

Грибов, Владимир Дмитриевич

Квантовая химия: Учебник для студентов химических и биологических специальностей высших учебных заведений/ Светлана Петровна Муштахова. - М.: Гардарики, 1999.- 387 с. : ил.

ISBN 5-8297-0017-4 (в пер.), 5000 экз.

Авторы книги — член-корреспондент РАН Л.А. Грибов и профессор С.П. Муштахова — обобщили опыт преподавания курса квантовой химии в вузах. Основное внимание уделено решению наиболее типичных прикладных задач, физическим основам квантовой химии и некоторым важнейшим положениям, без знания которых формальное использование многочисленных коммерческих программ для ЭВМ может привести к ошибочным результатам. Собственно математическая сторона теории излагается лишь на уровне, достаточном для понимания операций, скрытых в сервисных программных продуктах. Предназначен для студентов химических и биологических факультетов университетов и химико-технологических вузов. Может быть использован на физических факультетах и в физико-технических институтах при подготовке специалистов в области физической химии, физики, а также аспирантами соответствующих профилей

Физическая химия. Химическая физика

ББК 24.5

УДК 539.1(075.8)

Оглавление

Предисловие - 5-8с.

Глава 1 ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ, ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ - 9-78с.

§ 1.1 Особенности движения микрочастиц и способы описания их состояний - 9-16с.

§ 1.2 Элементы квантовой механики - 16-27с.

§ 1.3 Качественное объяснение основных закономерностей состояний атома водорода - 27-34с.

§ 1.4 Вид волновых функций атома водорода. Гибридизация - 34-48с.

§ 1.5 Принцип Паули и заполнение электронных оболочек - 48-51с.

§ 1.6 Строение молекул - 51-66с.

§ 1.7 Система многих частиц - 66-71с.

§ 1.8 Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера - 71-78с.

Глава 2 ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТЬ, СООТВЕТСТВИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОМИРА - 79-106с.

§ 2.1 Принцип дополнительности - 79-86с.

§ 2.2 Молекулярные модели и их отображения - 86-94с.

§ 2.3 Обратные задачи - 95-98с.

§ 2.4 Принцип соответствия и особенности построения физических теорий - 99-106с.

Глава 3 СИЛЫ В МОЛЕКУЛАХ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ - 107-138с.

§ 3.1 Теорема Гельмана-Фейнмана - 107-114с.

§ 3.2 Химические связи - 115-138с.

Глава 4 РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ - 139-170с.

§ 4.1 Адиабатическое приближение в теории сложных систем - 139-143с.

§ 4.2 Решение уравнения Шрёдингера для многоатомной молекулы - 143-158с.

§ 4.3 Вычисляемые и измеряемые величины. От квантовых к классическим моделям - 158-170с.

Глава 5 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЛИЯНИЯ И ДЕЙСТВИЕ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ - 171-214с.

§ 5.1 Вводные положения - 171-177с.

§ 5.2 Влияние заместителей в молекулах органических соединений (лигандов) на электронное строение и реакционную способность - 178-186с.

§ 5.3 Исследование межмолекулярных и ион-молекулярных Н-комплексов - 187-197с.

§ 5.4 Электронное строение молекул реагентов дифениламинового ряда - 198-214с.

Глава 6 МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ - 215-307с.

§ 6.1 Вводные математические сведения - 215-234с.

§ 6.2 Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) - 234-239с.

§ 6.3 Приближение невзаимодействующих электронов - 239-251с.

§ 6.4 Элементы симметрии многоатомных молекул - 252-256с.

§ 6.5 Симметризованные ЛКАО. Гибридизация - 257-271с.

§ 6.6 Метод наложения конфигураций - 272-282с.

§ 6.7 Спиновые вырождения. Мультиплеты - 282-286с.

§ 6.8 Метод самосогласованного поля - 286-297с.

§ 6.9 Приближенные выражения для матричных элементов оператора Хартри-Фока. Возможность построения полумпирической теории электронных оболочек - 298-307с.

Глава 7 ПУТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ - 308-332с.

§ 7.1 Поверхности реакций и их свойства - 308-321с.

§ 7.2 Термодинамические параметры реакции - 321-324с.

§ 7.3 Электронный отбор по орбитальной симметрии - 325-332с.

Глава 8 КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ - 333-371с.

§ 8.1 Значение расчетов молекулярных спектров и общие принципы таких расчетов - 333-342с.

§ 8.2 Матричные элементы для чисто электронных переходов - 342-344с.

§ 8.3 Колебательные уровни энергии и систематика переходов - 345-354с.

§ 8.4 Симметрия колебаний многоатомных молекул - 354-356с.

§ 8.5 Выбор естественных колебательных координат - 356-358с.

§ 8.6 Выражение кинетической энергии в естественных колебательных координатах и кинематические коэффициенты - 358-364с.

§ 8.7 Обратные спектральные задачи - 364-371с.

Заключение - 372-373с.

Вопросы для самопроверки - 374-385с.

Дополнительная литература - 386-387с.

Предисловие

Настоящее учебное пособие посвящено изложению основ развивавшейся главным образом в послевоенное время новой ветви науки, которая получила название квантовой химии.

Под квантовой химией понимается сформировавшаяся на стыке теоретической физики, прикладной вычислительной математики и химии область знания, в которой создана последовательная не только качественная, но и количественная теория строения и основных свойств многоатомных молекул и реакций между ними. Пройдя довольно длительную историю развития, современная квантовая химия дала возможность понять как устроен микромир на молекулярном уровне и позволила с достаточно высокой степенью достоверности производить численный прогноз, во-первых, самой возможности существования той или иной молекулярной системы как устойчивой совокупности атомов, во-вторых, индивидуальных характеристик таких систем (геометрическое строение, распределение заряда внутри молекулы и др.), в-третьих, преимущественных направлений тех или иных химических реакций. Создание мощного программного обеспечения, наряду с самим развитием ЭВМ, сделало такой прогноз практически доступным широкому кругу исследователей разных направлений.

Стало реальным говорить о так называемом инженерном уровне расчетов, когда достоверность прогноза достигает 80-90%, причем прогноз делается за столь короткий промежуток времени, что можно испытать множество вариантов быстрее, чем провести натурный эксперимент.

Конечно, такие возможности при исследовании разных свойств молекул оказываются неодинаковыми. Например, геометрическая структура молекул вычисляется в большинстве случаев с точностью, отвечающей точности электронографического эксперимента. Направления химических реакций определяются с несравненно худшей точностью. Несмотря на трудности применения квантовой химии для решения некоторых конкретных вопросов, соответствующие методы получили столь большое распространение, что составили основу так называемого молекулярного ди-

зайна, или моделирования молекул. Сбывается предсказание одного из создателей квантовой химии Р.Малликена, написавшего, что наступит такая эра, когда химики сотнями, если не тысячами, пойдут не в лаборатории, а к вычислительным машинам. Современный исследователь-химик уже не может ограничиваться лишь традиционными химическими знаниями, навыками и экспериментами. Параллельно с этим и даже с некоторым опережением должны проводиться квантово-химические расчеты. Сейчас уже поэтому можно смело говорить о двух равноправных сторонах одного и того же исследовательского процесса. Компьютер реально становится таким же инструментом исследования, как и привычный химический или физико-химический эксперимент. Расчет и эксперимент может, следовательно, проводить один и тот же человек. Владение методами квантовой химии становится, таким образом, необходимым требованием к каждому специалисту-химику. Конечно, это не значит, что все должны глубоко освоить соответствующие разделы теоретической физики и математики. Современные компьютерные программы обладают высокой сервисностью, и работать с ними может, в принципе, любой школьник старшего класса. Научиться пользоваться этими программами можно за очень короткий срок.

Казалось бы, дальнейшее развитие в области специального программирования может вообще избавить экспериментаторов от необходимости изучения расчетных методов квантовой химии. В самом деле, ведь пользуются же экспериментаторы сложными высокоавтоматизированными приборами, почти ничего не зная о деталях их конструкций. Однако отсюда вовсе нельзя сделать вывод, что «коль работает программа, головы совсем не надо». Современное состояние теории молекул таково, что оно не позволяет полностью формализовать теоретическую интерпретацию экспериментальных результатов.

Все существующие в настоящее время теории включают в себя элементы эмпирического характера. Успех применения таких теорий в очень большой степени зависит от удачного задания исходных данных и выбора модели. Более того, в теории электронных состояний наблюдается значительное число разнообразных методов. Выбор метода предоставляется исследователю. Именно поэтому компьютер можно рассматривать лишь как его партнера. Необходимо знать основы теории расчетных методов квантовой химии: физические принципы, ограничения и допущения и т.д.

Только при этом условии широкое применение специально «обученных» ЭВМ в прикладных исследованиях может дать положительный результат. В противном случае формальное проведение многих расчетов способно лишь ввести в заблуждение.

Целью настоящего учебника является последовательное изложение основ теории и расчетных методов квантовой химии. Упор делается на изложении лишь тех вопросов, которые получили в настоящее время широкое применение в практике физикохимиков, химиков, биологов и других специалистов, работающих с объектами молекулярного мира.

Основное внимание уделяется физическим основам методов квантовой химии и разъяснению смысла вводимых при расчетах понятий. С целью знакомства в ограниченных пределах с математическим аппаратом теории, авторы сочли необходимым конспективно изложить математическую сторону вопроса. Чтобы сделать чтение понятным, изложению этого материала предшествует краткое математическое введение. Разъясняются также некоторые основные понятия квантовой механики.

Авторы стремились добиться того, чтобы весь материал книги мог быть понят читателями без обращения к каким-либо дополнительным источникам. Однако от читателя требуется все же серьезное усилие для понимания всех деталей изложения.

Главной целью было дать в руки специалистам-экспериментаторам пособие, которое позволило бы проводить квантово-химические исследования с использованием всей мощи современных ЭВМ. Тем самым авторы пытаются заполнить пробел между монографиями по квантовой теории молекул, рассчитанными в основном на узких специалистов, и изданиями, в которых рассматриваются некоторые основные вопросы такой теории, но не разъясняется, каким образом этой теорией можно воспользоваться в утилитарных целях.

От уже имеющихся учебных пособий по квантовой химии (Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979; Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989) настоящее учебное пособие отличается прежде всего акцентом на физические основания этой области науки, детальным разъяснением самого понятия «химическая связь» на базе «электростатической модели», вытекающей из фундаментальной теоремы Гельмана — Фейнмана, обсуждением соотношения классических и квантовых моделей молекул, влияния заместителей и т.д. Изложение целого ряда вопросов, составивших содержание гл. 2-5, 8, практически целиком базируется на оригинальных результатах авторов настоящего учебника, опубликованных в различных журналах и монографиях.

Особую признательность авторы выражают профессорам А.А. Левину, Ю.В. Новожилову за рецензирование книги, а также профессору А.В. Тулубу, прочитавшему рукопись и сделавшему ряд ценных замечаний.

Мы глубоко благодарны профессору В.И. Баранову , который помог обнаружить и устранить много неточностей на последней стадии подготовки книги к печати.

Подготовка оригинал-макета осуществлена при финансовой поддержке генерального конструктора НПП «Лот» Николая Леоновича Янченко, которому мы глубоко признательны.

Мы будем благодарны всем, кто выскажет свои замечания, которые могут оказаться крайне полезными при последующих изданиях книги, если в этом будет необходимость.

Авторы

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ, ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 1.1. Особенности движения микрочастиц и способы описания их состояний

В 1911 г. были опубликованы результаты опыта Э.Резерфорда, который показал, что атомы состоят из тяжелого положительно заряженного ядра размером $\approx 10^{-12}$ см и находящихся вокруг него в области порядка 10^{-8} см отрицательно заряженных электронов. Фундаментальные положения классической физики не позволяли объяснить, почему атом существует как устойчивое образование.

Если считать, что электроны относительно ядра неподвижны, то, чтобы атом был устойчив, надо предположить, что кроме электрических сил взаимного притяжения ядра и электронов, которые по теореме Ирншоу не могут создать устойчивой системы, существуют силы неэлектрического происхождения, удерживающие электроны от падения на ядро. Между тем все известные еще до опыта Резерфорда эксперименты в физике совершенно определенно показывали, что таких сил нет.

Не спасает положения и естественное, казалось бы, предположение о том, что электроны вокруг ядра движутся по эллиптическим орбитам подобно планетам вокруг Солнца. На эту мысль наталкивает сходство сил всемирного тяготения с кулоновскими. Такая планетарная модель атома удержалась в физике до наших дней, но не более как наглядное изображение. Реально атом в форме такой планетарной системы не может существовать, так как вращающиеся вокруг ядра электроны движутся ускоренно. Но тогда они, как всякие ускоренно движущиеся заряженные частицы, должны излучать электромагнитные волны. Действительно, если заставить электроны двигаться по кругу (как в ускорителях элементарных частиц — синхротронах), то возникнет электромагнитное синхротронное излучение.

Электроны атомов, в отличие от электронов в ускорителях, электромагнитную энергию в обычных условиях не излучают. Возбужденные ато-

мы могут излучать электромагнитные волны (например, светится атомное газовое облако в электрической дуге), но при этом они излучают их лишь с определенным дискретным набором длин.

Первым, кто понял, что за этим скрывается новая физика и что надо искать другие средства описания поведения частиц в атоме и вообще атомных объектах, был Н.Бор. Он сформулировал два утверждения, получивших название постулатов Бора и лежащих в основе всей современной атомно-молекулярной физики.

1. Атомная система устойчива только для определенной совокупности состояний (стационарных состояний), которые в общем случае соответствуют дискретной последовательности значений энергии атома. Каждое изменение этой энергии связано с переходом атома (или молекулы) из одного состояния в другое.

2. Способность атома (молекулы) поглощать и испускать излучение подчиняется закону, по которому излучение, связанное с переходом, должно быть монохроматическим и иметь частоту ω :

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 ,$$

где $\hbar$ — постоянная Планка; E_1 и E_2 — энергии стационарных состояний.

Это соотношение называется *правилом частот Бора*. Оно показывает, что в процессах излучения и поглощения энергии атомами и молекулами выполняется закон сохранения энергии.

В дальнейшем Э.Шрёдингеру, В.Гейзенбергу, П.Дираку и другим физикам удалось развить новую механику и электродинамику, удовлетворяющую этим постулатам и названную квантовой механикой и электродинамикой. На этой основе можно не только объяснить строение и поведение атомно-молекулярных объектов, но и рассчитать спектральные, пространственные и другие характеристики атомов, молекул вплоть до белков, полимеров, кристаллов и т.д.

В отдельных случаях можно детально описать изменения молекул при их взаимодействиях. Предсказано и подтверждено экспериментально существование новых соединений, например, молекул H_3 и NH_4 (есть основание ожидать, что существуют молекулы H_4 , H_5). Физика вторглась в область химии. Появилась квантовая биохимия, квантовая фармакология и др.

Обратимся к другому важнейшему эксперименту. Всем хорошо известна электронно-лучевая трубка, применяющаяся в осциллографах, дисплеях и телевизорах. В этих трубках генерируемые катодом и формируе-

мые электрическими и магнитными полями электронные пучки (все устройство называется электронной пушкой) направляются на светящиеся под ударами электронов экраны. В интервале от источника до экрана электроны ведут себя как классические частицы и их движение можно описать и рассчитать средствами классической физики.

Однако, если на пути летящих в трубке электронов поставить экран со щелью, то после прохождения их через эту щель на светящемся экране наблюдается чередование темных и светлых полос. Получающаяся картина аналогична дифракционной, образующейся после прохождения через щель плоской световой волны. Значит электроны, встречая на своем пути экраны с щелями, способны дифрагировать, т.е. вести себя подобно волнам. Но волны эти необычны. Если выпускать из пушки по одному электрону, а на месте экрана поставить приборы, способные регистрировать присутствие всего одного электрона (электронные умножители), то в каком бы месте за экраном ни был поставлен соответствующий приемник, всегда отмечается присутствие не части, а всего электрона.

Каждый отдельный электрон ведет себя как целая частица, и лишь вероятность направления его полета подчиняется правилам, аналогичным правилам дифракции плоской волны на щели. Такое своеобразное поведение можно учесть, если формально сопоставить электрон некоторой волне (назовем ее волной вероятности). Соответствующая гипотеза была выдвинута французским физиком Л. де Бройлем, предположившим, что каждая частица может быть сопоставлена с волной, длина которой определяется соотношением $\lambda = 2\pi\hbar / p$, где p — классический импульс частицы. Считая, что число электронов в некоторой области пространства пропорционально квадрату амплитуды волны (вспомним, что в обычной волне плотность энергии также пропорциональна квадрату амплитуды), можно не только объяснить дифракционные эксперименты с электронами, но и количественно описать их.

Волна имеет чисто математический смысл, и представление о ней нужно только для того, чтобы предсказать реально наблюдаемое распределение электронов в пространстве после прохождения их через щель или отверстие в экране.

Мы имеем совершенно новую ситуацию. В классической физике предполагалось, что характеристики, вводимые для описания состояния тел (их координаты, скорости, ускорения), могут быть непосредственно измерены приборами и в этом смысле также являются наблюдаемыми. Волна де Бройля (подобно волновой функции, см. ниже) сама по себе принципиально не наблюдаема и служит лишь удобным средством описания.

Это не значит, конечно, что введение представления о волновых свойствах электронов есть чисто математический прием. Наоборот, как раз проявление в соответствующих экспериментах нового качества, которое не может быть понято в рамках классических представлений, приводит к необходимости ввести и новые средства его математического описания.

Если воспользоваться понятием волны вероятности (волновой функции) и считать, что такая волна обладает рядом свойств обычных, например, механических волн, то многие факты сразу же получают простое объяснение.

Например, если электрон находится в атоме, т.е. в ограниченной области пространства, то должны существовать своеобразные стоячие волны вероятности. Как известно, в обычных стоячих волнах их энергия сосредоточена в местах пучностей. Значит должны быть и определенные области, где вероятность пребывания электрона также наибольшая (т.е. существуют стационарные области локализации электронов). Далее, длины стоячих волн и их энергии обладают свойством дискретности. Это сразу приводит к выводу о возможности существования дискретных энергетических состояний электронов в атомах.

Для волн выполняется *принцип суперпозиции*. Это означает, что результат действия двух или более волн может быть получен путем суммирования (скалярного или векторного) действий каждой из волн по отдельности. Оказывается, что это имеет место и для волн вероятности и объясняет, в частности, появление повышенной электронной плотности между атомами в молекуле водорода, что и приводит к устойчивости молекулы.

При дифракции световых волн в тех случаях, когда длина волны много меньше размера отверстий в экранах, волновыми свойствами можно вообще пренебрегать и пользоваться представлениями геометрической, или корпускулярной оптики.

Длины волн де Бройля также становятся очень малыми при больших импульсах частиц, т.е. для тяжелых частиц. Волновые свойства таких частиц заметить практически невозможно. Поэтому можно пользоваться классической механикой.

Идея де Бройля о волнах, которые можно ввести для описания реально существующих особенностей поведения микрочастиц, натолкнула Э.Шрёдингера на мысль о создании специальной неклассической механики — квантовой механики, в основе которой лежит предложенное им и получившее его имя уравнение — *уравнение Шрёдингера* (см. ниже). В этом уравнении используется так называемая волновая функция (традиционно ее обозначают буквой ψ). Вероятностный характер предсказания результатов экспериментов о местоположении микрочастицы учиты-

вается заданием квадрата модуля волновой функции $|\psi|^2$, который всегда действителен, хотя сами функции в общем случае являются комплексными. Поэтому $|\psi|^2 = \psi\psi^*$. Знак * означает комплексно-сопряженную функцию. В общем случае для одной частицы $\psi = \psi(x, y, z, t)$, где x, y и z есть ее декартовы пространственные координаты и t — время.

В дальнейшем мы будем иметь дело лишь со стационарными состояниями молекулярных систем, поэтому функция ψ будет зависеть лишь от пространственных координат, но не от времени. В этом случае величина $|\psi(x, y, z)|^2$ называется *плотностью вероятности* обнаружения частицы в заданной точке пространства. Вероятность пребывания частицы в некоторой замкнутой области пространства определяется интегралом

$$\int_V |\psi|^2 dV, \text{ взятым по всему объему, отвечающему этой области.}$$

Во всех случаях будем считать, что функции ψ нормированы. Это означает, что интеграл $\int_V |\psi|^2 dV$, взятый по всей области возможного су-

ществования частицы, равен единице. Следствием того, что частица не может находиться вне заданной области пространства, является условие, чтобы на границах области функция ψ обращалась бы в нуль.

Конкретный вид как функции ψ , так и элемента объема определяется той системой координат, которая принята для описания изучаемой системы. В декартовой системе координат элемент объема есть куб со сторонами dx, dy и dz . Тогда выражение $d\omega = |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$ есть вероятность обнаружения частицы в бесконечно малом объеме $dV = dx dy dz$ с центром в точке с координатами x, y, z . Считаем, что в пределах выделенного объема dV значение функции ψ и квадрат ее модуля не меняются. Перемещая точку x, y, z в пространстве декартовых координат, можно построить поверхность (или карту) распределения функции плотности вероятности или просто вероятности (умножая $|\psi|^2$ каждый раз на величину малого постоянного объема) в различных сечениях пространства возможного существования функции ψ (пребывания частицы).

В дальнейшем при рассмотрении молекул мы будем сопоставлять таким распределениям распределения электронной плотности, т.е., говоря классическим языком, распределения заряда в электронном облаке как функции пространственных координат.

Уже упоминалось, что как вид $|\psi|^2$, так и элемента объема связан с выбранной системой координат. В декартовых координатах элемент объема не зависит от места расположения точки в пространстве. В других случаях, например, в сферических координатах, это уже не так. Мы еще вернемся к этому, когда будем обсуждать вопрос о распределении электронов вокруг ядра в атоме водорода. Сейчас ограничимся сделанными замечаниями.

Может случиться, что в некоторой области пространства функция ψ резко возрастает. Тогда говорят, что в этой области существует *волновой пакет* (рис. 1.1).

Если частица движется, то движется и волновой пакет. Если на пути волнового пакета встретится щель, то пакет должен дифрагировать. Известно, что волновой пакет можно представить как сумму гармонических синусоидальных и косинусоидальных волн. Приписать определенную частоту и импульс можно лишь одиночной гармонической волне. Значит для волнового пакета импульс «размыт» в некотором интервале. Нельзя говорить и об определенной области локализации частицы, так как волновой пакет не имеет резких границ.

Чем более узким является волновой пакет, тем большее число гармонических волн надо просуммировать, чтобы описать его. Если уменьшать возможный интервал значений координаты Δx , что соответствует созданию таких условий, когда волновой пакет сужается, то одновременно будет увеличиваться разброс возможных значений импульса Δp , т.е. снижается точность его измерения, и наоборот.

