структура
 колебательного спектра 348
 электронного спектра 349
 Точечные группы 60, 267, 462
 Точка инверсии 462
 Транспонированная матрица 408
 Трехмерная группа вращений 57—64
 симм-Триазин
 вырождение уровней 309—311
 молекулярные орбитали 297—301
 Триплетное состояние 134
 Туннельное прохождение 36
- Углерод
 атом 173
 молекула 229
 Угловой момент 39, 53
 Унимодулярная матрица 409
 Унитарная матрица 409
 Унитарное преобразование 250, 409
 Уравнение на собственные значения 22, 462
 Шредингера 22—23
 Условие квантования Бора 20
 нормировки 32
- g -Фактор Данде 353
 анизотропия 361
 Фермионы 135, 139, 462
 Ферромагнетизм 378
 Фотоны 19
 Фотохимические реакции 391
 Фтор
 молекула 229
 Фтороводород, микроволновый спектр 56
 Функция радиального распределения 96
 электронной плотности 96
- Характер 57, 462
 Хартри, единица энергии 18, 105
 Хартри-Фоковский предел 234—
 2-Хлорацетонитрил, спектр ЯМР 366—370
 Хлорид аммония 413
 Хлороводород 413
- Циклические группы 270
 Циклобутен 384—385, 391
 Циклогексадиен 391
 Циклооктатриен 391
 Циклопропенон 293—297
- Чисто спиновый магнетизм 378
- Шпур матрицы 57
 Шредингеровское описание 17—18
- Щелочные металлы, спектры 171
- Эволюция состояний 80
 Эксперимент Дэвиссона — Джермера 20
 Электромагнитные волны 9
 π -Электронная система 35
 Электронно-колебательно-вращательное
 взаимодействие 347—349
 Электронно-колебательное взаимодействие
 346—349
 Электронные конфигурации
 атомы 133
 двухатомные молекулы 228—230
 Электронные спектры 34—36
 бериллий 174
 литий 169
 ртуть 176
 углерод 173
 Электроциклические реакции 390—391
 Элемент группы 59, 462
 Элементы симметрии 266, 462
 Энергетические состояния, вырождение 50
 Энергетические уровни
 атомы 16, 169—175
 двухатомные гомоядерные молекулы 227
 сопряженные системы 34
 Энергия активации реакции 235
 нулевых колебаний 83
 спаривания электронов 322
 Эрмита матрица 409, 462
Эрмитов оператор 462
 Этап, группа симметрии 268—269
 Этилен 414
 электронные спектры 34
 Этилитрат, спектр ЯМР 365
 Эффект Зеемана 179, 184—186
 Штарка 179—183
 Эффективный гамильтониан 238

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Глава 1. Введение в квантовую теорию	9
1.1. Электромагнитное излучение	9
1.2. Излучение абсолютно черного тела	10
1.3. Теория Бора	14
1.4. Матричная механика Гейзенберга	18
1.5. Гипотеза де Бройля и волновая механика Шредингера	19
1.6. Постулаты квантовой механики	24
Литература	25
Задачи	25
Глава 2. Постоянные потенциалы и потенциальные ямы	27
2.1. Введение	27
2.2. Задача о свободно движущейся частице	28
2.3. Частица в одномерной потенциальной яме (шредингеровское описание)	29
2.4. Теория свободных электронов и спектры сопряженных систем	34
Литература	36
Задачи	37
Глава 3. Вращение и угловой момент	39
3.1. Введение	39
3.2. Жесткий ротатор (шредингеровское описание)	40
3.3. Угловой момент	53
3.4. Микроволновые спектры линейных молекул	54
3.5. Трехмерная группа вращений	57
3.6. Правила отбора	64
3.7. Вращательные свойства нелинейных молекул	66
3.А. Приложение. Матричные представления и характеры группы $R(3)$	70
Литература	75
Задачи	75
Глава 4. Колебания	77
4.1. Гармонический осциллятор (гейзенберговское описание)	77
4.2. Колебательные спектры двухатомных молекул	84
4.3. Колебания многоатомных молекул	86
Литература	88
Задачи	88
Глава 5. Атом водорода	90
5.1. Введение	90
5.2. Разделение переменных	90

5.3. Уравнения в переменных θ и ϕ ; сферические гармоники	92
5.4. Уравнение, зависящее от переменной r ; энергия	93
5.5. Полная волновая функция	98
Литература	101
Задачи	101
Глава 6. Приближенные методы в квантовой химии	102
6.1. Введение	102
6.2. Вариационный принцип	103
6.3. Применение вариационного метода к атому гелия	105
6.4. Теория возмущений	111
6.5. Рассмотрение атома гелия в рамках теории возмущений первого порядка	115
6.6. Сопоставление вариационного метода с методом возмущений	118
6.7. Теория зависящих от времени возмущений и спектральные интенсивности	119
Литература	127
Задачи	127
Глава 7. Электронное строение многоэлектронных атомов	129
7.1. Приближение центрального поля	129
7.2. Принцип Паули и правило заполнения	130
7.3. Группы симметрии многочастичных систем	133
7.4. Симметрическая группа	136
7.5. Состояния, разрешенные принципом Паули	138
7.6. Символы термов	143
7.7. Применение схемы связи Рассела — Саундерса к атомам азота и протактиния	145
7.8. Относительная устойчивость термов	147
7.9. Детерминантные волновые функции	150
7.10. Метод самосогласованного поля (ССП) Хартри — Фока	151
7.A. Приложение: свойства симметрических групп	159
Литература	165
Задачи	166
Глава 8. Электронные спектры многоэлектронных атомов	168
8.1. Введение	168
8.2. Примеры	169
8.3. Правила отбора в отсутствие внешних полей	176
8.4. Эффекты Штарка и Зеемана	179
8.5. Лазеры	186
Литература	191
Задачи	191
Глава 9. Молекулярный ион водорода	193
9.1. Введение	193
9.2. Пределы объединенного атома и изолированных атомов	196
9.3. Приближение ЛКАО	202
Литература	209
Задачи	209