Это правило было сформулировано В.Гейзенбергом в виде *соотношения неопределенностей*: $\Delta p \Delta x \geq \hbar / 2$.

Это соотношение необходимо для понимания многих особенностей физики микромира. В частности, оно приводит к важнейшему следствию: микрочастицы не могут покоиться. В самом деле, если $\Delta x \rightarrow 0$, то $\Delta p \rightarrow \infty$, т.е. возрастает разброс возможных значений кинетической энергии. Поэтому, во-первых, в атомах и молекулах при температуре 0 К сохраняются движения электронов около ядра, ядер друг относительно друга в молекулах (нулевые колебания). Во-вторых, чем меньше область пространства, в которой находятся частицы, тем боль-

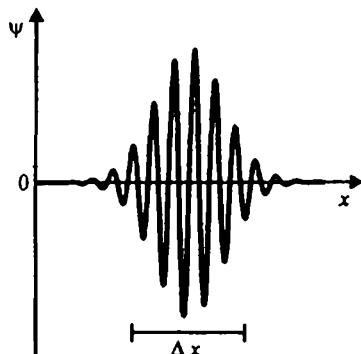


Рис. 1.1 Схематическое изображение волнового пакета

шая энергия требуется для их удержания. В связи с этим, например, появляющиеся внутри ядра при некоторых внутриядерных процессах электроны, не могут удержаться в области ядер и вылетают наружу (β -распад).

Отмеченная выше связь между точностью измерения координат и импульсов микрочастиц не встречается в классической механике. В ней полагается, что каждая из характеристик – координата, скорость, импульс – независима одна от другой и что соответствующие величины можно измерить с любой наперед заданной точностью. Все дело только в том, насколько совершенны приборы.

Обсуждаемую связь между измерениями координат и импульсов можно объяснить следующей наглядной аналогией. Представим себе, что некоторое тело движется вдоль линейки с делениями. Сфотографируем это тело в некоторый момент времени с выдержкой, отвечающей интервалу Δt . На фотографии получится резкое изображение неподвижного фона (линейки) и несколько размытое изображение предмета. Эта размытость будет тем большей, чем больше была выдержка, т.е. интервал Δt , и скорость движения предмета. При сильном размытии изображения предмета теряется возможность точно ответить на вопрос, где находился предмет в выбранный момент времени. Увеличивается, однако, точность измерения скорости, которая может быть определена по величине размытия, отнесенного к интервалу времени Δt .

Чтобы точно найти местоположение предмета, надо уменьшать выдержку. Если сделать эту выдержку очень малой, то при не слишком больших скоростях получится резкое изображение предмета на фоне линейки. Однако при этом полностью теряется возможность отличить движущийся предмет от неподвижного.

Взаимосвязь между возможностью одновременного измерения координат и импульсов и переход к вероятностному описанию поведения микрочастиц приводит еще к ряду важных следствий. В классической физике вводилось понятие траектории, которая для материальной точки представлялась бесконечно тонкой линией. Для микрочастиц понятие траектории в классическом смысле неприменимо. Можно говорить лишь о том, с какой вероятностью будет находиться частица в определенном месте пространства через определенный промежуток времени. Эта вероятность всегда меньше 100%. Вместо траектории (тонкой линии) получается некоторая область, в каждой точке которой с определенной вероятностью может находиться частица. Поэтому при описании поведения микрочастиц не пользуются понятиями скорости и ускорения, поскольку эти понятия теснейшим образом связаны с понятием траектории. Нет смысла со-

хранять и понятие силы, действующей на частицу, так как нет определенной точки приложения этой силы. Однако сохраняется понятие потенциала, потенциальной энергии и потенциальной функции. Понятие кинетической энергии также сохраняется, хотя и меняется соответствующее ей математическое выражение.

Разумеется, все это не может не привести к необходимости ввести новое (не классическое) уравнение движения. Как уже отмечалось, вид этого уравнения был найден Э.Шрёдингером. Базирующаяся на уравнении Шрёдингера механика называется волновой или квантовой механикой. В этой механике уравнение Шрёдингера играет ту же фундаментальную роль, что и уравнение Ньютона в классической. Ниже мы рассмотрим основные положения квантовой механики.

§ 1.2. Элементы квантовой механики

В квантовой механике состояние системы характеризуется волновой функцией ψ , зависящей от координат и времени.

Волновая функция удовлетворяет дифференциальному уравнению Шрёдингера. Для совокупности взаимодействующих частиц с потенциальной функцией U и массами m_k оно имеет в декартовой системе координат вид

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right] + U \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1.1)$$

где суммирование проводится по всем частицам. Символом i обозначена мнимая единица. Классическая потенциальная функция взаимодействующих частиц при переходе к квантовой механике сохраняется без изменений.

Если потенциальная функция системы от времени не зависит, то уравнению Шрёдингера удовлетворяет произведение

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp(-i E t / \hbar),$$

причем функция $\psi(x, y, z)$ зависит только от координат системы. Произведение $|\psi|^2 = \psi \psi^* = \psi^2(x, y, z) \exp(-i E t / \hbar) \exp(i E t / \hbar) = \psi^2(x, y, z)$ от времени не зависит.

Это значит, что вероятность обнаружить частицы в некоторой области пространства также не зависит от времени, а только от места расположения этой области в пространстве декартовых координат. Именно поэтому соответствующие состояния и называются *стационарными*.

Параметр E есть *собственное значение стационарного уравнения Шрёдингера*:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right] + U \psi = E \psi. \quad (1.2)$$

В результате решения уравнения (1.2) находят собственные (возможные) значения параметра E и соответствующие ему решения, называемые *собственными функциями*. Физический смысл параметра E заключается в том, что он передает допустимые для данной системы значения полной энергии, получаемые в результате экспериментов, связанных, в частности, с обменом энергией системы с внешней средой.

В общем случае функция ψ может иметь более сложную зависимость от времени. Это бывает, когда на молекулу наложено внешнее переменное электрическое или магнитное поле, когда происходит сближение молекул или атомов при химических реакциях и др. Решение уравнения Шрёдингера в таких ситуациях оказывается нередко очень сложным. Важно, однако, что имеются частные случаи, когда поиск решения существенно упрощается. Это относится, например, к случаю, когда атом или молекула взаимодействует с электромагнитным полем. Тогда в соответствии со вторым постулатом Н.Бора атом или молекула может изменить свое стационарное состояние и перейти в другое, также стационарное. Результат решения уравнения Шрёдингера позволяет найти вероятность такого перехода (см. гл. 8) и интенсивность соответствующей линии в спектре поглощения или излучения. В дальнейшем ограничимся проблемами, которые описываются стационарным уравнением Шрёдингера.

Для любого уравнения Шрёдингера, соответствующего конкретной системе, существует бесконечное множество значений параметра E . Эти значения могут быть как *непрерывными* (для свободно движущихся частиц), так и *дискретными*, если частицы локализованы в малой области пространства.

Дискретные значения E называются *уровнями энергии*.

Для каждого собственного значения E_n существует своя собственная функция ψ_n . Если собственные значения E_n всегда действительны, то собственные функции могут быть как действительными, так и комплекс-

ными. Такое различие E_n и ψ_n объясняется тем, что все наблюдаемые характеристики определяются не собственной функцией, а квадратом ее модуля или другими математическими выражениями, в которые обязательно входят либо произведения функции на комплексно-сопряженную ей функцию, либо аналогичные произведения функций на их производные. Соответствующие комбинации всегда оказываются действительными.

Удовлетворяющие уравнению Шрёдингера волновые функции для разных собственных значений $n \neq m$ ортогональны. Это значит, что

$\int \psi_n^* \psi_m dV = 0$. Интегрирование ведется по всей области задания функций.

Физический смысл ортогональности заключается в том, что система может находиться в стационарном состоянии либо с энергией E_n , либо E_m , но не в двух состояниях одновременно. Собственные функции непрерывны, причем ни одна из ψ_n не может обращаться в бесконечность. Отвечающие дискретным (стационарным) состояниям собственные функции подчиняются, как уже упоминалось выше, условию нормировки, выражаемому равенством $\int |\psi_n|^2 dV = 1$. Смысл этого равенства заключается в том, что полная вероятность обнаружения частицы или системы частиц во всей области, где они заведомо существуют (так как $\psi_n \neq 0$), равна единице (100%).

Важнейшую роль в квантовой механике играет понятие *оператора физической величины*. Основные свойства операторов обсуждаются в гл. 6. Операторами могут быть числа, функции и символы действия (дифференцирования и др.). Дифференциальные операторы выступают не сами по себе, а лишь в сочетании с соответствующими функциями, на которые они действуют. Такие операторы обладают тем свойством, что результат их действия меняется в зависимости от последовательности рас-

положения оператора и функции. Например, $\frac{d(f_1 f_2)}{dx} \neq f_1 \frac{df_2}{dx}$.

В квантовой механике каждой наблюдаемой физической величине сопоставляется свой оператор. Так, оператором x -компоненты импульса является символ $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, оператором энергии — оператор $\hat{H}$ и т.д.

В квантовой механике для всех операторов выполняется равенство $\hat{O}(f_1 + f_2) = \hat{O}f_1 + \hat{O}f_2$, где символом $\hat{O}$ обозначен произвольный оператор. В математике такие операторы называются линейными.

Степени операторов определяются как операторы, действие которых равно последовательному действию оператора-основания на функцию столько раз, каков показатель степени оператора. Например, если $\hat{O} = d/dx$, то $\hat{O}^2 = d^2/dx^2$, $\hat{O}^3 = d^3/dx^3$ и т.д.

Пользуясь операторной символикой, можно переписать уравнение Шрёдингера в сокращенной форме:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right] + U\psi =$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right] + U \right) \psi = \hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.3)$$

Выражение

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right] + U$$

называется *оператором Гамильтона, или гамильтонианом*. Если воспользоваться выражениями для операторов компонентов импульса

$$\hat{p}_{xk} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad \hat{p}_{yk} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_k}, \quad \hat{p}_{zk} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_k}, \quad (1.4)$$

то оператор Гамильтона можно представить в виде:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left[\hat{p}_{xk}^2 + \hat{p}_{yk}^2 + \hat{p}_{zk}^2 \right] + U. \quad (1.5)$$

Это выражение формально совпадает с классическим выражением для полной механической энергии совокупности материальных точек, что указывает на путь построения оператора Гамильтона и, следовательно, уравнения Шрёдингера для конкретных случаев: надо записать отвечаю-

щее классической механике выражение для полной механической энергии системы в декартовых координатах, применяя для кинетической энергии импульсное представление, а затем все составляющие классических

импульсов заменить их операторами ($p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ и т.д.). В этом

проявляется связь между классической и квантовой механиками. Заметим, что, как и в классической механике, где выделяют механику Ньютона и Эйнштейна, в квантовой механике также существует механика Шрёдингера (аналог механики Ньютона) и релятивистская квантовая механика Дирака.

Найдем решение многомерного уравнения Шрёдингера в том случае, когда его гамильтониан представляется суммой членов, каждый из которых является гамильтонианом одномерной задачи. Для простоты ограничимся двумя переменными.

Пусть $\hat{H}(x, y) = \hat{H}(x) + \hat{H}(y)$. Покажем, что полная функция $\psi(x, y)$, удовлетворяющая уравнению Шрёдингера с оператором $\hat{H}(x, y)$, есть $\psi(x, y) = \psi(x)\psi(y)$, а собственное число $E = E_x + E_y$, где E_x , $\psi(x)$ и E_y , $\psi(y)$ — решения одномерных уравнений с гамильтонианами $\hat{H}(x)$ и $\hat{H}(y)$. В самом деле, подставляя в исходное уравнение $\hat{H}(x, y)\psi(x, y) = E\psi(x, y)$ собственную функцию в форме произведения $\psi(x)\psi(y)$ и учитывая, что оператор $\hat{H}(x)$ действует только на функцию $\psi(x)$, а оператор $\hat{H}(y)$ только на функцию $\psi(y)$, получаем:

$$\begin{aligned}\hat{H}(x, y)\psi(x, y) &= \hat{H}(x)\psi(x)\psi(y) + \hat{H}(y)\psi(x)\psi(y) = \\ &= \psi(y)\hat{H}(x)\psi(x) + \psi(x)\hat{H}(y)\psi(y) = \\ &= \psi(y)E_x\psi(x) + \psi(x)E_y\psi(y) = (E_x + E_y)\psi(x)\psi(y),\end{aligned}$$

где $\hat{H}(x)\psi(x) = E_x\psi(x)$, $\hat{H}(y)\psi(y) = E_y\psi(y)$.

Перейдем теперь к примерам решения стационарного уравнения Шрёдингера. Заметим, что в этих примерах, как и во всех последующих, используются лишь действительные собственные функции.

Частица в одномерном потенциальном ящике. Представим, что частица свободно движется вдоль оси x в интервале от 0 до L , а вне этого интервала она находиться не может. Говорят, что тогда частица находится в потенциальном ящике. Свободно движущаяся частица обладает только кинетической энергией, и для нее классическая функция Гамильтона рав-

на $H = T_{\text{кин}} = \frac{1}{2m} p_x^2$. Уравнение Шрёдингера имеет вид $\left(\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \right)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi. \quad (1.6)$$

Для его решения учтем, что вне интервала $(0, L)$ частица не может находиться. Это означает, что вне этого интервала, включая и границы, функция ψ равна нулю. Вид уравнения показывает, что функция после двукратного дифференцирования меняет знак и умножается на постоянную величину. Такой функцией являются $N \sin ax$ или $N \cos ax$, но $\cos ax$ при $x = 0$ не обращается в нуль. Поэтому решение будем искать в виде

$\psi = N \sin ax$. Подставляя ψ в уравнение (1.6), получаем $[\hbar^2 / 2m] a^2 = E$.

Параметр a найдем из условия $\psi(L) = 0$ или $\sin aL = 0$, откуда $aL = n\pi$,

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Таким образом, $E = E_n = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2mL^2$. Следовательно, энергия E принимает дискретный набор значений. Каждому значению E_n соответствует своя волновая функция (собственная функция) вида

$\psi_n = N \sin \frac{n\pi}{L} x$. Число n называется *квантовым числом*.

Низшее значение энергии получается при $n = 1$. Ему соответствует функция $\psi_1 = N \sin(\pi / L)x$, которая имеет максимум при $x = L/2$, т.е. наиболее вероятным будет пребывание частицы в центре интервала. Следующее значение энергии соответствует квантовому числу $n = 2$ с собственной функцией $\psi_2 = N \sin(2\pi / L)x$. Функция ψ_2 достигает максимума в точках $L/4$ и $3L/4$. При $x = L/2$ $\psi_2 = 0$. Наиболее вероятной областью локализации частицы является область около точек $L/4$ и $3L/4$. Схема уровней энергии для рассматриваемой задачи и вид функций ψ и ψ^2 показан на рис. 1.2.

Определим теперь постоянную N . Для этого воспользуемся требованием нормировки. Согласно этому свойству интеграл от квадрата собственной функции, взятый по всей области задания функции, равен единице. Следовательно,

$$N^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x \, dx = 1.$$

Отсюда $N = \sqrt{2/L}$ и $\psi_n = \sqrt{2/L} \sin \frac{n\pi}{L} x$.

Рассмотренный пример позволяет сделать интересный вывод: расстояние между уровнями энергии и энергия самого низкого уровня существенно зависят от области локализации частицы. При очень больших значениях L уровни энергии располагаются столь близко один к другому, что дискретность возможных значений энергии становится почти незаметной. Частица начинает вести себя подобно классической. При $L \rightarrow \infty$ $E_1 \rightarrow 0$, т.е. становятся возможными, как в классической механике, нулевые значения энергии. Напомним, что согласно соотношению неопределенностей (см. выше) квантовая частица не может находиться в состоянии покоя: ее кинетическая энергия отлична от нуля. При этом под квантовой частицей понимается такая, которая находится в условиях, когда квантовые свойства становятся заметными.

Уровни энергии сближаются также при увеличении массы. Поэтому тяжелые частицы ведут себя «классически». Для легких частиц при малых областях локализации, во-первых, растет минимальное значение энергии, а во-вторых, увеличиваются расстояния между соседними уровнями.

Предположим, что частица удерживается в определенной области пространства (электрон около ядра или

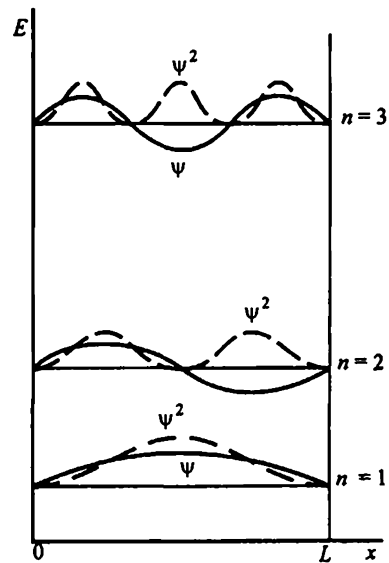


Рис. 1.2. Схема уровней энергии для частицы в потенциальном ящике на отрезке L и вид функций $\psi(x)$ и $\psi^2(x)$: для наглядности функции $\psi(x)$ и $\psi^2(x)$ вычерчены в разных масштабах

протон внутри ядра), т.е. находится в потенциальной яме, но не с бесконечно высокими стенками. Если яма не очень глубока и широка, то частица не удержится в ней. Частица могла бы существовать в очень узких ямах (могла бы быть локализована в очень малой области), если удерживающие взаимодействия были бы велики. Отсутствие таких аномально сильных взаимодействий (кулоновских сил притяжения для этого недостаточно) объясняет отсутствие электронов в непосредственной близости от атомного ядра или внутри него.

Частица в одномерной потенциальной яме используется в качестве модели в теории свободных электронов при описании π -электронных систем в сопряженных линейных полиенах. Остов сопряженной системы рассматривается как одномерная потенциальная яма с постоянным потенциалом внутри и с бесконечно большим потенциалом вне ямы. Обычно предполагается, что длина ямы равна длине сопряженной цепи, например, полиеновой, увеличенной на одно звено с каждого конца. Это искусственное удлинение цепи необходимо для того, чтобы положения, где волновая функция ψ_n принимает нулевые значения, не попадали на концевые атомы цепи. Каждое решение такой задачи рассматривается как «орбиталь», на которой могут находиться два электрона. Основное состояние получаем, помещая по два электрона на каждую орбиталь в порядке возрастания их энергии до тех пор, пока не разместятся все π -электроны. Электронные спектральные переходы рассматриваются как возбуждение электрона с одной из занятых орбиталей на какую-либо вакантную орбиталь. Первый переход соответствует возбуждению электрона с орбитали $n = N/2$, где N — число π -электронов в системе, на орбиталь $n' = (N/2) + 1$. Каждый атом углерода вносит в π -электронную систему полиена один π -электрон, N электронов соответствуют N атомам и длина потенциальной ямы определяется как $(N+1)R$, где R — средняя длина связи $\text{C} \cdots \text{C}$. Тогда энергию первого перехода можно найти как

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R^2 (N+1)}.$$

Частота ω поглощаемой при таком переходе электромагнитной волны будет тогда равна $\omega = \frac{\hbar \pi^2}{2m R^2 (N+1)}$ и уменьшается обратно пропорционально длине цепи. При большой длине цепи поглощение должно

наблюдаться в видимой области спектра, что воспринимается глазом как появление цвета соединения.

Отметим, что до появления ЭВМ теория свободных электронов использовалась в химии красителей для прогноза существования органических красителей нужного цвета.

Модели частицы в потенциальном ящике применяются не только для предсказания спектральных свойств. Например, радиоактивный распад удается описать с использованием модели частицы в потенциальном ящике со стенками конечной толщины. При этом процесс распада рассматривается как проявление квантово-механического эффекта *туннельного или подбарьерного прохождения*. Туннельный эффект является специфическим лишь для волновой теории и не имеет аналога в классической механике. На основе туннельного эффекта можно объяснить холодную эмиссию, т.е. вырывание электронов из металла под действием электрического поля, а также возникновение контактной разности потенциалов — явления, открытого еще Вольтером.

Частица на окружности. Рассмотрим свободную частицу на окружности радиуса r . Уравнение Шрёдингера в этом случае легко записать, если вспомнить, что при переходе к движению по окружности вокруг заданной оси соответствующее классическое уравнение получается при замене координаты x углом поворота φ и массы — моментом инерции I материальной точки относительно оси вращения. В результате получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} = E \psi. \quad (1.7)$$

Это уравнение аналогично уравнению (1.6), рассмотренному ранее.

Решениями его являются либо $\cos l\varphi$, либо $\sin l\varphi$, либо их линейная комбинация. Здесь l — некоторый параметр. Какое бы из решений мы ни выбрали, во всех случаях при подстановке в уравнение получим:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l^2.$$

Остается определить l . В данном случае у нас нет граничных условий (частица движется по окружности, а не только на ее участке, и для определения l нельзя воспользоваться приемом, примененным ранее). Согласно смыслу функции ψ , она не должна иметь разрывов на окружности радиуса r . Это приводит к требованию, чтобы при полном однократном

или многократном обходе окружности по часовой или против часовой стрелки функция ψ не менялась. Следовательно, должно быть $\psi(\varphi) = \psi(\varphi \pm 2\pi) = \psi(\varphi \pm 4\pi) = \dots$, что для гармонических функций вида $\sin l\varphi$, $\cos l\varphi$ возможно только, если l – целые числа (положительные или отрицательные) или ноль. Если в качестве решения принять $\cos l\varphi$, то при $l = 0$ получим единицу, т.е. собственная функция станет постоянной. Эта постоянная удовлетворяет уравнению Шрёдингера, так как соответствующее значение $E_0 = 0$.

Итак, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Параметр l называется *орбитальным квантовым числом*. Снова получаем, что энергия E частицы принимает дискретный ряд значений:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l^2 = \frac{\hbar^2}{2mr^2} l^2, \quad (1.8)$$

где m – масса частицы. Расстояние между ближайшими уровнями энергии уменьшается с ростом r как r^{-2} .

Если энергия движения вдоль прямой квантована только в том случае, когда область движения ограничена, то энергия вращения всегда квантована.

Электрон в прямоугольной трубке. Рассмотрим частицу (электрон), движущуюся в прямоугольной трубке длины L с квадратным сечением со стороной a (рис. 1.3). Такая задача отвечает (в довольно грубом приближении) задаче о движении электрона вдоль цепочки сопряженных связей.

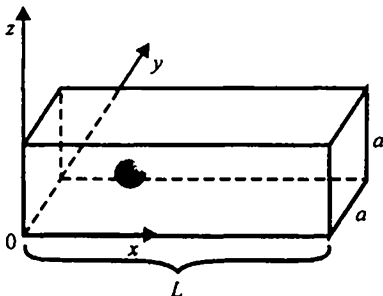


Рис. 1.3. Электрон в потенциальной трубке: «металлическая модель» линейной молекулы с сопряженными связями

Оси декартовых координат совместим с ребрами трубки, а начало – с одной из ее вершин. Поскольку частица движется свободно, то она обладает только кинетической энергией. Функция Гамильтона имеет вид:

$$H = \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2],$$

и ей соответствует уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] = E\psi. \quad (1.9)$$

В уравнении (1.9) переменные разделяются, и поэтому $\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, а $E = E_x + E_y + E_z$, причем функции ψ_x, ψ_y, ψ_z и значения E_x, E_y, E_z определяются из решений соответствующих одномерных уравнений

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = E_x \psi_x \text{ и т.д.}$$

с граничными условиями

$$\psi_x(0) = \psi_x(L) = 0, \quad \psi_y(0) = \psi_y(a) = 0, \quad \psi_z(0) = \psi_z(a) = 0.$$

Решение одномерной задачи было найдено, что позволяет сразу получить результат:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\sqrt{2}}{a\sqrt{L}} \sin \frac{n_x \pi}{L} x \sin \frac{n_y \pi}{a} y \sin \frac{n_z \pi}{a} z, \quad (1.10)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{a^2} + \frac{n_z^2}{a^2} \right]. \quad (1.11)$$

Собственные числа и функции зависят от трех квантовых чисел n_x, n_y, n_z в соответствии с тремя степенями свободы частицы. Вообще число квантовых чисел системы равно числу всех ее степеней свободы. Нижнему уровню отвечают квантовые числа $n_x = n_y = n_z = 1$. При $L \gg a$ ближайшими к нижнему будут уровни с $n_x \neq 1$, но $n_y = n_z = 1$. Другими словами, длинноволновый спектр поглощения частицы (см. второй постулат Бора) в основном определяется величиной n_x^2 / L^2 , т.е. зависит главным образом от длины сопряженной цепи.

Можно заметить еще и следующее: энергия E_{n_x, n_y, n_z} пропорциональна сумме квадратов квантовых чисел n_y и n_z . Поэтому, например, получается одна и та же энергия, если $n_z = 1$ и $n_y = 2$ или $n_z = 2$, а $n_y = 1$ и т.д. При этом, однако, собственные функции различны. Такая ситуация, при которой разному набору квантовых чисел и, следовательно, разным соб-

ственным функциям отвечает одна и та же энергия, называется *вырождением*.

Вырождение исчезает (снимается), если сечение трубки станет не квадратным, а прямоугольным. Следовательно, вырождение есть результат эквивалентности (симметрии) области локализации вдоль определенных направлений.

Для вырожденных состояний характерно следующее важное свойство: *любая линейная комбинация собственных функций вырожденного состояния снова является собственной функцией уравнения Шрёдингера*. В самом деле, пусть n функций $\psi_{1k}, \psi_{2k}, \dots, \psi_{nk}$ отвечают n -кратно вырожденному состоянию с энергией E_k . Составим линейную комбинацию:

$\psi = \sum_{m=1}^n c_m \psi_{mk}$. Подставив эту функцию в уравнение Шрёдингера, получим:

$$\hat{H}\psi = \sum_{m=1}^n c_m \hat{H}\psi_{mk} = E_k \psi.$$

§ 1.3. Качественное объяснение основных закономерностей состояний атома водорода

Среди атомно-молекулярных систем, доступных наблюдению, особое место занимает атом водорода. Причина этого заключается в следующем. Фундаментальным положением, лежащим в основе всей современной теории микромира, является утверждение, что закон Кулона сохраняет свое действие и на расстояниях порядка 10^{-13} см. Между тем, этот закон получен изначально как результат обобщения макроскопических экспериментов (опыт с крутильными весами Кулона и с определением электрического поля внутри заряженной сферы Кавендиша). Более того, как будет показано в гл. 2, вообще любые эксперименты с микрообъектами всегда являются только макроскопическими и косвенными. Другими словами, «залезть» внутрь атома или молекулы с каким-нибудь измерительным прибором в принципе нельзя. Проверить правильность того или иного утверждения можно только одним способом: рассчитать макроскопический эффект на основе той или иной микроскопической модели объекта, а за-

тем сравнить результат с реальным экспериментом. Для мало-мальски сложной модели такая проверка также не является корректной в силу неизбежного упрощения модели по сравнению с реальным объектом. Следовательно, нужно, чтобы существовал реальный объект настолько простой, чтобы при его описании не нужно было бы прибегать ни к каким заметным приближениям. Именно такой объект мы и имеем в виде атома водорода. Здесь всего две частицы — положительное ядро (протон) и отрицательный электрон. Главным типом взаимодействия является лишь кулоновское взаимодействие заряженных частиц. Простота объекта обеспечивает возможность точного решения задачи о движении электрона вокруг тяжелого ядра или даже более сложной о движении системы протон-электрон вокруг общего центра масс. Это позволяет вычислить положения соответствующих уровней энергии и затем, опираясь на второй постулат Бора, устанавливающий соответствие между положениями уровней и спектральным экспериментом, сопоставить теоретические и экспериментальные результаты. Тот факт, что эти результаты совпадают между собой с очень высокой точностью в предположении о кулоновском взаимодействии зарядов, и дает основания утверждать, что такое взаимодействие не меняется при переходе к атомно-молекулярным объектам и соответствующим расстояниям.

Важнейший момент заключается в том, что при решении такой задачи становится известным и точный вид простейших атомных волновых функций. Это, в свою очередь, делает практически возможным решение задачи о движении электронов в поле ядер вариационным методом в базисе атомных орбиталей (см. ниже о линейной комбинации атомных орбиталей — МО ЛКАО). Именно поэтому все используемые в квантовой теории атомов и молекул базисные атомные функции (гауссовские, слетеровские и др.) генетически связаны с водородоподобными и являются их упрощенными представлениями.

Поскольку чисто математические проблемы не являются сейчас для нас самоцелью, ограничимся лишь качественным рассмотрением атома водорода.

Попробуем качественно представить некоторые основные закономерности, которые должны наблюдаться для уровней энергии и волновых функций. В атоме водорода всего один электрон. То, что электрон находится в малой области пространства около ядра (сфера порядка 10^{-8} см), сразу же приводит к выводу о дискретности энергетических состояний электрона. Движения электрона можно разделить на движения вдоль радиуса сферы и по поверхности сферы. Последнее можно охарактеризовать углами, отсчитываемыми от некоторой оси и плоскости. Так как в

атоме никаких взаимодействий (в хорошем приближении) между ядром и электроном, кроме кулоновского притяжения, нет, то потенциальная функция зависит только от расстояния электрона до ядра, т.е. от радиальной координаты.

Если учитывать одну степень свободы, связанную с радиальным перемещением, то электрон будет находиться в потенциальной яме, имеющей форму воронки (рис. 1.4). Эта потенциальная яма отличается от рассмотренной выше тем, что она расширяется кверху и стенки ее имеют конечную высоту. Если электрон находится достаточно близко к ядру (в глубине потенциальной ямы), где его движения ограничены стенками ямы, то его состояние будет квантованным. При этом, чем ближе находится электрон к ядру, т.е. чем уже яма, тем больше должны быть и расстояния между соответствующими уровнями энергии. По мере увеличения энергии, т.е. появления возможности для электрона находиться на более удаленном расстоянии от ядра, уровни энергии должны сближаться, практически сливаясь, когда электрон достигнет краев ямы.

Движение электрона по поверхности сферы никак на его потенциальной энергии не отражается и его можно рассматривать как свободное вращение электрона вокруг ядра. Соответствующие такому движению уровни энергии также будут дискретными, причем эти уровни сближаются по мере того, как растет радиус вращения, т.е. электрон приближается к краям потенциальной ямы, задаваемой радиальной потенциальной функцией.

На основании всех этих рассуждений можно заключить, что уровни энергии электрона в атоме водорода образуют последовательность, сходящуюся к определенному пределу, после которого наблюдается непрерывная область значений E (непрерывный спектр), отвечающая области свободного полета электрона (отрыв от ядра и распад атома). Расстояния между уровнями монотонно уменьшаются.

Поскольку движение совершается в трехмерном пространстве, то уровни энергии и волновые функции зависят от трех квантовых чисел. Такие квантовые числа получили соответственно название *главного квантового числа* n (радиальная степень свободы), *орбитального* l и *магнитного* m_l (угловые степени свободы). Так как потенциальная функ-

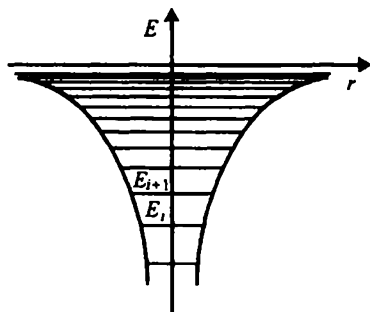


Рис. 1.4. Потенциальная яма, отвечающая кулоновскому притяжению электрона к ядру атома. Горизонтальные прямые в яме характеризуют уровни энергии

ция зависит только от радиальной координаты и не зависит от угловых координат, то следует ожидать, что значения уровней энергии определяются только значениями главного квантового числа.

Действительно, соответствующие вычисления показывают, что если пренебречь всеми взаимодействиями, кроме кулоновского, то дискретные значения уровней энергии E подчиняются следующей формуле:

$$E_n = \frac{-mZ^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число; m – масса электрона; Z – заряд ядра (для атома водорода $Z=1$); $\hbar$ – постоянная Планка.

Орбитальное и магнитное квантовые числа в эту формулу не входят. Это не значит, однако, что их не надо принимать во внимание. Чтобы понять это, учтем, что каждый уровень энергии, рассчитанный по приведенной формуле, является вырожденным.

Уже было указано, что при определенных условиях уровни энергии оказываются вырожденными. Если воспользоваться предыдущими результатами и заменить прямоугольную трубку кубом, то для уровней энергии получим:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2].$$

Тогда, например, для уровней энергии с квантовыми числами $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$; $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$ и $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$ получаем одно и то же значение. Возникает трехкратное вырождение. Видно, что вырождение связано с равноправностью движений по всем степеням свободы.

В атоме водорода движения по сфере, связанные с угловыми координатами φ и θ , также равноправны. Поэтому и здесь следует ожидать вырождения, причем степень вырождения связана с главным квантовым числом. Расчеты показывают, что каждому значению главного квантового числа отвечает следующая совокупность орбитальных квантовых чисел: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

Магнитное квантовое число зависит от орбитального и может принимать значения $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Хотя энергетические состояния при наличии вырождения и оказываются одинаковыми при различных наборах квантовых чисел, однако не

одинаковыми будут их собственные функции. В самом деле, собственные функции для частицы в кубическом потенциальном ящике для состояний с наборами квантовых чисел, например, $n_x = 2, n_y = n_z = 1$ и $n_y = 2, n_x = n_z = 1$, оказываются различными.

Для атома водорода лишь одно состояние, а именно состояние с квантовым числом $n = 1$ и, следовательно, $l = m_l = 0$, является невырожденным. В теории атомов такое состояние получило название $1s$ -состояния. Символ s (от англ. single) обозначает состояние, для которого орбитальное квантовое число $l = 0$.

Для главного квантового числа $n = 2$ уже возможны различные комбинации орбитального и магнитного квантового чисел: $l = m_l = 0$ ($2s$ -состояние); $l = 1, m_l = 0, l = 1, m_l = +1, l = 1, m_l = -1$ (три $2p$ -состояния). Вырождение, таким образом, будет четырехкратным.

Состояния для $n = 3$ характеризуются следующей схемой:

$$n = 3 \quad \begin{cases} l = 0, m_l = 0 & (3s \text{ состояние}), \\ l = 1, m_l = 0, \pm 1 & (3p \text{ состояние}), \\ l = 2, m_l = 0, \pm 1, \pm 2 & (3d \text{ состояние}). \end{cases}$$

Следовательно, имеется девятикратное вырождение.

Аналогичные рассуждения можно продолжить, и увидим, что с увеличением главного квантового числа степень вырождения соответствующих уровней энергии растет как n^2 .

Появление вырожденных уровней в атомах водорода связано с эквивалентностью движений электрона по поверхности сферы (степени свободы, определяемые координатами φ и θ). Чтобы это вырождение выявить экспериментально, необходимо создать такие условия, когда движения по углам φ и θ станут неэквивалентными, т.е. нарушить сферическую симметрию системы. Этого можно добиться, если поместить атом водорода во внешнее электрическое или магнитное поле. Тогда условия движения электрона вдоль векторов напряженности или индукции поля или перпендикулярно им окажутся различными. Вырождение снимется и вместо одного уровня энергии будет наблюдаться ряд близко расположенных уровней.

Эффекты снятия вырождения и появления близко расположенных уровней энергии или близко расположенных линий в спектрах при наложении электрического или магнитных полей получили название *эффекта Штарка* и *эффекта Зеемана* (по именам физиков, их обнаруживших). Эти эффекты играют важнейшую роль для построения классификации

электронных состояний в атомах, что, в свою очередь, лежит в основе современной трактовки Периодической системы элементов Д.И.Менделеева.

Был рассмотрен атом водорода. Переход к более сложным атомам необходимо совершить поэтапно. На первом этапе не принимаются во внимание взаимодействия электронов между собой. Каждый электрон движется только в поле ядра, а все изменения в уровнях энергии связаны лишь с изменением заряда ядра. Тогда говорят о водородоподобном атоме. В более сложной теории необходимо учесть взаимное отталкивание электронов. Это приведет к снятию вырождений и образованию более сложной картины уровней и спектральных линий.

Одно из фундаментальных положений классической физики гласит, что предоставленная самой себе сложная система, способная рассеивать энергию в пространстве, стремится принять такое состояние, при котором ее потенциальная энергия оказывается наименьшей.

Этот принцип сохраняется и в микромире. Только теперь уже нужно говорить не о потенциальной, а о полной энергии, например, электрона в атоме. Последнее связано с тем, что квантовая частица согласно принципу неопределенности ни при каких условиях не может находиться в состоянии покоя. Поэтому она всегда обладает как потенциальной, так и кинетической энергией (если частица даже локализована в пространстве).

Всякая микросистема (атом, молекула), если она обладала избыточным запасом энергии, самопроизвольно переходит в состояние с наименьшим запасом энергии, т.е. в основное состояние. Если никакого воздействия извне не было, то избыток энергии выделяется в виде электромагнитного излучения.

Для атома водорода основным состоянием является состояние с главным квантовым числом $n = 1$. Чтобы атом перешел в состояние с другим значением квантового числа, ему необходимо сообщить дополнительную энергию. Такой процесс перевода атома или молекулы из основного состояния в одно из состояний с большей энергией называется *возбуждением*. Возбудить атом или молекулу можно различными способами: облучением внешним электромагнитным полем с частотой волны $\omega_{k0} = (E_k - E_0) / \hbar$ (E_k и E_0 — энергии возбужденного и основного состояний соответственно, $\hbar$ — постоянная Планка), за счет столкновений с другими атомами или молекулами, когда в энергию возбуждения переходит часть кинетической энергии частиц.

В соответствии с этим существуют два способа получения сведений о расстояниях (по шкале энергии) между уровнями энергии атомов и молекул.

Первый заключается в наблюдении поглощения электромагнитного излучения разной длины волны слоем вещества, размещенным между источником электромагнитных волн и анализирующим прибором. Источник электромагнитных волн обычно берется таким, чтобы он давал непрерывный спектр, т.е. в его излучении должны быть электромагнитные волны всевозможных длин в достаточно широком интервале. Такими источниками являются нагретые тела (лампы накаливания, нагретые до красного каления керамические стержни и др.). Если поток такого излучения направить на слой вещества, то будет наблюдаться избирательное поглощение электромагнитных волн с частотами, соответствующими требованию второго постулата Бора. Здесь уместно обратить внимание на следующее. При взаимодействии атома или молекулы с электромагнитным полем они могут переходить в возбужденное состояние, отнимая энергию от поля. Однако находиться в возбужденном состоянии микросистема долго не может и самопроизвольно будет возвращаться в основное состояние. Время пребывания в возбужденном состоянии (время жизни в возбужденном состоянии или на уровне энергии) порядка 10^{-9} с. При возвращении в основное состояние возникнет электромагнитное излучение. Общая излученная энергия, взятая за достаточно большой промежуток времени, равна поглощенной. В самом деле, как при поглощении, так и при излучении энергия при одном акте равна $\hbar\omega_{k0} = E_k - E_0$.

Почему при этих условиях наблюдаются спектры поглощения? Если падающее на слой вещества излучение фокусируется на вход регистрирующего устройства (спектрометра), то порождаемые атомами или молекулами при их переходе из возбужденного состояния в основное фотоны "разлетаются" в разные стороны и лишь малая их часть попадает на щель спектрометра.

Другой способ наблюдения спектров состоит в том, чтобы возбудить атомы столкновением. Это можно сделать, воспользовавшись искровым разрядом между двумя электродами, разность потенциалов между которыми достаточно велика. Возникающее между электродами светящееся облако потому и является источником электромагнитных волн, что в нем образуется большое число быстро движущихся атомов и ионов, кинетической энергии столкновений которых хватает для возбуждения атомов.

Как в спектре поглощения, так и излучения получается дискретный набор полос или линий. Положение этих полос на шкале частот целиком определяется совокупностью уровней энергии атома или молекулы. Для водородоподобного атома совокупность всевозможных переходов между уровнями энергии, приводящих к поглощению или излучению электромагнитных волн с частотами $\omega_{n,n'}$, определяется формулой

$$\omega_{n,n'} = \text{const } Z^2 \left[\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right],$$

где n и n' – главные квантовые числа для уровней энергии, между которыми совершается переход. Набор $\omega_{n,n'}$ для каждого атома индивидуален, так как определяется зарядом Z ядра. Такая же индивидуальность характерна и для поглощения или излучения света молекулами. Поэтому оптический спектр вещества представляет собой своеобразный “отпечаток пальцев”. Следовательно, если в том или ином спектре наблюдается характерная для данного элемента совокупность линий, то можно утверждать, что этот элемент присутствует в анализируемой пробе. Чем больше в пробе атомов данного сорта, тем более яркими будут, например, линии излучения.

Определяя положения линий в спектрах и их интенсивности, можно решать задачи качественного и количественного анализов. Именно поэтому оптическая спектроскопия является одним из наиболее распространенных методов анализа вещества в самых разнообразных ситуациях. Это анализ газов, жидкостей, твердых тел и т.д. С помощью спектров можно вести анализ дистанционно, что особенно важно для решения многих проблем контроля за состоянием окружающей среды.

§ 1.4. Вид волновых функций атома водорода. Гибридизация

Перейдем теперь к анализу волновых функций атома водорода. Начнем, как и ранее, с некоторой аналогии, связанной с движением частицы в потенциальном ящике. Для наглядности рассмотрим движение частицы на плоскости в некотором квадрате со стороной L так, что направления x и y являются эквивалентными. В этом случае для уровней энергии получим формулу

$$E = \text{const} (n_x^2 + n_y^2).$$

Собственные функции, отвечающие этой же задаче, имеют вид

$$\psi_{n_x, n_y} = N \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L},$$

где N — нормировочный множитель (его значение сейчас не существенно).

Самое низкое энергетическое состояние получается тогда, когда значения квантовых чисел n_x и n_y равны единице. Собственная функция для этого состояния имеет вид

$$\psi_{1,1} = N \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L}.$$

Эта функция имеет максимум в центре квадрата при значениях x и y , равных $L/2$. Плотность вероятности нахождения частицы в определенном месте, которая определяется квадратом волновой функции, имеет вид горба (рис. 1.5), расположенного в центре квадрата.

Мы рассматриваем только действительные волновые функции, поэтому берется квадрат волновой функции, а не квадрат ее модуля, что требуется, если функция комплексная.

Поведение функции и ее квадрата в направлениях x и y совершенно одинаково.

Рассмотрим теперь состояние, отвечающее значениям квантовых чисел $n_x = 2$ и $n_y = 1$. В этом случае для волновой функции получаем

$$\psi_{2,1} = N \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L}.$$

Наглядно вид функции и ее квадрата показаны, соответственно, на рис. 1.6 и 1.7. В отличие от предыдущего примера значение квадрата такой функции обращается в нуль в центре плоскости и появляется четко

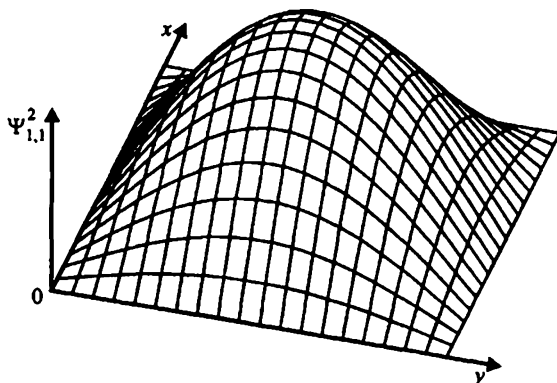


Рис. 1.5. Вид функции $\psi_{1,1}^2$ для частицы на плоскости xy

выраженная направленность вдоль оси x , так что максимально вероятные возможные области расположения частицы оказываются сдвинутыми от центра и отвечают значениям координат $x = L/4$, $y = L/2$ и $x = 3L/4$, $y = L/2$. Сходный вид имеют волновая функция и ее квадрат и в случае сочетания квантовых чисел $n_x = 1$ и $n_y = 2$. Однако при этом функция $\psi_{1,2}^2$ уже "вытянута" вдоль оси y . Таким образом, получается некоторая "направленность" расположения волновых функций и их квадратов. Функции двух рассмотренных состояний как бы вытянуты одна перпендикулярно другой. По значениям энергии состояния с $n_x = 2$, $n_y = 1$ и $n_x = 1$, $n_y = 2$ одинаковы (двойное вырождение).