Глава 10. Молекула водорода	211
10.1. Введение	211
10.2. Метод молекулярных орбиталей	212
10.3. Метод валентных связей	215
10.4. Конфигурационное взаимодействие	217
10.5. «Точный» расчет	220
Литература	221
<u>Задачи</u>	221
Глава 11. Качественное рассмотрение гомоядерных двухатомных молекул	222
11.1. Введение	222
11.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали	222
11.3. Электронные конфигурации	228
11.4. Символы молекулярных термов	230
Литература	232
Задачи	233
Глава 12. Электронное строение многоатомных молекул	234
12.1. Неэмпирические расчеты	234
12.2. Методы, включающие дополнительные приближения	236
12.3. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля	239
12.4. Бутадиен и акролеин	241
12.5. Коэффициенты ЛКАО в векторной и матричной формах	249
12.6. Интерпретация волновых функций в форме ЛКАО	251
12.7. Матрица плотности первого порядка	254
12.8. Хартри-фоковские расчеты молекул	255
12.9. Интенсивности электронных спектральных переходов молекул	258
Литература	260
Задачи	260
Глава 13. Точечные группы симметрии	264
13.1. Симметрия гамильтониана	264
13.2. Элементы симметрии и операции симметрии	266
13.3. Генераторы и классификация, соответствующая точечным группам	269
13.4. Большая теорема ортогональности Вигнера	273
13.5. Проекционные операторы	273
13.6. Симметризованные линейные комбинации базисных функций	275
13.7. Локальная симметрия, перестановочная симметрия и корреляционные диаграммы	280
Литература	286
Задачи	286
Глава 14. Дополнительные примеры из теории Хюккеля	289
14.1. Бензол	289
14.2. Циклопропен	293
14.3. Триазин	297
14.4. Порфин	301

14.5. Матрицы плотности, включающие вырожденные орбитали	309
Литература	311
Задачи	312
Глава 15. Соединения переходных металлов	313
15.1. Общие замечания	313
15.2. Теория кристаллического поля, теория поля лигандов и теория молекулярных орбиталей	315
15.3. Расщепление в кристаллическом поле	316
15.4. Магнитные и оптические свойства комплексов в одноэлектронном приближении	320
15.5. Символы термов	323
Литература	325
Задачи	325
Глава 16. Молекулярные колебания	326
16.1. Нормальные колебания и нормальные координаты	326
16.2. Базисные функции и гамильтониан	327
16.3. Секулярное уравнение	329
16.4. Силовые поля	332
16.5. Учет симметрии	334
16.6. Вода	337
16.7. Метан	340
16.8. Общие замечания	345
16.9. Обертоны и комбинационные полосы	346
16.10. Электроин-колебательное, колебательно-вращательное и электроин-колебательно-вращательное взаимодействия	347
Литература	349
Задачи	350
Глава 17. Магнитные явления	351
17.1. Введение	351
17.2. Магнитный гамильтониан	352
17.3. Секулярное уравнение для спинового гамильтониана	355
17.4. Ядерный магнитный резонанс	361
17.5. Спектры ЭПР	370
17.6. Магнитные восприимчивости	377
Литература	378
Задачи	379
Глава 18. Реакционная способность химических соединений	380
18.1. Введение	380
18.2. Принцип отбора по симметрии для химических реакций	382
18.3. Учет симметрии	384
18.4. Примеры	390
Литература	398
Задачи	399

Приложение 1. Символы и обозначения	400
Приложение 2. Векторы, матрицы и тензоры	403
Приложение 3. Показательные результаты неэмпирических квантовохимических расчетов	410
3.1. Введение	410
3.2. Основное электронное состояние	411
3.3. Возбужденные электронные состояния	416
Приложение 4. Ответы на задачи, помеченные звездочками	419
Приложение 5. Приведение приводимых представлений в непрерывных группах	435
Приложение 6. Корреляционные таблицы	437
Приложение 7. Таблицы характеров	441
7.1. Циклические группы C_n	442
7.2. Группы S_n	443
7.3. Группы C_{nh}	444
7.4. Группы C_{nv}	446
7.5. Группы D_n	447
7.6. Группы D_{nh}	448
7.7. Группы D_{nd}	449
7.8. Кубические группы	451
7.9. Икосаэдрические группы	452
7.10. Непрерывные группы двумерных вращений	454
7.11. Непрерывные группы трехмерных вращений	455
7.12. Симметрические перестановочные группы	457
Приложение 8. Краткий словарь употребляемых терминов	459
Предметный указатель	463

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:

129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Отсканировал Семенюченко Владимир

chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

Р. Фларри

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