Если рассмотреть трехмерную задачу, т.е. задачу о движении частицы в некотором кубе, то самое низкое невырожденное основное состояние отвечает сочетанию квантовых чисел $n_x = n_y = n_z = 1$. Следующим будет трижды вырожденное состояние, у которого $n_x = 2$, $n_y = 1$, $n_z = 1$; $n_x = 1$, $n_y = 2$, $n_z = 1$; $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 2$. Для невырожденного со-

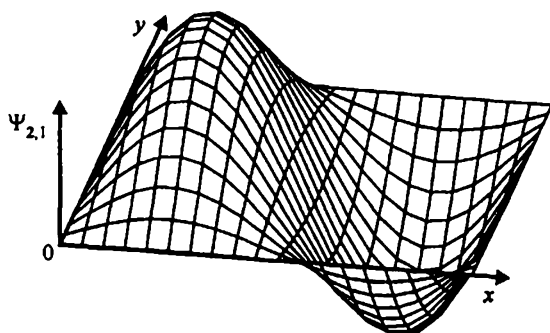


Рис. 1.6. Вид функции $\psi_{2,1}$ для частицы на плоскости xy

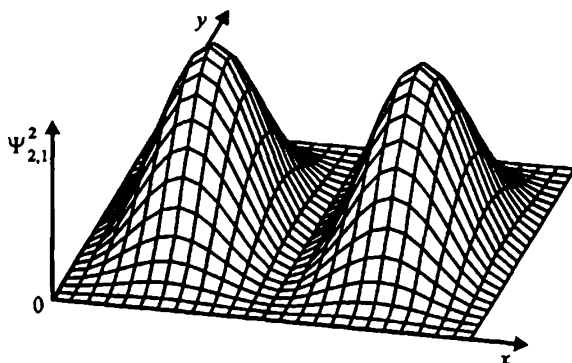


Рис. 1.7. Вид функции $\psi_{2,1}^2$ для частицы на плоскости xy

стояния наибольшая плотность вероятности будет соответствовать центру куба.

В трижды вырожденном состоянии получается "направленность" по осям x , y и z , отвечающая новому распределению вероятностей, такому, что в центре куба вероятность пребывания частицы равна нулю. Для состояния $n_x = 2$, $n_y = 1$, $n_z = 1$ получаются два наиболее вероятных состояния, когда координата x имеет значения $L/4$ и $3L/4$ ($y=z=0$). В двух других состояниях получается взаимно перпендикулярное расположение прямых, соединяющих максимумы функций ψ^2 .

Остановимся теперь на одном важном свойстве волновых функций. Для этого вернемся к одномерной задаче о состоянии частицы на отрезке $0-L$ (одномерный потенциальный ящик). Волновая функция для частицы в такой задаче имеет вид $\psi(x) = N \sin n\pi x/L$. Выберем теперь две любые точки A и A' находящиеся на равных расстояниях l слева и справа от середины отрезка. Говорят, что такие точки симметричны относительно центра отрезка. Координаты этих точек по оси x будут равны, соответственно, $\left(\frac{L}{2} - l\right)$ и $\left(\frac{L}{2} + l\right)$. Значения функции ψ для этих точек будут равны:

$$\psi(A \text{ или } A') = N \sin \left[\frac{\pi}{L} n \left(\frac{L}{2} \pm l \right) \right] = N \sin n \frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi l n}{L} \pm N \cos n \frac{\pi}{2} \sin \frac{\pi l n}{L}.$$

Видно, что при нечетных значениях квантового числа n

$$\psi(A) = \psi(A') = N \sin n \frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi l n}{L},$$

а при четных — $\psi(A) = -\psi(A') = N \cos n \frac{\pi}{2} \sin \frac{\pi l n}{L}$. Поскольку расстояние l было выбрано произвольно, поэтому для любой точки A в интервале от 0 до $L/2$ может быть указана симметричная ей точка A' в интервале от $L/2$ до L . Отсюда легко заключить, что все функции $\psi(x)$ для рассматриваемой задачи распадаются на два класса: не меняющие свой знак при переходе от левой половины отрезка к правой и меняющие знак на противоположный. Первые получили название *симметричных*, а вторые — *антисимметричных* относительно центра отрезка. Мы увидим далее, что такое поведение волновых функций, типичное при наличии так называемых

мого центра симметрии, приводит при излучении или поглощении атомами или молекулами энергии в форме электромагнитной волны к запрещению переходов между уровнями энергии, волновые функции для которых относятся к одному типу симметрии. Такие запреты называются *правилами отбора по симметрии* и играют важную роль в теории электронных спектров молекул.

Обратимся теперь к задаче о двухмерном потенциальном ящике. Выберем на плоскости четыре точки 1, 2, 3 и 4 с координатами, соответственно,

$$x_1 = \frac{L}{2} - l_x, \quad y_1 = \frac{L}{2} - l_y; \quad x_2 = \frac{L}{2} + l_x, \quad y_2 = \frac{L}{2} - l_y; \quad x_3 = \frac{L}{2} - l_x,$$

$$y_3 = \frac{L}{2} + l_y; \quad x_4 = \frac{L}{2} + l_x, \quad y_4 = \frac{L}{2} + l_y. \quad \text{Точка 1 будет симметрична точке}$$

2 относительно прямой, проходящей через центр квадрата со стороной L параллельно оси y . Точки 3 и 4 симметричны по отношению к точкам, соответственно, 1 и 2 относительно прямой, также проведенной через центр квадрата, но уже параллельно оси x .

$$\text{Если теперь учесть, что общая функция } \psi(x, y) = N \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L}$$

представляется просто произведением двух независимых функций $\psi(x)$ и $\psi(y)$, то, воспользовавшись результатами, полученными для одномерной задачи, можно сразу заключить, что все функции для разных сочетаний квантовых чисел n_x и n_y (разной четности их) разобьются на четыре группы:

- полностью симметричные относительно проведенных через центр квадрата прямых, параллельных осям координат;
- антисимметричные относительно таких прямых;
- симметричные относительно прямой, параллельной оси x и антисимметричные относительно прямой, параллельной оси y ;
- симметричные относительно прямой, параллельной оси y и антисимметричные относительно прямой, параллельной оси x .

Отмеченные здесь особенности поведения волновых функций являются частными случаями влияния центра симметрии. С этим встретимся при обсуждении образования химической связи и уровней энергии, в частности, в молекуле водорода.

В заключение заметим еще, что функции $\psi^2(x)$ и $\psi^2(x, y)$ всегда симметричны относительно элементов симметрии системы. Поэтому симметричны и распределения электронных плотностей.

Если вернуться к атому водорода, то окажется, что имеет место близкая аналогия. Для состояния $1s$, т.е. для состояния, когда главное квантовое число равно единице и два других квантовых числа равны нулю, получается функция, имеющая следующее аналитическое выражение: $\psi_{1s} \sim \exp(-r/\alpha)$, где $\alpha = \text{const}/Z$ (r — расстояние от центра ядра). Такая функция сферически симметрична с максимумом плотности в начале координат и спадающей плотностью по мере удаления от центра ядра (рис. 1.8).

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению, остановимся еще раз и более подробно на вопросе о наглядном изображении электронных распределений в атомно-молекулярных системах и трактовке соответствующих результатов вычислений.

Выше указывалось, что при использовании декартовой системы координат вероятность обнаружить частицу в малом объеме, который в данном случае имеет форму параллелепипеда со сторонами dx , dy и dz , центр которого расположен в точке с координатами x , y и z , определяется выражением:

$$dw = |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz ,$$

где $|\psi(x, y, z)|^2$ — квадрат модуля волновой функции, если она комплексная, и просто квадрат функции, если она действительная. Элемент объема $dV = dx dy dz$. Если частица — электрон, то можно также сказать, что величина dw будет одновременно характеризовать количество отрицательного заряда в окрестности данной точки, распределенного во всем пространстве электронного облака атома или молекулы. Если разбить все это пространство на малые кубики одинакового размера (метод сеток) и вычислить значения $|\psi(x, y, z)|^2$ для центра каждого кубика, то можно постро-

ить так называемую *гистограмму электронного распределения*. Для наглядности такие гистограммы строятся для кубиков, расположенных вдоль некоторой выбранной исследователем плоскости — сечения пространства атома или молекулы. Тогда гистограмма приобретает вид трехмерного изображения в виде столбиков с квадратными основаниями, центры которых расположены в точках, отвечающих серединам ячеек квадратной сетки, нанесен-

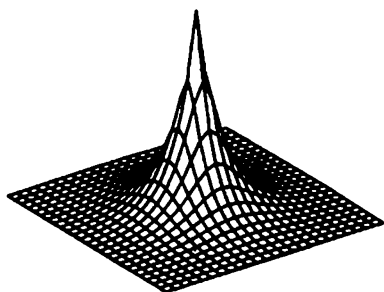


Рис. 1.8. Вид функции ψ_{1s} в декартовых координатах (плоскость xoy)

ной на выбранную плоскость. Высота каждого столбика соответствует количеству электронного заряда, сосредоточенного в каждом кубике. Считается, что кубики столь малы, а изменения электронного распределения не столь велики, что можно значения $|\psi(x, y, z)|^2$ считать неизменными в пределах каждого кубика. Тогда высота столбика будет определяться значением $|\psi(x, y, z)|^2$. Обычно затем гистограмма сглаживается, чтобы не было ступенек. В таком сглаженном виде рельефное изображение практически совпадает с изображением функции $|\psi|^2$, определяющей плотность электронного распределения или отрицательного заряда в электронном облаке в разных точках пространства молекулы.

Именно такие рельефы и соответствующие карты используются повсеместно в настоящем учебнике.

Важно отметить, что при применении декартовых координат при изучении гистограммы электронного распределения или рельефа функции $|\psi(x, y, z)|^2$ получен ответ на вопрос о том, какова плотность электронного облака (отрицательного заряда в нем) лишь в окрестности данной точки пространства.

Можно поставить вопрос по-другому: каково будет общее количество электронного заряда, или какова вероятность обнаружить частицу в определенном, уже не малом, объеме, например, в шаровом слое на некотором расстоянии от ядра? Для ответа на этот вопрос надо провести интегрирование функции $|\psi|^2$ в пределах выбранного объема. Это интегрирование можно провести в декартовых координатах, но целесообразно для упрощения задачи в частном случае перейти к другим координатам. Например, в случае атома выгодно воспользоваться сферическими координатами. В этих координатах положение точки А в пространстве характеризуется расстоянием r этой точки от начала координат (в атоме – атомного ядра), углом φ , отсчитываемым от оси x в плоскости xu до отрезка, проведенного от начала координат в точку, являющуюся проекцией точки А на плоскость xu и, наконец, углом θ между осью z и прямой, проведенной через точку А и начало координат.

Разумеется, при переходе к новым координатам надо не только сделать замену переменных в функции $|\psi|^2$, но и изменить элемент объема. В сферических координатах он будет равен $dV = r^2 \sin \theta \, dr \, d\varphi \, d\theta$. Бросается в глаза разница между элементом объема в декартовых и в сферических координатах: если в декартовых этот элемент не зависит от выбора положения точки в пространстве, то в сферических координатах элемент объема меняется при переходе от одной точки пространства к другой.

Выражение $dw = |\psi(r, \varphi, \theta)|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\varphi \, d\theta$ по-прежнему определяет вероятность обнаружения частицы в данной области пространства, но те-

перь эта вероятность зависит уже не только от величины $|\psi(r, \varphi, \theta)|^2$, но и от поведения самого элемента объема. Вот этот важнейший момент надо иметь в виду, когда сравниваются величины, найденные в разных системах координат.

Для атомов, в силу их естественной сферичности, при решении задачи в сферических координатах переменные разделяются и волновая функция приобретает вид: $\psi(r, \varphi, \theta) = R(r)Y(\varphi, \theta)$. Здесь $R(r)$ и $Y(\varphi, \theta)$ – радиальная и угловая составляющие. В соответствии с этим можно записать

$$dw = R^2(r)r^2 dr Y(\varphi, \theta) \sin \theta d\varphi d\theta.$$

Величина $R^2(r)r^2 dr$ определяет вероятность обнаружения частицы в окрестности dr точки r , расположенной на заданном расстоянии от ядра. Для $1s$ -состояния атома водорода поведение функции $R^2(r)r^2 dr$ совпадает с поведением функции $y = x^2 \exp(-2ax)$, где a – некоторая константа. Функция y имеет максимум в точке $x=1/a$. Соответствующее расстояние r_0 , равное для атома водорода $r_0=0,53 \cdot 10^{-8}$ см, называется *боровским радиусом*.

Если теперь сравнить этот вывод с изображенным на рис. 1.8 видом $1s$ -функции в декартовых координатах, то получается кажущееся противоречие: максимум функции $1s$ в декартовых координатах приходится на центр атома, а максимум радиального распределения отвечает боровскому радиусу. Это противоречие, однако, легко снимается, если учесть, что произведение $r^2 dr$ с точностью до постоянной равно объему шарового слоя толщины dr и радиуса r . Тогда функцию $R^2(r)$ можно трактовать как плотность вероятности обнаружения частицы в таком шаровом слое. При удалении точки в декартовом пространстве от центра ядра плотность вероятности обнаружения частицы в кубике $dV=dx dy dz$, содержащем эту точку, будет падать по экспоненте, но зато будет возрастать число таких кубиков, расположенных в шаровом слое заданного радиуса. В результате суммарная электронная плотность, сосредоточенная во всем шаровом слое, будет минимальной в непосредственной близости от ядра, затем начнет возрастать, достигая максимума при значении r , равном боровскому радиусу, а затем снова начнет падать вплоть до нуля.

Таким образом, все определяется тем, какой вопрос задан: какова электронная плотность в малом кубике пространства или какова она в тонком шаровом слое?

Продолжим теперь обсуждение свойств волновых функций атома водорода.

Состояние $1s$ является невырожденным. Состояние с главным квантовым числом, равным двум, является четырехкратно вырожденным. Одно состояние $2s$ также, подобно $1s$, сферически симметричное. Его собственная функция $\psi_{2s} \sim (2 - r/\alpha) \exp(-r/2\alpha)$.

Кроме того, состоянию с $n=2$ отвечают три $2p$ -функции. Для них имеется близкая аналогия с функциями для частицы, локализованной в пределах куба, т.е. появится четкая ориентация максимумов функции по осям координат.

Если ввести три оси координат x , y и z , выбрав их взаимно перпендикулярными, и совместить начало координат с ядром атома, то соответствующие волновые функции могут быть записаны в виде

$$\psi_{2p_x} \sim x \exp(-r/2\alpha), \quad \psi_{2p_y} \sim y \exp(-r/2\alpha), \quad \psi_{2p_z} \sim z \exp(-r/2\alpha).$$

Вид функций ψ_{2p_x} показан на рис.1.9. Еще более сложные d -функции имеют вид, показанный на рис.1.10. Таким образом, наиболее вероятными областями расположения электронов около ядра по осям являются области, сдвинутые по отношению к началу координат, подобно тому, как сдвинуты по отношению к центру квадрата или куба области наиболее вероятного пребывания частицы на плоскости (в квадрате) или в пространстве (в кубе).

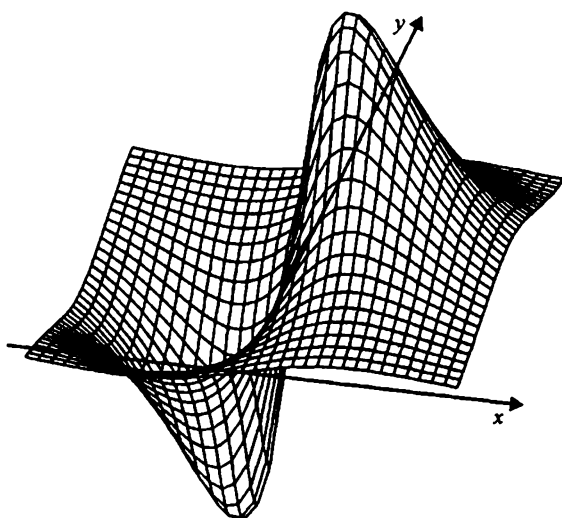


Рис. 1.9 Вид функции ψ_{2p_x} в декартовых координатах (плоскость $хоу$)

Это обстоятельство является весьма важным, в дальнейшем подробно его рассмотрим. Именно этим объясняется появление вполне определенных пространственных форм молекул.

В §1.2 было показано, что в тех случаях, когда происходит вырождение, линейная комбинация собственных функций уравнения Шрёдингера является решением этого же уравнения. Если построить линейную комбинацию из таких решений уравнения Шрёдингера для атома водорода, которые отвечают, например, четырехкратно вырожденным состояниям для главного квантового числа, равного двум, или девятикратно вырожденным состояниям для главного квантового числа, равного трем, то эти линейные комбинации снова будут одними из решений задачи.

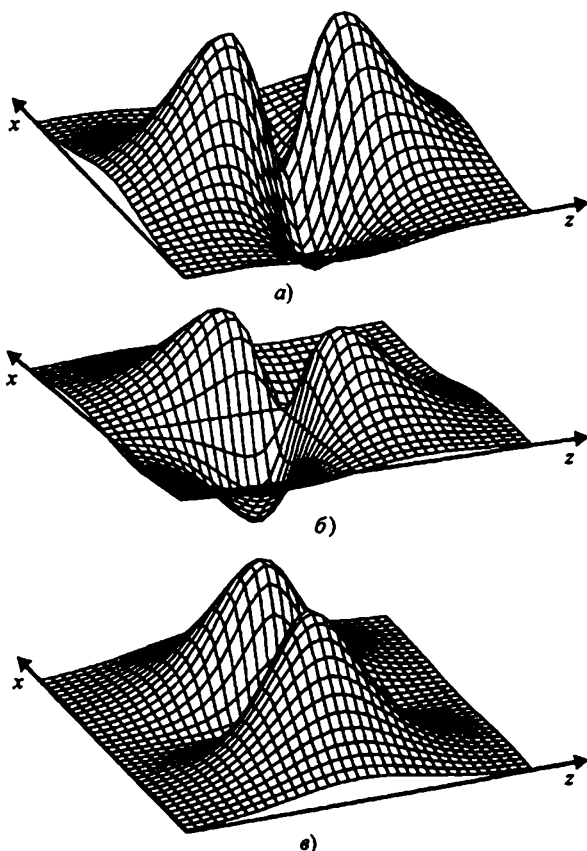


Рис. 1.10. Вид d -функции при разных значениях магнитного квантового числа: $m = 0$ (а); $m = 1$ (б); $m = 2$ (в)

Функции s -типа симметричны относительно центра атома (ядра), а p -типа – антисимметричны.

Пусть имеется некоторая функция (обозначим ее индексом (r) и будем называть *гибридной*), равная

$$\psi^{(r)} = c_1 \psi_{2s} + c_2 \psi_{2p_x} + c_3 \psi_{2p_y} + c_4 \psi_{2p_z}. \quad (1.12)$$

Стационарные решения уравнения Шрёдингера должны обладать свойством ортогональности и нормированности. Функция $\psi^{(r)}$ также должна быть нормированной. Это означает, что интеграл $\int (\psi^{(r)})^2 dV$, взятый во всем пространстве изменения соответствующей функции, равен единице.

Так как, в свою очередь, функции первоначального набора ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} , ψ_{2p_z} также являются ортонормированными, т.е. для них выполняется свойство $\int \psi_{2s}^2 dV = 1$ (аналогично для всех функций с индексом $2p$), то

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1.$$

Если с помощью линейной комбинации выразить через исходный набор собственных функций еще одну гибридную орбиталь и потребовать, чтобы такие орбитали были ортогональными, то для двух гибридных орбиталей должно выполняться соотношение $\int \psi_1^{(r)} \psi_2^{(r)} dV = 0$. Обозначая коэффициенты c_k в этих функциях соответственно $c_k^{(1)}$ и $c_k^{(2)}$, получаем

$$\sum_{k=1}^n c_k^{(1)} c_k^{(2)} = 0.$$

Преобразования базисных функций, в которых коэффициенты подчиняются отмеченным выше правилам так, что сумма квадратов коэффициентов c_k в одной функции равна единице, а сумма попарных произведений в двух разных функциях равна нулю, называются *линейными ортогональными преобразованиями*. Если имеется некоторое решение уравне-

ния Шрёдингера, являющееся вырожденным, то любое ортогональное преобразование этих собственных функций снова даст ортонормированный набор собственных функций, также являющихся решениями уравнения Шрёдингера для этого же вырожденного энергетического состояния. Поэтому в случае вырождения решение уравнения Шрёдингера, т.е. собственные функции, находится с точностью до некоторого ортогонального преобразования.

Построенные с помощью ортогональных преобразований гибридные собственные функции атома водорода обладают некоторыми важными признаками. Например, рассмотрим пару гибридных функций, построенных из $2s$ -функции и $2p$ -функции следующим образом:

$$\psi_{sp}^{(1)} = (\psi_{2s} + \psi_{2p_x}) / \sqrt{2}, \quad \psi_{sp}^{(2)} = (\psi_{2s} - \psi_{2p_x}) / \sqrt{2}.$$

Нетрудно убедиться, что функции $\psi_{sp}^{(1)}$ и $\psi_{sp}^{(2)}$ являются ортогональными и нормированными. Схематический вид этих функций для проекции на плоскость, включающую ось x , показан на рис.1.11. Существенное отличие этих функций, например, от функции ψ_{2p_x} заключается в том, что они приобретают не только направленность вдоль оси x , но и резко выраженную несимметрию по отношению к началу координат: максимум функции $\psi_{sp}^{(1)}$ резко сдвинут вправо, в то время как максимум функции $\psi_{sp}^{(2)}$ сдвинут на то же расстояние, но влево (рис.1.12). Эти функции обладают тем свойством, что если их зеркально отразить в плоскости, совпадающей с плоскостью координатных осей yz , то функция $\psi_{sp}^{(1)}$ перейдет в функцию $\psi_{sp}^{(2)}$, и наоборот. Следовательно, функции обладают свойством симметрии (в данном случае зеркальной).

Приведенные гибридные функции являются не единственными функциями, которые можно построить из набора $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей,

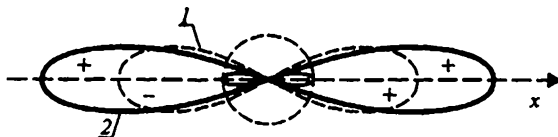


Рис. 1.11. Негибридные s - и p_x -атомные орбитали (1) и гибридные sp -орбитали (2)

отвечающих значению главного квантового числа, равного двум. Может быть построен еще, например, следующий набор:

$$\psi_1^{(r)} = \left(1/\sqrt{3}\right)\psi_{2s} + \left(2/\sqrt{6}\right)\psi_{2p_x},$$

$$\psi_2^{(r)} = \left(1/\sqrt{3}\right)\psi_{2s} - \left(1/\sqrt{6}\right)\psi_{2p_x} + \left(1/\sqrt{2}\right)\psi_{2p_y},$$

$$\psi_3^{(r)} = \left(1/\sqrt{3}\right)\psi_{2s} - \left(1/\sqrt{6}\right)\psi_{2p_x} - \left(1/\sqrt{2}\right)\psi_{2p_y}.$$

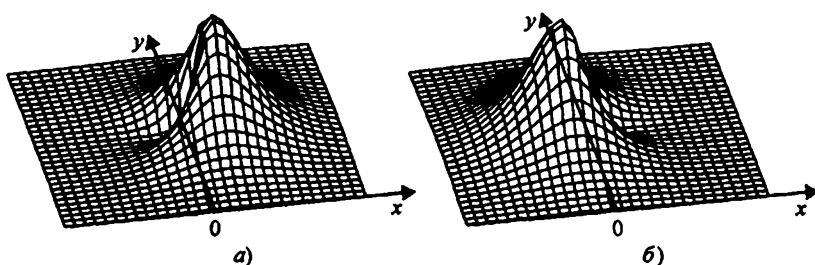


Рис. 1.12. Вид sp -гибридных орбиталей: заметно «оттенение» в правую и левую стороны соответственно

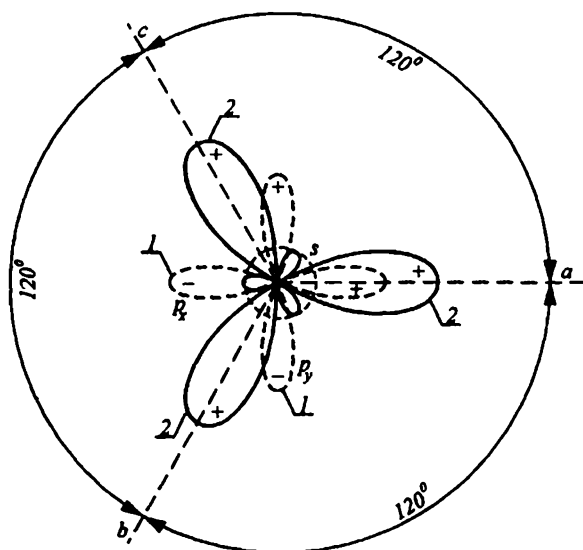


Рис. 1.13. Негибридные s -, p_x - и p_y -атомные орбитали (1) и симметризованные гибридные орбитали sp^2 (2)

Такие три гибридные функции также ортонормированы и имеют вид, показанный на рис. 1.13. Эти функции, во-первых, имеют резко выраженный сдвиг максимума в сторону от начала координат вдоль прямых, расположенных под углом 120° друг по отношению к другу, а во-вторых, они переходят друг в друга при повороте на этот угол. Еще более сложные гибридные орбитали могут быть получены в том случае, когда используются все четыре функции, отвечающие значению главного квантового числа, равного двум. Явный вид этих функций может быть записан так:

$$\psi_1^{(r)} = (\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) / 2,$$

$$\psi_2^{(r)} = (\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) / 2,$$

$$\psi_3^{(r)} = (\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) / 2,$$

$$\psi_4^{(r)} = (\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) / 2.$$

Схематически эти функции показаны на рис. 1.14. Они вытянуты вдоль диагоналей куба и каждая из четырех функций симметрична относительно «своей» диагонали. Если провести плоскость через любые две диагонали куба, вдоль которых «направлены» две гибридные волновые функции, то оси двух других функций будут лежать в перпендикулярной плоскости. Оси любой пары гибридных функций образуют друг с другом один и тот же угол $109^\circ 28'$ (тетраэдрический угол). Все гибридные функции обладают свойством симметрии. В частности, если одну из диагоналей куба, вдоль которой «вытянута» одна из гибридных функций, принять за ось вращения, то при последовательных поворотах вокруг этой оси на 120° три других гибридных функции будут переходить друг в друга.

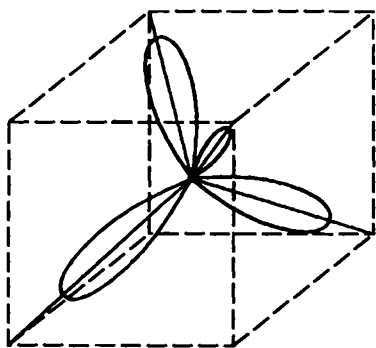


Рис. 1.14. Симметризованные гибридные орбитали типа sp^3

Приведенные выше гибридные функции, полученные различными сочетаниями $2s$ и $2p$ собственных функций атома водорода, называются соответственно sp -, sp^2 - и sp^3 - атомными орбиталями. Они играют важнейшую роль для понимания пространственных форм молекул, что будет рассмотрено в § 1.6.

Не следует думать, однако, что если бы мы сумели сфотографировать атом, то увидели бы объект с «торча-

щими» под определенными углами и отвечающими направлениям гибридных атомных орбиталей электронными облаками. Такая направленность появляется только тогда, когда есть взаимодействие данного атома с другим, т.е. в пространстве возникает выделенное направление. Свободный атом сферически симметричен.

Кажущееся противоречие с проведенным выше рассмотрением возникает потому, что пространственное расположение p -электронных облаков мы привязывали к вполне определенным образом выбранным декартовым координатным осям. Ясно, что, если повернуть такие оси в пространстве, то ничего в характере решения не изменится. Таким образом, возникает вырождение относительно вращения декартовых осей в пространстве. Строго говоря, для свободного атома решение должно иметь вид бесконечной суммы (соответствующим образом нормированной) решений, отвечающих всем возможным расположениям локальных связанных с атомом декартовых осей координат по отношению к внешней (лабораторной) декартовой системе. При любом объединении атомов в молекулу такое бесконечное вырождение снимается и реально обнаруживаются свойства направленности атомных орбиталей, в том числе и гибридных.

§ 1.5. Принцип Паули и заполнение электронных оболочек

Выше была рассмотрена одна частица в потенциальном ящике или один электрон около ядра (атом водорода). Представим теперь, что, как это и бывает в сложных атомах, около ядра находятся несколько электронов. Могут ли они все или хотя бы значительная их часть обладать одной и той же энергией или, что то же самое, находиться на одном и том же уровне энергии?

Если все электроны любого атома могли бы одновременно находиться на одном и том же основном (самом низком по энергии) уровне, то (в приближении невзаимодействующих электронов) частоты линий в оптических спектрах разных атомов (частоты излучаемых или поглощаемых электромагнитных волн) относились бы друг к другу как квадраты зарядов ядер этих атомов. Эксперименты показывают, однако, что, даже если пренебречь электронным взаимодействием, ожидаемого в указанном выше смысле сходства спектров не наблюдается.

Обобщение экспериментальных фактов по спектрам атомов и некоторых других позволило сформулировать один из важнейших в современ-

ной физике принципов – *принцип Паули* (по имени немецкого физика В.Паули, сделавшего это открытие). Данный принцип утверждает, что *в атоме в одном и том же состоянии, описываемом пространственной волновой функцией с квантовыми числами n , l и m_l , не может находиться более двух электронов*. Это правило сохраняется и тогда, когда уровень энергии (не вырожденный) характеризуется любым набором квантовых чисел в соответствии с числом степеней свободы системы.

Оказывается, что “магическое число” два связано с наличием у электрона дополнительного свойства, которое называется *спином*. Спин электрона — специфическое квантовое свойство, которое по аналогии (но лишь по аналогии) с классической физикой может быть названо собственным моментом импульса электрона. Это, конечно, не значит, что электрон представляет собой частицу, вращающуюся вокруг своей оси. Аналогия с моментом импульса используется не более чем для наглядности.

Подобно моменту импульса движущейся по окружности частицы возможные значения спина оказываются квантованными. Эксперименты показывают, что проекция спина электрона на любое выделенное направление может принимать лишь два значения: $\pm \hbar / 2$. Эти величины можно рассматривать как дополнительное квантовое число, которое принимает два дискретных значения: $\pm 1/2$ (в долях $\hbar$).

Учитывая это, можно несколько иначе сформулировать принцип Паули: *в состоянии, определенном одним набором квантовых чисел, включая и спиновое квантовое число, может находиться не более чем один электрон*.

Принцип Паули и принцип минимального значения энергии в основном состоянии атома позволяют сформулировать *закон заполнения возможных энергетических состояний в атомах с большим числом электронов*. Если имеется только один электрон, то он должен находиться в состоянии $1s$, где главное квантовое число равно единице и значение энергии наименьшее. В таком же состоянии может находиться и второй электрон, причем электроны должны иметь разные спиновые квантовые числа, т.е. их спины должны быть направлены противоположно. Поскольку $1s$ -состоянию соответствует только один набор пространственных квантовых чисел, то больше электронов в этом состоянии быть не может. Такая ситуация отвечает атому He. Следующий атом (Li) имеет три электрона. Этот третий электрон должен быть обязательно в одном из состояний с главным квантовым числом, равным двум. При дальнейшем заполнении энергетических уровней, т.е. при переходе от атома Li к атому Ne, следует иметь в виду следующее. Состояние с главным квантовым числом, равным двум, четырехкратно вырождено. Следовательно, этому со-

стоянию отвечают четыре различных пространственных атомных орбитали с различными наборами орбитальных и магнитных квантовых чисел. В этих состояниях может размещаться, очевидно, восемь электронов — по два на каждую атомную орбиталь.

Электроны в следующих атомах заполняют состояния, которые отвечают главному квантовому числу, равному трем. Для этого состояния характерно девятикратное вырождение. Значит на уровне энергии может быть 18 электронов.

Продолжая эти рассуждения, нетрудно получить следующее общее правило: *на уровне энергии с главным квантовым числом n максимально можно разместить $2n^2$ электронов.*

Это правило размещения электронов в атомах по уровням энергии приводит к вполне определенным закономерностям в спектрах, что делает возможным его экспериментальную проверку. Так, например, в спектре неона уже нельзя наблюдать переходы между уровнями, отвечающими изменениям главного квантового числа от единицы до двух, поскольку соответствующие нижние состояния заняты электронами. Для того, чтобы переходы между уровнями стали возможными, необходимо иметь на одном из них хотя бы одно «свободное место».

Здесь необходимо сделать одно принципиальное замечание. Выше при выводе правила заполнения уровней энергии или атомных орбиталей электронами не учитывались взаимодействия электронов. Между тем электроны в атоме испытывают взаимные влияния. Прежде всего это кулоновское отталкивание одного электрона от другого. Есть и другие типы взаимодействий — как магнитные.

Все это приведет к тому, что правило $2n^2$ начинает нарушаться, особенно для атомов, где электронов много. Тем не менее оно продолжает сохраняться как достаточно хорошее приближение к реальности. Наличие нескольких электронов в атоме приводит еще к одному следствию, а именно к тому, что происходит расщепление уровней, отвечающих одному и тому же значению главного квантового числа. В результате в области, соответствующей энергии с заданным значением главного квантового числа, появится целая группа уровней. Разумеется, это приведет к усложнению спектра, который становится гораздо более богатым линиями, чем в том случае, когда между отдельными электронами нет взаимодействия.

Современная квантовая теория атомов позволяет не только понять основные закономерности в спектрах, но и с большой степенью точности рассчитать положение отдельных линий. Очень хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных частот подтверждает правильность ис-

пользованных основных закономерностей и соответствующего математического аппарата.

В заключение следует отметить, что во всех случаях была использована нерелятивистская квантовая механика.

В квантовой механике существует два основных вида уравнений, определяющих состояние микрочастиц. Это уравнение Шрёдингера, которое в какой-то степени является аналогом ньютоновского уравнения движения в классической механике, и другое, более сложное — уравнение Дирака. Оно является аналогом уравнения для движения классической частицы со скоростями, сравнимыми со скоростью света. Подобно тому, как уравнение движения Ньютона является инвариантным относительно преобразований Лоренца, уравнение Шрёдингера также не является релятивистски инвариантным. Релятивистски инвариантным является только уравнение Дирака. Характерная особенность этого уравнения в том, что в нем непосредственно учитывается существование спинов электронов.

На этом закончим обсуждение атома и перейдем к главному интересующему нас объекту — молекуле.

§ 1.6. Строение молекул

Молекулой называется электрически нейтральное образование, которое состоит из нескольких, иногда очень большого числа, ядер и соответствующего числа, тоже, естественно, очень большого, электронов. Необходимо добавить, что молекула является еще носителем определенных химических свойств. Это приводит к дополнительным условиям. Пока этой стороны не будем касаться. Чтобы понять некоторые основные закономерности, определяющие строение молекул, обратимся к простейшей молекуле — молекуле водорода.

Молекула водорода состоит из двух протонов (ядер атомов H) и двух электронов. Протоны расположены на расстоянии приблизительно $1\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=10^{-8}\text{ см}$). Протоны, так же как и любые ядра в более сложных молекулярных образованиях, должны отталкиваться друг от друга по закону Кулона. Поэтому существование стабильной частицы может быть объяснено только тем, что взаимное отталкивание протонов компенсируется притяжением этих протонов к электронам. Чтобы такое электронно-ядерное притяжение компенсировало ядерно-ядерное отталкивание, должна быть достаточно большая степень вероятности нахождения электрона

между ядрами. Поэтому не случайно одной из первых моделей двухатомной молекулы была своеобразная планетарная модель, в которой электрон, располагаясь в плоскости между двумя ядрами, вращался вокруг оси, соединяющей эти два ядра (рис. 1.15). Эта модель, разумеется, имеет тот же недостаток, что и модель атома, в которой электроны вращаются вокруг ядра. Как в том, так и в другом случае вращающиеся заряженные

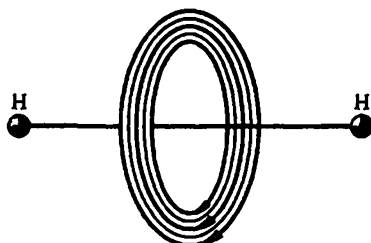


Рис. 1.15. Планетарная модель молекулы водорода

частицы должны были бы непрерывно излучать электромагнитную энергию, что экспериментально не подтверждается. Однако сама идея о том, что отрицательный заряд должен располагаться между положительно заряженными ядрами, является совершенно правильной. Достаточно точные расчеты, осуществленные на основании методов квантовой механики, показывают, что действительно в области между ядрами должна быть повышенная плотность вероятности нахождения электрона, т.е. должна быть повышенная плотность заряда в электронном облаке, имитирующем задаваемое квадратом модуля волновой функции распределение отрицательного (электронного) заряда.

Подобные расчеты можно провести, пользуясь следующим общим приемом. Чтобы понять его, вернемся к уравнению Шрёдингера для многих частиц.

В § 1.2 было введено понятие оператора. Используя его, уравнение Шрёдингера можно переписать в символической форме

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где символом $\hat{H}$ обозначено выражение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1} \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) + U \right].$$

Составим теперь выражение:

$$\psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1} \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) + U \right] \psi = E |\psi|^2.$$

В символической записи с использованием понятия оператора это выражение может быть записано следующим образом:

$$\psi^* \hat{H} \psi = E |\psi|^2.$$

Проинтегрируем это выражение по всей области задания функции ψ , т.е. вычислим интеграл

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dV = E \int |\psi|^2 dV.$$

Теперь представим, что предварительно было решено уравнение Шрёдингера и найдена совокупность его собственных значений E_n и собственных функций ψ_n . Подставим эти функции в выражение для записанного интеграла. Тогда

$$\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n dV = E_n \int |\psi_n|^2 dV.$$

Функции ψ_n должны быть нормированы, т.е. следует положить $\int |\psi_n|^2 dV$ равным единице. Окончательно получим выражение

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n dV,$$

где E_n — энергия, которую может иметь частица в одном из стационарных состояний.

Пусть известна не точная функция $\psi_n = \psi_n(\text{точн})$, т.е. не точное решение уравнения Шрёдингера, а некоторая приближенная функция $\psi_n(\text{прибл})$. Тогда

$$E_{n(\text{прибл})} = \int \psi_{n(\text{прибл})}^* \hat{H} \psi_{n(\text{прибл})} dV.$$

По мере уточнения решения, т.е. по мере того как функция ψ_n (прибл) приближается к ψ_n (точн), значение $E_{n(\text{прибл})}$ стремится к $E_{n(\text{точн})}$. Такое свойство интеграла указывает путь поиска приближенных решений уравнения Шрёдингера в произвольном случае: надо найти приближенное решение и затем, варьируя его, например, с помощью изменения параметров соответствующей приближенной функции, так менять значение E_n , чтобы оно стремилось к $E_{n(\text{точн})}$. При этом приближенное значение $E_{o(\text{прибл})}$ для основного состояния ($n=0$), т.е. состояния с наименьшей возможной энергией, оказывается, как правило, большим, чем точное значение энергии, отвечающее основному состоянию $E_{o(\text{прибл})} > E_{o(\text{точн})}$. Следовательно варьировать значение приближенной волновой функции нужно таким образом, чтобы $E_{o(\text{прибл})}$ все время уменьшалось до некоторого предельного значения. Тогда $E_{o(\text{прибл})}$ становится почти равным $E_{o(\text{точн})}$. Такой способ математического поиска решения соответствует физическому правилу о том, что любая способная рассеивать энергию в пространство система, предоставленная сама себе, стремится занять состояние с наименьшей стационарной полной энергией.

Математически такая процедура реализуется в методе Ритца (см. введение к гл. 6).

Вернемся теперь к молекуле водорода. Запишем уравнение Шрёдингера для электронов, движущихся в кулоновском поле двух протонов:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + U_1(1) - \right. \\ \left. -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U_2(2) + \right. \\ \left. + U_2(1) + U_1(2) + U(1,2) \right] \psi = E \psi, \quad (1.13)$$

где $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ — декартовы координаты соответственно первого и второго электронов; $U_1(1)$ и $U_2(2)$ — потенциальные функции кулоновского взаимодействия первого электрона с первым протоном и второго электрона со вторым протоном; $U_2(1)$ и $U_1(2)$ — потенциальные функции

кулоновского притяжения первого электрона ко второму ядру и наоборот; $U(1,2)$ — потенциальная функция электрон-электронного отталкивания.

Первые два члена в уравнении полностью совпадают с теми, которые отвечали бы уравнению Шрёдингера для движения электрона в поле одного (первого) протона, т.е. уравнению Шрёдингера для атома водорода с первым протоном в качестве центра. Аналогичный смысл, но для второго протона, имеют вторые два члена.

Если воспользоваться символической операторной записью и обозначить $\hat{H}(1)$ — гамильтониан задачи о движении первого электрона в поле лишь первого протона (задача об атоме водорода) и ввести аналогично обозначение $\hat{H}(2)$ для второго электрона, то уравнение Шрёдингера запишется в следующей форме:

$$\left[\hat{H}_1(1) + \hat{H}_2(2) + U_2(1) + U_1(2) + U(1,2) \right] \psi = E \psi .$$

Такое уравнение можно было бы решить описанным выше приближенным способом. Чтобы построить некоторую приближенную волновую функцию, будем рассуждать следующим образом. Молекула водорода образуется в результате объединения двух атомов водорода, электроны которых находятся в основных $1s$ -состояниях. Пусть два атома водорода находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях, когда их взаимодействия еще малы. Тогда около каждого атома будет свое электронное облако, плотность которого будет определяться квадратом функции ψ_{1s}^2 , центрированной на первом или втором атомных ядрах*. Общее распределение электронной плотности в пространстве, охватывающем два атома, можно передать квадратом волновой функции $\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)} = \psi$, где $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ — сферические атомные $1s$ -волновые функции, центрированные на первом и втором ядрах. Такая форма волновой функции удовлетворяет тому условию, что, когда рассматривается область около ядра H_1 , то все распределение электронной плотности определяется функцией $\left(\psi_{1s}^{(1)} \right)^2$. В окрестности ядра H_2 эта плотность определяется функцией $\left(\psi_{1s}^{(2)} \right)^2$.

При сближении ядер картина меняется. Электрон первого атома испытывает влияние второго ядра, и наоборот. В результате электронная

* Здесь и далее используются действительные функции.

плотность первого ядра вытягивается в сторону второго, а второго в сторону первого. Следовательно, электрон первого атома попадает в область второго и наоборот. В результате вероятность пребывания каждого из электронов около своего ядра уменьшается. Это можно учесть, если функции

$\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ умножить на коэффициенты соответственно c_1 и c_2 , меньшие единицы. Тогда функция ψ примет вид

$$\psi = c_1 \psi_{1s}^{(1)} + c_2 \psi_{1s}^{(2)}.$$

Такую форму приближенной волновой функции уже всей молекулы принято называть *молекулярной орбиталью* в виде линейной комбинации атомных орбиталей: МО ЛКАО.

Коэффициенты c_1 и c_2 можно найти путем поиска минимума $E_{\text{прибл}} = \int \psi \hat{H} \psi dV$. Однако поступим иначе, воспользовавшись тем, что вследствие симметрии молекулы водорода распределение электронной плотности на одинаковых расстояниях в заядерной области слева и справа от ядер H_1 и H_2 должно, очевидно, быть одинаковым.

Так как электронная плотность в молекуле, отвечающая функции $\psi = c_1 \psi_{1s}^{(1)} + c_2 \psi_{1s}^{(2)}$, равна

$$\psi^2 = c_1^2 \left(\psi_{1s}^{(1)} \right)^2 + 2c_1 c_2 \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} + c_2^2 \left(\psi_{1s}^{(2)} \right)^2,$$

то требуемая симметрия будет иметь место, только если $c_1^2 = c_2^2$ или $c \equiv c_1 = \pm c_2$.

Следовательно,

$$\psi = c \left(\psi_{1s}^{(1)} \pm \psi_{1s}^{(2)} \right).$$

Из условия

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^2 dV = c^2 \left[\int \left(\psi_{1s}^{(1)} \right)^2 dV + \int \left(\psi_{1s}^{(2)} \right)^2 dV \pm 2 \int \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} dV \right] \\ &= c^2 (2 \pm 2S) \end{aligned}$$

может быть найден коэффициент c :

$$c = 1/\sqrt{2 \pm 2S}.$$

Символом S обозначен интеграл $\int \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} dV$, который меньше единицы (но положителен) и вообще невелик, так как область, где функции $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ одновременно отличны от нуля (*область перекрывания*), сравнительно небольшая.

Таким образом, находим две возможные волновые функции молекулы водорода:

$$\psi_1 = (\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2 + 2S},$$

$$\psi_2 = (\psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2 - 2S},$$

или, пренебрегая S ,

$$\psi_{1,2} = (\psi_{1s}^{(1)} \pm \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2}.$$

Рельефные изображения этих функций и их квадратов приведены на рис. 1.16-1.19.

Пользуясь соотношением $E_{\text{прибл}} = \int \psi_{\text{прибл}} \hat{H} \psi_{\text{прибл}} dV$, находим два возможных уровня энергии:

$$E_{1,2} = \left[\int \psi_{1s}^{(1)} \hat{H} \psi_{1s}^{(1)} dV + \int \psi_{1s}^{(2)} \hat{H} \psi_{1s}^{(2)} dV \pm 2 \int \psi_{1s}^{(1)} \hat{H} \psi_{1s}^{(2)} dV \right] / 2$$

(оказывается, см. ниже §1.9, что $\int \psi_{1s}^{(1)} \hat{H} \psi_{1s}^{(2)} dV = \int \psi_{1s}^{(2)} \hat{H} \psi_{1s}^{(1)} dV$).

Функции $\psi_1 = (\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2}$ отвечает электронная плотность, распределенная по закону $\psi_1^2 = \left[(\psi_{1s}^{(1)})^2 + 2 \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} + (\psi_{1s}^{(2)})^2 \right] / 2$. Так как значения функций $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ всюду положительны, то между ядра-

ми к электронной плотности, получающейся за счет наложения квадратов функций $(\psi_{1s}^{(1)})^2$ и $(\psi_{1s}^{(2)})^2$, добавляется положительная электронная плотность $2\psi_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(2)}$. В результате между ядрами образуется сгусток электронной плотности. Нетрудно видеть, что для функции $\psi_2 = (\psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2}$ электронная плотность между ядрами, создаваемая за счет перекрывания функций $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$, наоборот, уменьшается на величину $2\psi_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(2)}$.

Удерживаться ядра друг около друга могут только из-за притяжения к электронному облаку, сосредоточенному между ними. Простое перекрывание функций $(\psi_{1s}^{(1)})^2$ и $(\psi_{1s}^{(2)})^2$ достаточной для этого межъядерной электронной плотности создать не может. Чтобы возникла стягивающая атомы сила, необходимо появление между ядрами добавочной электронной плотности.

Потому вправе ожидать, что система будет устойчива в первом случае и неустойчива во втором.

Поэтому функция первого типа получила название *связывающей молекулярной орбитали*, а второго типа — *разрыхляющей молекулярной орбитали*.

Более детальное рассмотрение показывает, что и уровень энергии, отвечающий функции $\psi_1 = (\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2}$, меньше по своему значению, чем уровень энергии, отвечающий функции $\psi_2 = (\psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)})/\sqrt{2}$. Эти

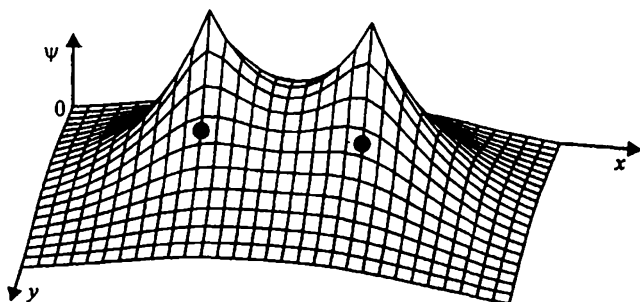


Рис. 1.16. Карта значений функции $\psi = (\psi_1 + \psi_2)/\sqrt{2}$ на плоскости, проведенной через связь в молекуле водорода: черными кружками обозначены места расположения ядер атомов водорода (протонов)

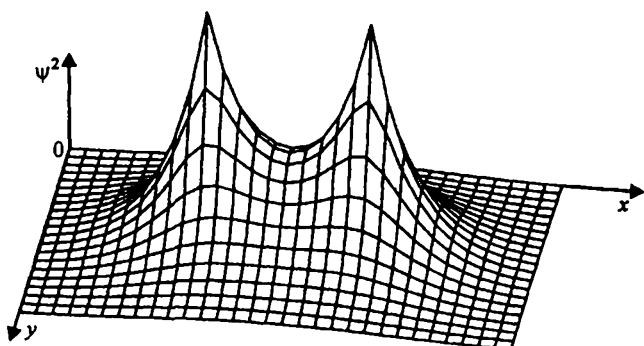


Рис. 1.17 Карта значений функции $\psi^2 = (\psi_1 + \psi_2)^2 / 2$ на плоскости, проведенной через связь в молекуле водорода

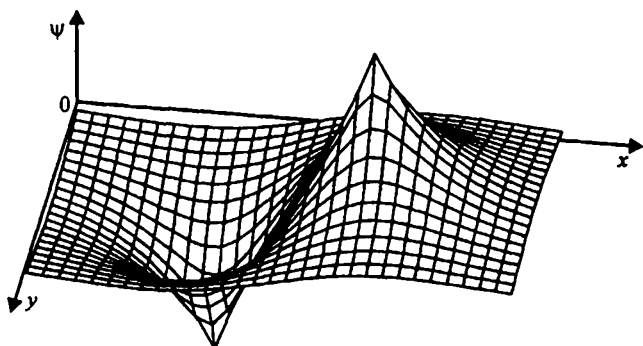


Рис. 1.18. Карта значений функции $\psi = (\psi_1 - \psi_2) / \sqrt{2}$ на плоскости, проведенной через связь в молекуле водорода

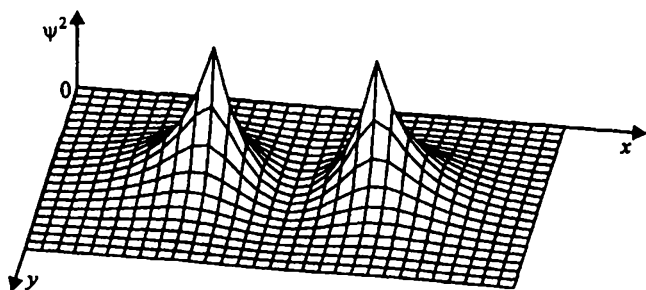


Рис. 1.19. Карта значений функции $\psi^2 = (\psi_1 - \psi_2)^2 / 2$ на плоскости, проведенной через связь в молекуле водорода

уровни, в свою очередь, по энергиям находятся соответственно ниже и выше уровня для невзаимодействующих атомов водорода.

Такой результат позволяет понять, почему два атома водорода, находясь близко один около другого, стремятся объединиться в молекулу водорода: при таком объединении получается выигрыш в энергии.

Состояние, отвечающее собственной функции ψ_2 и энергии E_2 , имеет большую энергию, чем суммарная энергия двух атомов водорода. Такое состояние следует отнести к возбужденному состоянию рассматриваемой нами системы. Для молекулы H_2 оно будет неустойчивым.

Еще один весьма важный результат. Он заключается в том, что если первоначально имелись два одинаковых энергетических состояния с функциями $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$, принадлежащими различным атомам (различным

притягивающим центрам), то объединение их в одну систему приводит к появлению двух уровней энергии, т.е. первоначальное дважды вырожденное состояние расщепилось на два уровня с энергией, большей и меньшей, чем энергия, отвечающая невзаимодействующим атомам.

Более детальное рассмотрение (см. гл. 4) показывает, что вообще в любых молекулах, если представить некоторый распределенный в пространстве электрический заряд с плотностью, равной $|\psi|^2$, классическое электростатическое взаимодействие ядер атомов с электронным облаком компенсирует ядерные отталкивания. Действующие в молекулах силы притяжения и отталкивания имеют, таким образом, классическую природу, классическое толкование, но, конечно, квантовое распределение электронов выражается в той плотности, которую мы должны приписать для распределения отрицательного заряда внутри общего электронного облака.

Чтобы электронное облако за счет электрон-ядерного притяжения было способно компенсировать отталкивание ядер, плотность электрического отрицательного заряда между ядрами должна быть достаточно велика. Такая плотность создается именно тогда, когда атомные орбитали в середине между ядрами или вообще в пространстве между ядрами складываются между собой с некоторыми коэффициентами.

Если имеются одинаковые ядра, то такие коэффициенты оказываются одинаковыми. В случае, если ядра различные (например, в молекуле LiF), уже не существует симметрия, а наибольшая плотность электронов смещена в сторону одного из ядер (атома фтора) (рис. 1.20).

У атома лития, от которого электроны оттягиваются в сторону фтора, возникает некоторый положительный нескомпенсированный заряд. Этот заряд притягивается к той части электронной плотности, которая сосре-

доточена в основном около атома фтора. В свою очередь, присутствие атома лития приведет к тому, что распределение электронов вокруг атома фтора уже не будет симметричным относительно его центра. Максимум электронной плотности будет слегка смещен к атому Li.

В результате на ядро фтора будет действовать кулоновская сила, стремящаяся сдвинуть его в направлении атома Li. Таким образом и создаются встречные силы, удерживающие два атома от разлета на бесконечные расстояния.

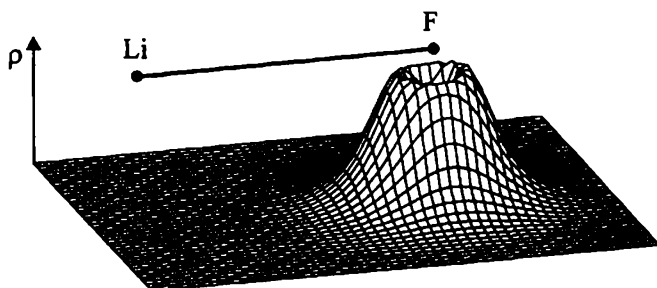


Рис. 1.20. Рельефное изображение валентной электронной плотности в молекуле LiF. Плоскость чертежа содержит связь LiF. Положения атомов Li и F указаны сверху рисунка. Видно, что практически вся электронная плотность сосредоточена вокруг атома F. Это характерно для чисто ионной связи

Попробуем теперь объяснить, почему молекулы имеют вполне определенную геометрическую форму или почему в молекулах связь образуется под вполне определенными углами, а не произвольно.

Для образования связи необходимо, чтобы электрон имел возможность совершать движение как около одного атома связи, так и около другого атома связи.

Для ядер с большими зарядами внутренние $1s$ -электроны с очень большой силой притягиваются к своим ядрам. Заставить их двигаться в пространстве, существенно отличающемся от их первоначальной области локализации, за счет появления на некотором расстоянии от своего атома другого атома, практически невозможно. Поэтому электроны, находящиеся на внутренних оболочках, обычно не принимают участия в образовании химических связей. Химические связи, главным образом, образуются за счет электронов внешних оболочек или за счет электронов, находящихся в оболочках с большими главными квантовыми числами. Эти электроны и получили название *валентных*.

Вспомним теперь, как образуются электронные оболочки в атоме углерода. В этом атоме два электрона занимают нижнее $1s$ -состояние и не принимают участия в образовании химических связей.

Следующие электроны, согласно принципу Паули, располагаются в состоянии, где главное квантовое число равно двум. Это не только более высокое энергетическое состояние, такое, что движение электронов, ему соответствующих, легче изменить из-за присутствия соседнего атома, но, что очень важно, состояние, в котором атомные орбитали имеют четко выраженную относительную направленность. Напомним, что распределение электронной плотности в свободных атомах всегда сферически симметрично из-за вырождения, связанного с возможностью произвольного вращения в пространстве. Присутствие второго атома создает выделенное направление и приводит к снятию вырождения и проявлению "направленных" свойств атомных орбиталей. Особенно это проявляется в гибридных состояниях, которые получаются на основании линейной комбинации атомных орбиталей типов $2s$ и $2p$.

Такие гибридные орбитали не только располагаются по отношению друг к другу под вполне определенным углом, но и обладают еще тем свойством, что отвечающая им электронная плотность сдвинута в одном из направлений.

Значит, если связь образуется наложением двух атомных орбиталей двух разных атомов, у которых ядра расположены на прямой, отвечающей направлению гибридной орбитали, то имеются все основания для того, чтобы электронная плотность в промежутке между двумя атомами имела максимальное значение. В этом случае и связь будет наиболее прочной, потому что притяжение двух ядер к сосредоточенному между ними значительному электронному заряду максимальна по величине.

Если теперь третий атом попадает в промежуток между двумя направленными гибридными орбиталями, то он не встретит на своем пути участок с достаточно большой электронной плотностью: связь в этом направлении образоваться не может (рис. 1.21). Наиболее выгодным для образования связи будет направление, отвечающее другой гибридной орбитали.

Гибридные орбитали могут образовывать друг с другом некоторые

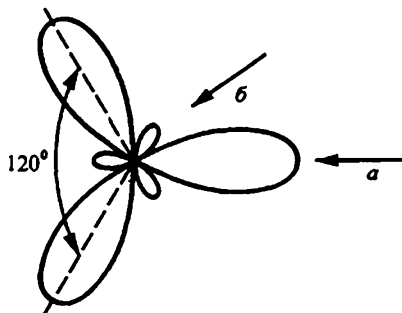


Рис. 1.21. Образование связи возможно вдоль направления a и невозможно вдоль b

типичные сочетания, а именно: они могут иметь противоположное направление (sp -гибридизация); располагаться под углом 120° в одной плоскости (sp^2 -гибридизация); образовывать некоторую пространственную фигуру, такую, что угол между каждой парой соседних орбиталей составляет $109^\circ 28'$ (sp^3 -гибридизация).

Значит, углерод с наибольшей вероятностью должен образовывать связи под углами 180 , 120 и 109° . Такие связи характерны для органических соединений.

Например, молекула ацетилена имеет линейную структуру, в молекуле этилена связи образуются под углом 120° ; в молекуле метана связи расположены так, что они из центра смотрят в вершины куба (рис.1.22).

Так как образование связей вдоль определенных направлений является наиболее выгодным, то молекула и приобретает вполне определенную геометрическую форму.

Обратим еще раз внимание на то, что такая геометрическая форма становится вполне закономерной именно в том случае, если выполняется принцип Паули. Если бы этот принцип не выполнялся и все электроны атома могли расположиться, например, в состоянии $1s$, то специфических для органических соединений выделенных преимущественных направлений образования химической связи не было бы, и в этом случае не наблюдались бы характерные устойчивые геометрические формы, свойственные органическим многоатомным молекулам.

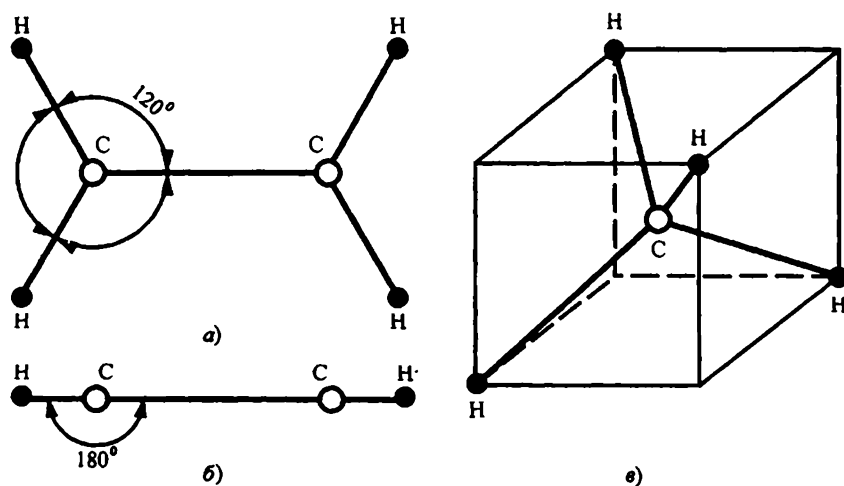


Рис. 1.22. Структура молекул этилена (а), ацетилена (б) и метана (в)

Условие образования связи в молекулах преимущественно в тех направлениях, при которых атомные орбитали соседних атомов, принадлежащих одной связи, максимально налагаются друг на друга, что и приводит к появлению значительного электронного заряда между атомами, называется *принципом максимального перекрытия*. Он позволяет, зная свойство атомных орбиталей отдельных атомов, во многих случаях с достаточно высокой степенью точности предсказать геометрическую форму сложных молекул, не производя детальных вычислений.

Мы видели также, что объяснить существование молекул и их пространственных форм удастся на основании представлений о специфическом волновом движении микрочастиц, соответствующего аппарата квантовой механики и на основании предположения о кулоновских взаимодействиях между частицами, составляющими молекулу. Можно поэтому сказать, что молекулы состоят из частиц, движущихся по квантовым законам, но взаимодействующих между собой по законам классической электростатики. Конечно, для объяснения более сложных фактов, чем просто факт существования молекул с их вполне определенной геометрической конфигурацией, необходимо пользоваться и более сложными представлениями, на которых, однако, мы останавливаться будем.

Разумеется, ядра в молекулах не могут быть жестко закреплены в каких-то относительных положениях за счет кулоновских отталкиваний друг от друга и кулоновского притяжения к распределенному электрическому заряду. Они будут совершать около этих положений колебательные движения, что и приводит к появлению инфракрасных спектров.

Таким образом, если спектр атома связан только с изменением состояния электронов или с электронными переходами, то в спектре молекул наряду с электронными переходами появляются и определенные спектральные полосы, отвечающие ядерным движениям.

Более того, молекула может вращаться как целое. Если такая система имеет дипольный момент, то это приведет к появлению вращательного спектра, наблюдаемого в далекой инфракрасной области или на границе инфракрасной области и диапазона коротких радиоволн.

Молекула существует за счет компенсации сил ядерного отталкивания силами электронно-ядерных притяжений. На первый взгляд создается впечатление, что возникает противоречие с *теоремой Ирншоу*, согласно которой статическая система, состоящая из электрических зарядов, находясь в состоянии устойчивого равновесия не может.

Однако никакого противоречия на самом деле не существует. Теорема Ирншоу справедлива для совокупности точечных постоянных зарядов. Если расстояния между ядрами изменяются, то электронное облако меня-

ет свои свойства. Например, при сокращении расстояния между ядрами электроны начинают как бы выталкиваться из межатомного промежутка. В результате электронная плотность уменьшается и стягивающая сила уже не может преодолеть ядерного отталкивания. В самом деле, чем меньше расстояния между ядрами, тем труднее удержать электроны между ними с помощью кулоновских притяжений этих электронов к ядрам. Конечно, чем больше расстояние между ядрами, тем легче попадают электроны в межъядерный промежуток, но до известного предела. Если это расстояние значительно увеличивается, то перекрывание атомных орбиталей, образующих волновую функцию данной связи, начинает обращаться в нуль.

Итак, ядра удерживаются у своих положений устойчивого равновесия потому, что изменение их взаимных расстояний приводит к необходимой соответствующей перестройке электроинного облака. Такая перестройка не принимается во внимание при формулировке теоремы Ирншоу.

Попробуем теперь использовать некоторые другие результаты, полученные при обсуждении поведения электронов в потенциальном одномерном ящике, ограничиваясь двухатомной молекулой.

Электроны, находящиеся между ядрами и притягивающие эти ядра, находятся в некоторой локализованной области пространства, размер которой приблизительно равен расстоянию между ядрами. Учитывая результаты решения задачи о частице в потенциальном ящике, в грубом приближении их кинетическую энергию можно принять обратно пропорциональной квадрату расстояния между ядрами. Кроме того, электроны обладают потенциальной энергией притяжения к ядрам. По аналогии с законом Кулона предположим, что эта

энергия обратно пропорциональна расстоянию между ядрами. Таким образом, для полной энергии электрона, находящегося в поле двух ядер, получаем:

$$E = a/L^2 - b/L.$$

Во второй член этой формулы можно включить и подчиняющуюся закону обратных расстояний энергию отталкивания двух ядер. При соответствующих коэффициентах a и b функция имеет характерный вид с вполне определенным минимумом (рис. 1.23).

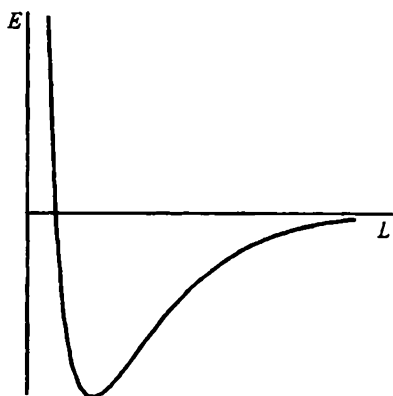


Рис. 1.23. Потенциальная функция системы, состоящей из ядер и электронов

Этот минимум отвечает равновесному состоянию молекулы или ее наиболее вероятной длине.

Если рассмотреть движение ядер как достаточно тяжелых частиц в рамках классической механики, то можно заключить, что эти ядра будут совершать колебания около положения равновесия с частотой, определяемой формулой

$$\omega \cong \sqrt{k(m_1 + m_2)/(m_1 m_2)},$$

где k — кривизна ямы у положения равновесия, т.е. вторая производная от потенциальной функции, вычисленная в окрестности точки равновесия; m_1 и m_2 — массы соответствующих ядер.

С ростом масс атомов частоты колебаний будут уменьшаться.

§ 1.7. Система многих частиц

Рассмотрим теперь ряд вопросов, связанных с наличием в системе многих частиц. При этом ограничимся электронами.

Прежде всего следует отметить, что формально каждому электрону приписывается определенный номер и вводятся присущие ему координаты. С учетом этого записывается уравнение Шрёдингера, т.е. подход в известной степени аналогичен классическому представлению. Однако в дальнейшем оказывается, что все наблюдаемые явления от такой нумерации не зависят.

Вернемся на этом этапе к понятию спина электрона. Напомним, что спином называется свойство электрона, которое может быть по аналогии с классической механикой интерпретировано как собственный момент количества движения. Проекция его на любое выбранное направление, как было отмечено выше, принимает два значения: $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$. Состояние электрона будет характеризоваться пространственными координатами и значением спина. В соответствии с этим волновая функция каждого электрона запишется в виде: $\psi = \psi(x, y, z)\alpha$ или $\psi = \psi(x, y, z)\beta$, где $\psi(x, y, z)$ — рассмотренная выше волновая функция, характеризующая пространственное расположение электрона; α или β — спиновые составляющие полной волновой функции. Функция α соответствует проекции спина $+1/2\hbar$, а функция β — $-1/2\hbar$. Значение спина следует рас-

смаатривать как дополнительное квантовое число. Функции α и β представляются так называемыми матрицами-столбцами (см. гл. 6) $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ и $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ и являются ортогональными.

Если при описании состояния многих электронов каждому из них приписывается своя волновая функция, то такое описание называется *одно-электронным*. Все последующее рассмотрение в основном будет вестись на этой основе.

Описание поведения многих электронов называется *приближением независимых электронов*, если не учитывается ни одно из возможных взаимодействий между ними. В случае одной частицы вопрос о возможности ее размещения в данном состоянии (на уровне энергии) не возникал. Если же рассматриваются много частиц, то этот вопрос, разумеется, возникает.

Как указывалось выше, распределение электронов по уровням энергии определяется принципом Паули. Напомним, что этот принцип гласит: в состоянии с данным полным набором квантовых чисел может находиться только один электрон. Это означает, что в состоянии с заданной пространственной функцией (на заданном уровне энергии) может находиться не более двух электронов с противоположными значениями спинов. Это следует учитывать при построении собственной функции ψ , описывающей состояние сразу всего коллектива электронов.

Принцип Паули является следствием антисимметрии многоэлектронной функции ψ относительно перестановок электронов: если в многоэлектронной функции ψ поменять местами порядок следования любой пары электронов, то функция должна изменить знак на противоположный. Следовательно,

$$\begin{aligned} \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; x_3, y_3, z_3; \dots) = \\ = -\psi(x_2, y_2, z_2; x_1, y_1, z_1; x_3, y_3, z_3; \dots), \end{aligned}$$

где $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots$ — координаты первого, второго электронов и т.д.

Воспользуемся введенными выше правилами и найдем выражение для многоэлектронной волновой функции, ограничившись приближением независимых (невзаимодействующих) электронов. В этом приближении гамильтониан молекулы не должен, очевидно, иметь членов, содержащих одновременно координаты двух или более электронов и представляется

суммой отдельных членов, каждый из которых содержит координаты только одного электрона.

Запишем поэтому гамильтониан системы многих электронов в виде

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \hat{H}(3) + \dots$$

(в скобках проставлены индексы электронов). Каждый из гамильтонианов $\hat{H}(1)$, $\hat{H}(2)$ и т.д. отвечает задаче о движении одного электрона в поле ядра (если рассматривается атом) и многих неподвижных ядер (для молекулы). В этом случае полная собственная функция должна представляться произведением собственных функций системы, т.е. $\psi = \psi(1)\psi(2)\psi(3)\dots$, где $\psi(1)$ — одно из возможных решений уравнения $\hat{H}(1)\psi(1) = E_1 \psi(1)$, $\psi(2)$ — одно из возможных решений уравнения $\hat{H}(2)\psi(2) = E_2 \psi(2)$ и т.д. Выберем из всех возможных решений уравнения $\hat{H}(1)\psi(1) = E_1 \psi(1)$ одно. Обозначим его $\psi_1(1)$. Аналогично поступим с решением уравнения $\hat{H}(2)\psi(2) = E_2 \psi(2)$ и обозначим его $\psi_2(2)$ и т.д. Тогда функция

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots$$

и будет давать одно из возможных решений уравнения с гамильтонианом, записанным выше.

Заметим, что приписывание каждому электрону своего номера есть формальная операция, физически же все электроны неразличимы. Физический результат должен быть, очевидно, тем же самым вне зависимости от того, находится ли в состоянии ψ_1 первый электрон, а в состоянии ψ_2 — второй, или наоборот. Поэтому, в частности, полная энергия системы в состоянии $\psi = \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3)\dots$ и состоянии $\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots$ должна быть одинаковой. Другими словами, имеем дело с вырождением, в данном случае по отношению ко всем возможным перестановкам индексов электронов.

Тогда собственная функция, построенная как линейная комбинация всех собственных функций, соответствующих вырожденному энергетическому состоянию, будет являться решением уравнения с гамильтонианом вида $\hat{H}$. Остается определить коэффициенты в данной линейной комбинации. Их можно найти, если воспользоваться правилом антисиммет-

рии полной собственной функции относительно перестановок координат (или индексов) любой пары электронов. Тогда, например, для системы двух электронов можно записать:

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1). \quad (1.15)$$

Для системы из трех электронов соответственно получим:

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) - \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) + \psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(1) - \\ & - \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1) - \psi_1(3)\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Таким образом, коэффициенты при произведениях, отличающихся перестановками индексов электронов, равны ± 1 и легко видеть, что, действительно, при изменении порядка следования индексов любой пары электронов функции типов (1.15) и (1.16) меняют знак на противоположный.

Если внимательно приглядеться к формулам (1.15) и (1.16), то можно заметить, что они представляют собой развернутую запись определителей (см. гл. 6) матриц вида:

$$\begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

и

$$\begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \psi_3(3) \end{bmatrix}. \quad (1.18)$$

Таким образом, приходим к заключению, что полная многоэлектронная функция для случая независимых электронов должна представляться определителем матрицы следующей формы:

$$\begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \cdots & \psi_n(n) \end{bmatrix}. \quad (1.19)$$

Набор функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ характеризует так называемую электронную конфигурацию системы.

Очевидно, что подобная функция удовлетворяет принципу Паули. Именно, если два электрона окажутся в одном и том же состоянии (будем считать, что спин также учитывается), то тогда должно быть, например, $\psi_1 = \psi_2$, а в этом случае две строки записанной выше матрицы одинаковы, и определитель обращается в нуль. Это и означает, что такая ситуация запрещена.

Определитель также обратится в нуль, если среди функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ будет существовать какая-либо зависимость.

Перемена индексов электронов местами означает соответствующую перестановку столбцов обсуждаемой матрицы. Определитель тогда меняет знак.

Следовательно, функция в форме определителя матрицы выбранного типа (1.19) отвечает всем требованиям, налагаемым на систему из многих электронов. Остается лишь провести ее нормировку. Рассмотрим эту операцию на примере двухэлектронной функции.

Вычислим интеграл

$$\begin{aligned} \int \psi^2 dV &= N^2 \int [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]^2 dV_1 dV_2 = \\ &= N^2 \left[\int \psi_1^2(1)\psi_2^2(2) dV_1 dV_2 - 2 \int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(2)\psi_2(1) dV_1 dV_2 + \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_1^2(2)\psi_2^2(1) dV_1 dV_2 \right] = 1, \end{aligned}$$

где N — нормировочный множитель. Переменные интегрирования разделяются и можно записать:

$$\begin{aligned} \int \psi^2 dV &= N^2 \left[\int \psi_1^2(1) dV_1 \int \psi_2^2(2) dV_2 + \int \psi_1^2(2) dV_2 \int \psi_2^2(1) dV_1 - \right. \\ &\quad \left. - 2 \int \psi_1(1)\psi_2(1) dV_1 \int \psi_1(2)\psi_2(2) dV_2 \right] = 1. \end{aligned}$$

Если выбрать функции ψ_1 и ψ_2 нормированными и ортогональными, то тогда первые два интеграла станут равными единице, а третий обратится в нуль. В результате получим:

$$\int \psi^2 dV = 2N^2 = 1, \quad \text{откуда } N = 1/\sqrt{2}.$$

В произвольном случае нормировочный множитель должен быть равен $1/\sqrt{n!}$, где n — число состояний, по которым размещены электроны. При этом подразумевается, что входящие в детерминант функции являются ортонормированными. Эти функции могут иметь одинаковые пространственные, но тогда разные спинные части.

Окончательно волновая функция многоэлектронной системы для выбранной электронной конфигурации имеет вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \cdots & \psi_n(n) \end{bmatrix}. \quad (1.20)$$

Такая функция называется *детерминантом Слэтера*.

§ 1.8. Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера

В рассмотренных простых случаях (например, атом водорода) удастся решить уравнение Шрёдингера точно. К сожалению, такая ситуация является скорее исключением, нежели правилом. Известно лишь небольшое число задач, для которых возможно точное решение уравнений Шрёдингера. Большинство задач, представляющих именно практический интерес, приводится к таким уравнениям, которые точно не решаются. В § 1.6 очень кратко обсуждался вопрос о принципе нахождения приближенного решения уравнения Шрёдингера. Сейчас несколько более детально рассмотрим один способ, который имеет наибольшее распространение в теории электронных оболочек многоатомных молекул. Подробно вся математическая сторона дела будет изложена в гл. 6.

Будем базироваться на понятии *квантово-механического среднего значения оператора* $\bar{\hat{O}}$. Квантово-механическое среднее некоторой физической величины, которой сопоставляется оператор $\hat{O}$, в состоянии, описываемом волновой функцией ψ , равно:

$$\bar{\hat{O}} = \frac{\int \psi \hat{O} \psi dV}{\int \psi^2 dV}. \quad (1.21)$$

В этом параграфе также используются лишь действительные функции ψ . Интегрирование ведется по всей области задания функции. Для нормированной волновой функции $\bar{\hat{O}} = \int \psi \hat{O} \psi dV$. Например, среднее значение координаты x определяется интегралом:

$$\bar{x} = \int \psi x \psi dV.$$

Среднее значение кинетической энергии частицы равно

$$\bar{T} = \int \psi \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \psi dV.$$

Важнейшим понятием является среднее значение полной энергии. Оно определяется интегралом:

$$\bar{\hat{H}} = \int \psi \hat{H} \psi dV, \quad (1.22)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона системы.

Средние значения эрмитовых (см. ниже) операторов, к которым относится и оператор $\hat{H}$, представляют собой вещественные числа. По своему физическому смыслу средние значения операторов отвечают соответствующим классическим величинам.

Если $\psi = \psi_n$ является одним из решений уравнения Шрёдингера с заданным оператором $\hat{H}$, то $\bar{H}_n = E_n$, т.е. равно одному из возможных состояний системы (уровню энергии).

Если же ψ не является решением данного уравнения Шрёдингера, то тогда и $\bar{H}_n \neq E_n$. Принцип приближенного решения уравнения заключается в том, что необходимо стремиться подобрать такую функцию ψ , чтобы равенство $\bar{H}_n = E_n$ приблизительно выполнялось. При этом варьирование ψ производится любым способом, подчиненным условию нормировки волновой функции. Возможны два случая.

Первый случай — значения E_n являются известными на основании предварительно проведенного эксперимента. Тогда поиск функции ψ сводится к такому их подбору, чтобы интегралы $\bar{H} = \int \psi \hat{H} \psi dV$ при выбранных функциях ψ оказались равными или близкими экспериментальным значениям E_n .

Второй случай, который представляет наибольший практический интерес, заключается в расчете E_n , когда они экспериментально неизвестны. Эти функции снова можно находить исходя из выражения для средней энергии $\bar{H}$, но тогда надо наложить какое-нибудь дополнительное физическое требование.

Можно показать, что значения E_n являются экстремальными значениями интеграла $\int \psi \hat{H} \psi dV$, если функция ψ варьируется по всей области задания. Среди них одно из значений будет соответствовать минимально возможному энергетическому состоянию или, как говорят, основному состоянию. Такое условие указывает путь определения E_0 и выбора ψ_0 , т.е. путь решения уравнения Шрёдингера: надо варьировать какую-нибудь пробную функцию ψ , стремясь достигнуть минимально возможного значения $\bar{H}$.

Если такая вариация совершается в достаточно широких пределах, то можно надеяться, что найденное минимальное значение $\bar{H}$ будет близко к истинной энергии основного состояния. Если, кроме того, задачу свести к поиску экстремальных значений функции $\bar{H} = \int \psi \hat{H} \psi dV$, то можно приближенно оценить и другие допустимые значения уровней энергии и соответствующие им собственные функции. При этом надо следить за тем, чтобы получающиеся собственные функции были ортонормированными.

Реально, чтобы осуществить вариацию $\bar{H}$, надо выбрать какое-нибудь исходное представление функции ψ (пробную функцию), введя ряд параметров, варьируя которые можно в широких пределах менять значение этой функции. Хотя никаких ограничений на способ параметризации функции не накладывается, однако математически наиболее простой процедура подбора решения становится в том случае, когда подбираемая функция зависит от введенных параметров линейно. Это означает, что функция ψ находится в форме:

$$\psi = \sum_k c_k \Phi_k,$$

где c_k — переменные параметры (в дальнейшем их будем всегда считать действительными), а Φ_k — неизменные функции, выбор которых зависит от решаемой задачи.

В этом случае $\bar{\hat{H}}$ принимает вид:

$$\bar{\hat{H}} = \int \left[\sum_k c_k \Phi_k \right] \hat{H} \left[\sum_k c_k \Phi_k \right] dV = \sum_{k,m} \left[\int \Phi_k \hat{H} \Phi_m \right] c_k c_m. \quad (1.23)$$

Таким образом, $\bar{\hat{H}}$ превращается в *квадратичную форму* (см. гл. 6) относительно переменных c_k с коэффициентами, равными интегралам $\int \Phi_k \hat{H} \Phi_m dV$. Так как в процессе варьирования $\bar{\hat{H}}$ меняются только значения коэффициентов c_k , а функции Φ_k остаются неизменными, то интегралы $\int \Phi_k \hat{H} \Phi_m dV$ остаются неизменными. Задача поиска значений c_k сводится тогда к поиску экстремальных значений квадратичной формы (1.23) $\bar{\hat{H}}$. Требование нормировки собственной функции приводит к выражению вида:

$$S = \int \psi^2 dV = \int \left[\sum_k c_k \Phi_k \right]^2 dV = \sum_{k,m} c_k c_m \int \Phi_k \Phi_m dV = 1. \quad (1.24)$$

Значит необходимо искать экстремальные значения квадратичной формы (1.23) с учетом условия нормировки (1.24), т.е. на эллипсоиде, определяемом выражением для S . Такая задача рассматривается в гл. 6, где указывается, что она аналогична задаче о приведении к сумме квадратов двух квадратичных форм, или совместной диагонализации двух матриц с элементами $h_{km} = \int \Phi_k \hat{H} \Phi_m dV$ и $s_{km} = \int \Phi_k \Phi_m dV$.

В частном случае может быть $s_{km}=1$ при $k=m$ и $s_{km}=0$ при $k \neq m$. Это означает, что функции Φ_k являются ортонормированными.

В гл. 6 отмечается, что матрицы квадратичных форм должны быть симметричными. Покажем, что это требование выполняется.

В отношении интегралов $s_{km} = \int \Phi_k \Phi_m dV$ это очевидно, так как результат интегрирования от порядка сомножителей не зависит. Рассмотрим, что происходит с интегралом $h_{km} = \int \Phi_k \hat{H} \Phi_m dV$. Для простоты будем считать, что задача формулируется в декартовой системе координат. Ограничимся также случаем одной переменной. Тогда имеем для одной частицы

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x),$$

$$h_{km} = \int \Phi_k(x) \hat{H} \Phi_m(x) dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Phi_k(x) \frac{d^2}{dx^2} \Phi_m(x) dx + \\ + \int \Phi_k(x) U(x) \Phi_m(x) dx.$$

Второе слагаемое в сумме не меняется при перестановке Φ_k и Φ_m , так как под знаком интеграла стоит просто произведение трех функций. Рассмотрим первый интеграл, переписав его в виде

$$\int \Phi_k(x) \frac{d}{dx} \left[\frac{d\Phi_m(x)}{dx} \right] dx = \int \Phi_k(x) d \left[\frac{d\Phi_m(x)}{dx} \right].$$

Далее воспользуемся правилом интегрирования по частям:

$$\int_a^b f_1(x) d f_2(x) = f_1(x) f_2(x) \Big|_a^b - \int_a^b f_2(x) d f_1(x),$$

где a и b — границы интервала задания функций $f_1(x)$ и $f_2(x)$. Тогда исследуемый интеграл равен:

$$\int_a^b \Phi_k(x) \frac{d}{dx} \left[\frac{d\Phi_m(x)}{dx} \right] dx = \Phi_k(x) \frac{d\Phi_m(x)}{dx} \Big|_a^b - \int_a^b \frac{d\Phi_m(x)}{dx} \frac{d\Phi_k(x)}{dx} dx.$$

Произведение $\Phi_k(x) \frac{d\Phi_m(x)}{dx} \Big|_a^b$ обращается в нуль, если на границах интервала существования функций Φ_k и Φ_m они и их производные об-

ращаются в нуль. Интеграл же $\int_a^b \frac{d\Phi_k(x)}{dx} \frac{d\Phi_m(x)}{dx} dx$, очевидно, не зави-

сит от порядка следования индексов m и k .

Воспользовавшись аналогичным приемом, легко показать, что и в многомерном случае $\int \Phi_k \hat{H} \Phi_m dV = \int \Phi_m \hat{H} \Phi_k dV$, если на границе области интегрирования функции Φ_k и Φ_m и их частные производные по всем аргументам обращаются в нуль. Такое свойство независимости матричных элементов h_{km} от порядка следования индексов отражает эрмитовость, а сам оператор $\hat{H}$ называется эрмитовым. Следовательно, на выбор функций Φ_k необходимо наложить условия убывания их до нуля на границе области существования.

Рассмотрим теперь одну из особенностей поиска приближенных решений. Предположим, что нашли некоторую функцию $\Psi_{\text{прибл}}$, которая оказывается достаточно близкой к истинной функции основного состояния ψ_0 . Покажем, что тогда среднее значение оператора $\hat{H}$, найденное с такой приближенной функцией, всегда больше, чем E_0 . Другими словами, приближенный метод решения позволяет найти лишь верхнюю оценку энергии основного состояния. Следует отметить, что любая приближенная функция может быть представлена в виде линейной комбинации ряда точных собственных функций, т.е. в виде:

$$\Psi_{\text{прибл}} = c_0 \psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k.$$

Если функция $\Psi_{\text{прибл}}$ является нормированной, то тогда должно быть

$$c_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2 = 1.$$

Это соотношение легко получить, если подставить в интеграл нормировки выражение $\Psi_{\text{прибл}}$ и учесть, что функции ψ_0 и ψ_k являются ортонормированными.

Вычислим интеграл

$$\bar{H} = \int \Psi_{\text{прибл}} \hat{H} \Psi_{\text{прибл}} dV.$$

Подставив выражение для $\Psi_{\text{прибл}}$ и учитывая нормировку, получим:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= c_0^2 E_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2 E_k = E_0 - \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2 E_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2 E_k = \\ &= E_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (E_k - E_0) c_k^2 > E_0, \end{aligned}$$

так как $E_k > E_0$, поскольку E_0 отвечает основному состоянию.

Таким образом, поиск решения описанным выше способом, который получил название *вариационного метода*, может дать лишь завышенное приближенное значение для основного состояния. Это решение будет тем ближе к точному, чем более гибкой является пробная функция, т.е. чем большее число функций введено в пробную функцию и чем лучше они отвечают характеру решаемой задачи. Гибкость функции можно повысить, если варьировать также и сами функции ψ_k . Тогда на каждом этапе решения придется перевычислять значения интегралов h_{km} и s_{km} . Так как само вычисление этих интегралов, как правило, вызывает большие трудности, то вариация ψ_k при расчетах многоатомных молекул обычно не производится.

Еще одно ограничение, присущее описываемому способу и пробной функции, связано с тем, что всегда получается конечный набор решений (приближенных значений уровней энергии и собственных функций). Число этих значений равно числу базисных функций в выражении для пробной функции. Ясно, что его нельзя сделать очень большим, так как тогда

задача приведет к диагонализации очень больших матриц и, кроме того, резко возрастет число подлежащих определению интегралов h_{km} и s_{km} .

Реальные операторы имеют бесконечный набор собственных чисел и собственных функций. Поэтому надо иметь в виду, что при любых расчетах энергетических состояний системы многих частиц, в частности электронных спектров, с самого начала приходится ограничиться загроблением задачи, иногда существенным, изучая, например, лишь самые низкие, или, наоборот, высшие уровни энергии и соответствующие им возможные оптические переходы.

Рассмотрим еще один способ построения приближенных решений, который, в частности, позволяет в ряде случаев выбрать вид пробной функции. Способ этот базируется на разбиении всего пространства, в котором решается задача, на отдельные участки и решении совокупности задач для каждого из этих участков. Прием этот выгоден в тех случаях, когда для каждого отдельного участка задача приводится к уже ранее известной или решение может быть получено каким-нибудь простым способом.

Неудобство такого подхода, которое часто делает его практически неприменимым, связано с необходимостью «сшивания» решений для отдельных участков: надо добиться, чтобы значения полной волновой функции и ее производных на границах всех участков не претерпевали разрывов. Если это достигается, то полученное решение является точным.

Хорошее приближенное решение может быть получено, если функции, найденные для каждого из участков пространства, быстро убывают до нуля за границами своих участков. Чем лучше выполняется это условие, тем ближе будет приближенное решение к истинному.

Соображения подобного рода и приводят, в частности, к выбору пробной функции для решения задачи об электронных уровнях энергии в форме использованной выше линейной комбинации атомных орбиталей.

Глава 2

ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТЬ, СООТВЕТСТВИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОМИРА

§ 2.1. Принцип дополнительности

Понятие “дополнительности” было введено в науку Н.Бором в 1928 г., в период становления квантовой механики и интенсивных экспериментальных исследований микромира (атомов, молекул и т.д.).

Основоположник этого принципа Н.Бор, отталкиваясь от решения чисто физических проблем, сразу же понял его общность и уже в одной из своих первых работ смело перекинул мост от физики к психологии и вообще ко всей теории познания и формирования образа окружающего мира. Именно поэтому *принцип дополнительности* следует считать одним из важнейших достижений науки, и его знание необходимо для понимания очень многих фундаментальных проблем исследования микромира.

Начнем с простейших рассуждений. Уже при исследовании равномерного прямолинейного движения материальной точки обнаруживается, что полное представление об этом движении можно получить только в том случае, когда даны ответы на два вопроса: где в данный момент находится точка и с какой скоростью она движется.

Ответы на эти вопросы в общем случае и прогноз движения точки возможны, если задать уравнение ее движения. Для этого должны быть известны масса точки и действующие на нее во время эксперимента силы. Однако и таких сведений недостаточно. Чтобы прогноз был вполне определенным, необходимо еще указать, где было расположено тело в начальный момент и с какой скоростью оно двигалось. Появляется пара величин: координата (задание ее дает ответ на вопрос, где находилась точка в начальный момент времени, начиная с которого следим за движением) и скорость.

В классической физике наряду со скоростью вводится, как известно, и понятие импульса. Оказывается, что введение этой величины не приводит просто к перезаписи основных уравнений. На языке импульсов можно описать, например, взаимодействие материальной точки и поля и говорить о передаче телом импульса полю и, наоборот, импульса поля телу.

Это нельзя сделать на языке сил, так как, если можно приложить силу к телу, то “приложить” ее к полю никак нельзя. Введение импульса позволяет обобщить понятие силы и назвать силой скорость изменения импульса тела и наиболее общие пригодные для характеристики любых механических объектов уравнения движения, предложенные Лагранжем и Гамильтоном, записать на языке координат и импульсов и их изменений во времени. Например, два взаимосвязанных уравнения Гамильтона имеют следующий вид:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \text{ и } \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n), \quad (2.1)$$

где n — число степеней свободы системы (число независимых координат q_i), q_i и p_i — произвольные координаты и соответствующие им, так называемые, сопряженные импульсы; $H = T_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}$ — функция Гамильтона, являющаяся суммой кинетической и потенциальной энергий системы. При этом координаты и импульсы рассматриваются как независимые переменные. Координаты и импульсы встречаются в уравнениях движения и начальных условиях парами, полностью описывающими изменение состояния системы во времени.

Не будем далее углубляться собственно в механику. Сейчас важно усвоить только одно: описание даже простейшей механической системы (материальной точки, движущейся вдоль одной выделенной оси координат в заданном потенциальном поле, например, в потенциальной яме определенной конфигурации) требует для своей полноты двух величин, двух составляющих. Обойтись только одной из этих составляющих никак нельзя. Эти две составляющих как бы дополняют друг друга.

Конечно, можно возразить, что, если материальная точка в начальный момент находилась в минимуме потенциальной ямы и не двигалась, то она и дальше будет находиться в состоянии покоя и в этом смысле для полной характеристики ее поведения достаточно знать только координату. Однако нужно указать, что начальная скорость была равна нулю. И, кроме того, это все же крайний частный случай.

Это *правило парности* сохраняется и при переходе к квантовой механике и к описанию движения микрочастиц. Вместе с тем появляется и существенное различие с классической механикой. Эксперименты по прохождению, например, потоков электронов через экраны с узкими щелями (реально через тонкую металлическую фольгу или кристаллы) показали, что наблюдается дифракционная картина, подобная прохождению электромагнитных волн через соответствующие экраны. Исследования

спектров атомов и молекул указали на существование вполне определенных дискретных энергетических состояний данных объектов, переходы между которыми и приводят к излучению или поглощению электромагнитных волн соответствующих длин. Эти новые особенности поведения микрочастиц потребовали для своего описания создания адекватной механики, которая и получила название *квантовой* или *волновой*. Классические уравнения движения были заменены уравнением Шрёдингера.

Напомним, что уже решение простейшей (рассмотренной в гл. 1) задачи о частице в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками (имитация частицы, находящейся в локализованной области пространства, например, электрона в атоме водорода) приводит к заключению не только о том, что энергия такой частицы принимает ряд дискретных значений, но и о том, что она не может обладать нулевой энергией, т.е. покоиться. Значит, необходимость использования пары канонических переменных проявляется во всех возможных случаях. Но и это еще не самое главное. Как в классической, так и в квантовой механике большую роль играют так называемые *перестановочные выражения*, т.е., например, комбинации такого рода:

$$x \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\phi). \quad (2.2)$$

Если теперь воспользоваться операторной символикой, то от выражения (2.2) можно перейти к следующему:

$$\left[x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right] \phi \text{ или } x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) включает уже не функции, а операторы, т.е. символы математического действия. Теперь необходимо вспомнить, что в квантовой механике каждой классической величине сопоставлен вполне определенный оператор. При этом в качестве оператора координаты принимается сама координата, т.е. ничего не меняется по сравнению с классическим случаем, но классический импульс p заменяется оператором $-\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$ (если ограничиться только x -компонентой). Теперь операторное выражение $-\hbar x \frac{\partial}{\partial x} + \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} x \right)$ можно записать следующим образом: $x \hat{p}_x - \hat{p}_x x$. Такое выражение называется *коммутатором*. В кван-

товой теории строго доказываем, что, если коммутатор пары операторов равен нулю, т.е. действие пары операторов на некоторую функцию не зависит от порядка их следования, то соответствующие физические величины могут быть измерены одновременно, причем точность измерения одной величины не зависит от точности измерения другой. Если же коммутатор не равен нулю, то такие физические величины одновременно измерить с высокой точностью одним прибором в принципе нельзя. Если же нужно прецизионно измерить такие величины, то необходимо проводить измерения разными способами. При этом в любом случае увеличение точности измерения одной величины будет сопровождаться падением точности измерения другой, и наоборот.

Для коммутатора операторов координаты и импульса как раз имеем, как нетрудно убедиться с помощью простых выкладок, следующее: $x \hat{p}_x - \hat{p}_x x = -i\hbar$. Таким образом, коммутатор не равен нулю. Значит одновременные измерения импульса и координаты микрочастицы с достаточно высокой точностью, в принципе, невозможны.

Это и позволяет сформулировать принцип дополнительности в следующей достаточно общей форме (формулировка принадлежит известному физiku Д.Бому): *в области квантовых явлений наиболее общие физические свойства какой-либо системы должны быть выражены при помощи дополняющих друг друга пар независимых переменных, каждая из которых может быть лучше определена только за счет соответствующего уменьшения степени определенности другой.*

Как указывалось, операторы, отвечающие таким двум величинам, должны иметь не равный нулю коммутатор.

Принцип дополнительности не ограничивается только этими моментами. Например, волновые и корпускулярные проявления в поведении микрочастиц также являются взаимодополняющими и отражают реально существующий дуализм микромира.

В приведенных выше чисто физических примерах Н.Бор увидел лишь частный случай чрезвычайно общего правила и написал в одной из своих первых работ по квантовой теории: «...пытаясь анализировать наши переживания, мы перестаем их испытывать. В этом смысле мы обнаруживаем, что между психологическими опытами, для описания которых адекватно употреблять такие слова как «мысли» и «чувства», существует соотношение дополнительности, подобно тому, какое существует между данными о поведении атомов...» Продолжая эту мысль, Н.Бор отметил, что особенности измерений в квантовой механике представляют «близкую аналогию со своеобразными трудностями психологического анализа, проистекающими из того факта, что духовное содержание неизбежно

меняется, если внимание сосредоточивается на какой-нибудь его определенной стороне». *

Вспомним слова, вложенные А.С.Пушкиным в уста Сальери: «Звуки умертвив, музыку я разъял как труп. Поверил я алгеброй гармонию». Чтобы изучить такое явление как музыка, нужно, с одной стороны, уметь эстетически воспринимать музыку как целое, а с другой — знать законы построения мелодии. Слишком большое увлечение анализом, т.е. одной стороной познания объекта, приводит вообще к потере удовольствия от слушания музыки, от которой остается лишь «труп»!

А вот что писал П.А.Чаадаев об истории: «Есть историческая правда факта, есть историческая правда смысла: в истории есть анализ, но есть там и синтез... Без всякого сомнения наиболее истинным является не то, что она повествует, а то, что она мыслит... В этом смысле поэтические представления могут быть ближе к истине, чем самый добросовестный рассказ...»

Другими словами, архивная полка не есть еще «История Государства Российского». Надо, однако, иметь в виду, что и «Три мушкетера» не есть история Франции.

Снова процитируем Н.Бора: «...мы встречаемся здесь с иллюстрацией старой истины, что наша способность анализировать гармонию окружающего мира и широта его восприятия всегда будут находиться во взаимно-исключающем, дополнительном соотношении».

Таким образом, сформулированный в физике принцип дополнительности является лишь частным случаем весьма общей закономерности, имеющей множество весьма важных следствий. Физика здесь сыграла роль катализатора, позволив на относительно простом примере обнаружить нечто гораздо более важное. Мы еще вернемся к вопросам о дополнительности и обсуждению следствий, а сейчас обратимся к еще одному принципиальному моменту.

Как известно, в основе физики лежат измерения. Не только измерение, но и любое наблюдение подразумевает прежде всего, что имеется объект наблюдения и субъект его, или наблюдаемое и наблюдатель. В свою очередь произвести измерение возможно только тогда, когда имеется какое-то взаимодействие между наблюдателем и объектом. Это взаимодействие в физике чаще всего происходит через посредника — прибор, измерительное устройство, экспериментальную установку. Естественно, сразу же может возникнуть вопрос: если исследование подразумевает взаимодействие субъекта и объекта, то не будет ли такое взаимодействие отражаться на свойствах как того, так и другого.

Исторический опыт астрономии и классической физики не заставлял физиков задумываться над такой проблемой. Опираясь на этот опыт, физики молчаливо предполагали, что, если и есть какие-нибудь воздействия прибора на объект, то они, как правило, столь малы, что ими можно пренебречь. Например, хотя и ясно, что подключение вольтметра к исследуемому участку электрической цепи должно изменить силу тока на этом участке по сравнению с тем током, который шел бы в отсутствие вольтметра, однако, выбирая вольтметр со столь большим внутренним сопротивлением, что его можно считать заведомо во много раз превосходящим сопротивление участка цепи, можно сделать такие изменения пренебрежимо малыми. Науке, правда, были известны, и во множестве, и такие измерения, когда влияния на объект были столь велики, что уничтожался сам объект. Речь идет о химии, где производство химического анализа вещества сплошь и рядом приводит к разрушению самого вещества. Тем не менее обсуждаемая проблема как-то не привлекала особенного внимания. Считалось, что эксперимент всегда можно поставить так, чтобы он не искажал изучаемого явления.

Положение принципиальным образом изменилось, когда начались исследования микромира и происходило становление квантовой теории и ее математического аппарата. Чтобы разобраться в сути дела, обратимся к наглядному примеру. Представим себе, что проводим измерение координат и скоростей движения в разных точках траектории некоторого физического тела, которое можно рассматривать как материальную точку. Измерения будем проводить с помощью подсветки этого тела двумя узкими лучами света (например, от двух лазеров), расположенных на заданном расстоянии друг от друга. Движение происходит в одной плоскости xy . Схема опыта показана на рис.2.1.

Если оба лазера одновременно освещают объект, то внешний наблюдатель, измеряя для данного момента времени значения углов α и β , зная расстояние $l = x_2 - x_1$, всегда может найти, пользуясь тригонометрическими правилами, координату точки пересечения лучей, т.е. объекта.

Хотя и известно, что свет оказывает давление на облучаемые тела, однако в тех случаях, когда масса материальной точки достаточно велика, а сила света лазеров не так уж значительна, то при подобных измерениях вполне можно считать, что прибор на объект не оказывает никакого воздействия. Именно так чаще всего и бывает в классической физике.

Ситуация, однако, принципиально изменится, если масса тела станет очень малой. Тогда уже давлением света никак нельзя будет пренебречь. Это давление может стать очень значительным, если одновременно уменьшать и размеры тела, и проводить все более и более острую фокусировку

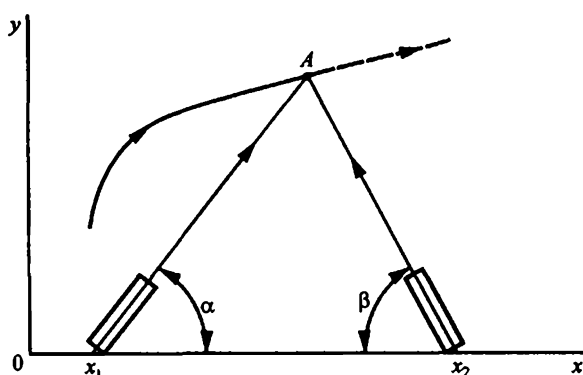


Рис. 2.1 Схема экспериментальной установки для изучения движения материальной точки A : в точках x_1 и x_2 находятся лазеры, подсвечивающие предмет

лучей на объект. Такая фокусировка потребует уменьшения длины волны света (из-за влияния дифракции), что с неизбежностью приведет к росту значений импульсов квантов света, соответствующих этой волне, и росту светового давления. В конце концов свет, если так можно сказать, «столкнет объект с траектории». Хотя по-прежнему однократное определение координаты точки остается возможным, но уже повторное измерение с целью определения скорости движения теряет всякий смысл, так как само это движение после первого измерения может радикально измениться по сравнению с невозмущенным. Чтобы найти и эту характеристику движения с высокой степенью точности, надо видоизменить эксперимент, выбрать другой прибор. При этом окажется, однако, что потеряем способность точно измерить координату.

Предположим теперь, что изучаем свойства атомов, наблюдая поглощение света слоем вещества, состоящего из этих атомов. Согласно второму постулату Бора, при взаимодействии света с веществом каждый атом может захватить квант света с подходящей энергией (частотой). Недостаток соответствующих квантов в прошедшем через слой вещества луче света и будет восприниматься как поглощение волн определенных длин.

Атом, однако, при поглощении кванта света не остается неизменным, а переходит в возбужденное состояние. Хотя он в этом состоянии и не остается долгое время и вновь переходит в основное с наименьшей энергией так, что в целом при обычных экспериментах каких-либо изменений в слое газа на макроуровне не замечается, однако на микроуровне воздействие прибора на объект существует. Да и на макроуровне такое воздействие вполне может стать существенным, если использовать столь интен-

сивные пучки света (сейчас это реально возможно), что встреча атома со вторым квантом может произойти до того, как он успеет излучить первоначально поглощенный. Это и наблюдается при исследовании так называемых нелинейных явлений при прохождении света через вещество, когда само вещество меняет свои свойства под действием света.

Поскольку весь мир состоит из атомов и молекул, то поэтому любые особенности микромира не могут тем или иным способом не проявляться в макроэкспериментах. В этом и заключается причина того, что идея дополнителности, первоначально сформулированная в физике применительно к микромиру, оказывается столь плодотворной и в других областях знания. Совершенно прав был Н.Бор, когда писал, что «...идея дополнителности способна охарактеризовать существующую ситуацию, которая имеет далеко идущую аналогию с общими трудностями образования человеческих понятий, возникающими из разделения субъекта и объекта». Дополнителность, таким образом, связана с «разграничением объекта и средств наблюдения, свойственным самой идее наблюдения». При этом очень часто попытка более детального изучения одной стороны объекта в полной аналогии также и с соотношением неопределенностей Гейзенберга, приводит к потере определенности другой.

Остановимся теперь на некоторых важных с точки зрения исследования различных сторон молекулярного мира следствиях из общего принципа дополнителности.

§ 2.2. Молекулярные модели и их отображения

Когда исследователь ставит перед собой цель изучить те или иные аспекты строения сложной молекулярной системы, это фактически означает попытку построить некоторое модельное представление объекта. Только это представление может создать некоторый наглядный образ и дать исследователю ту основу, на базе которой можно обсуждать различные аспекты существования объекта и его проявления в соответствующих ситуациях.

В науке о строении вещества используется большое число моделей молекул и молекулярных образований. Различные понятия, с помощью которых характеризуют те или иные модели, составляют образный язык, позволяющий понять, с чем имеем дело в реальной природе, и прогнозировать свойства молекулярных объектов, исходя из некоторых общих положений. Описание молекулярных моделей вполне точным математичес-

ким языком абсолютно необходимо, когда в процесс познания вовлекается ЭВМ.

Для понимания методологии современного исследования микромира полезно перечислить основные модели молекул, используемые в различных областях химии и физики, и обратить внимание на способы математического описания этих моделей.

Наиболее общей моделью, отражающей наиболее общее представление о молекуле как микросистеме, состоящей из ядер атомов и электронов, является брутто-формула вещества. Для полной характеристики этой модели (предполагается, что система электронейтральна) достаточно указать лишь число и природу (массовые числа) атомных ядер, составляющих эту молекулярную систему. При этом автоматически определяется и число электронов. Если к представлению, заложенному в брутто-формуле, добавить предположение о том, что заряженные частицы, составляющие систему, взаимодействуют между собой лишь по закону Кулона, и учесть, что их движения подчиняются квантовым законам, то можно записать адекватное этому представлению уравнение Шредингера весьма общего вида, которое и приводится во всех руководствах по квантовой химии и теории молекулярных спектров:

$$(\hat{T}_я + \hat{T}_э + U_{эя} + U_{яя} + U_{ээ})\psi_{эя} = E_{эя}\psi_{эя}, \quad (2.4)$$

где $\hat{T}_я$ и $\hat{T}_э$ — операторы кинетической энергии для ядер и электронов; $U_{эя}$, $U_{яя}$, $U_{ээ}$ — операторы кулоновского притяжения электронов и ядер и ядерно-ядерного и электрон-электронного отталкиваний соответственно; $\psi_{эя}$ — общая волновая функция системы; $E_{эя}$ — полная энергия системы.

Представления молекул их брутто-формулами и адекватными уравнениями Шредингера, привлекательные общностью и строгостью, в случае многоатомных молекул оказываются практически бесполезными и малоинформативными, поскольку в них не заложена, например, разница между *топологическими изомерами*, которые часто ведут себя как совершенно разные системы. Термином *топологические изомеры* часто обозначают системы, которые имеют одну и ту же брутто-формулу, но совершенно разное строение, что и приводит к разным химическим свойствам. К таким изомерам с общей формулой C_6H_6 относятся бензол, призмат, бициклопропил и др.

Для конкретизации объекта необходимо перейти к более детальной модели, указав дополнительно наличие той или иной атомной группировки. Тогда число возможных топологических изомеров, построенных по

общим химическим правилам из данного набора атомов, резко уменьшается.

Ниже приведено число возможных изомеров у соединения с брутто-формулой C_4H_7NO с различными функциональными группировками:

Функциональная группа	NH_2	$\begin{array}{c} C-NH_2 \\ \\ O \end{array}$	$O-NH_2$	$\begin{array}{c} C-N \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} C-NH \\ \quad \\ O \quad C \end{array}$	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-N \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \end{array}$
Число изомеров	175	8	17	23	11	2
Функциональная группа	$C \equiv C$	$C \equiv C \equiv N$	$N \equiv C \equiv O$	$OH-N \equiv C$	$O \equiv N$	$C \equiv N$
Число изомеров	154	19	2	9	12	10
Функциональная группа	$C-OH$	$C \equiv C-OH$	$C \equiv C-OH$	$N \equiv C-OH$	CH_2-OH	$\begin{array}{c} CH-OH \\ \\ C \end{array}$
Число изомеров	248	69	5	14	57	72

Более детальной моделью молекулы является ее структурная формула, позволяющая различить изомеры. Моделью молекулы еще более высокого уровня является модель в форме жесткой геометрической фигуры с зафиксированными длинами связей, валентными углами, торсионными углами и др.

В более сложных молекулярных моделях допускаются упругие изменения в определенных пределах (чтобы не произошло перехода одного топологического изомера в другой) геометрических характеристик пространственной фигуры: инверсионные преобразования, внутренние вращения и др.

В моделях следующего уровня сложности наряду со всеми предыдущими указываются и зарядовые характеристики либо в форме определенным образом расположенных зарядов, либо в форме непрерывных распределений (электронных плотностей), наглядно изображаемых рельефными электронными картами.

Можно учесть в формулах и изменение геометрии многоатомной молекулы в возбужденных электронных состояниях, при переносе заряда и т.д.

Важно отметить два принципиальных обстоятельства: во-первых, каждая молекулярная модель может быть вполне точно, однозначно и математически строго охарактеризована некоторой дискретной совокупностью параметров и, во-вторых, каждая модель имеет определенное отображение на классе измеряемых величин, которое сейчас можно достаточно точно построить, опираясь на заданные значения параметров.

В самом деле, как уже указывалось, модель молекулы в виде брутто-формулы вполне однозначно описывается набором чисел, имеющих смысл зарядов ядер и их масс. Путем повторов одних и тех же пар чисел (заряд и масса ядра) можно охарактеризовать и число атомов данного вида.

Дополнительное указание одной или нескольких фиксированных структурных группировок может быть сделано путем введения для них так называемых матриц смежности (рис.2.2), в которых строки и столбцы нумеруются по атомам группировки. Элементы матрицы, лежащие на пересечении строк и столбцов, отвечающих связанным атомам, равны 1, 2 или 3 в зависимости от кратности связи. Матрицы смежности вполне однозначно характеризуют химические структуры атомных группировок и молекул.

Для полного описания жесткой пространственной модели молекулы требуется наряду с указанием всех предыдущих параметров и матрицы смежности еще введение совокупности чисел, характеризующих выбранные конкретные значения длин связей, валентных углов и др. Для описания «мягких» или «упругих» пространственных моделей молекул необходимо дополнительно ввести набор параметров потенциальной функции, т.е. указать, например, упругости связей, охарактеризовать инверсионные потенциалы, потенциалы внутренних вращений и др.

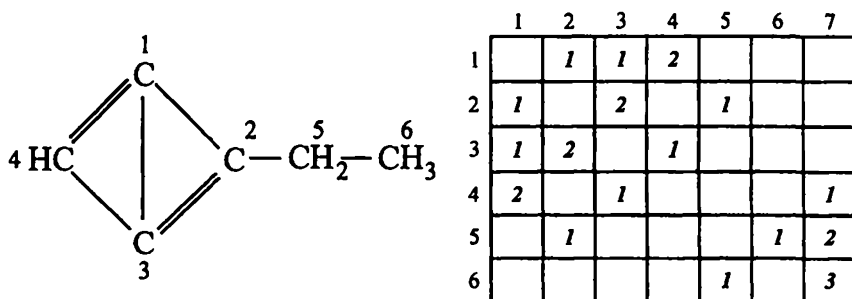


Рис. 2.2. Молекулярная структура и матрица смежности: цифры в структурной формуле и номера строк и столбцов относятся к атомам углерода; в седьмой колонке указано число присоединенных атомов водорода

В простейшем случае упругие свойства молекулы с одним достаточно глубоким минимумом на потенциальной поверхности* можно задать коэффициентами полинома второй или более высокой степени по координатам, с помощью которых описываются возможные деформации молекулы. Обычно в качестве таких координат, получивших название естественных, принимаются изменения длин связей, валентных и других углов по сравнению с их равновесными значениями.

С помощью определенных совокупностей чисел могут быть охарактеризованы и так называемые заряды на атомах, связях и т.д.

Даже непрерывные распределения электронных плотностей в молекулах могут быть описаны дискретными наборами чисел, имеющих смысл коэффициентов в линейных комбинациях атомных орбиталей, представляющих молекулярные орбитали (приближение МО ЛКАО).

Рассуждение такого рода можно продолжить, но и этого достаточно, чтобы обосновать первое из утверждений: для любой из известных сейчас молекулярных моделей можно найти адекватное математическое представление.

Прежде чем перейти к обсуждению соответствующих экспериментальных отображений, обратим внимание на то, как растет количество информации о свойствах конкретной системы при переходе от одной модели к другой в порядке, в каком эти модели рассмотрены выше. Такое количество информации определяется совокупностью параметров, которые вводят для полного описания модели и которые, следовательно, можно определить с помощью тех или иных экспериментов, сопоставляя отображения моделей с реальным явлением.

Рассмотренные выше модели молекул, первоначально чисто эмпирически введенные в науку, сейчас можно строго обосновать как результат ряда последовательных приближений общей квантовой теории строения сложных систем. Наиболее важным приближением этой теории является приближение, в котором разделяются движения электронов и ядер и появляется понятие равновесной геометрии и др. (см. гл. 4)

Для создания наглядной картины объекта путем введения разного рода моделей требуется пренебречь деталями, и следовательно, неизбежно отойти от математической точности. Казалось бы, только решение уравнения Шрёдингера в форме (2.3) может дать почти абсолютное, лишь с незначительной погрешностью, согласие с экспериментом. Но адекватным этому уравнению является весьма неконкретное представление о молекуле просто как о совокупности связанных заряженных частиц. Рас-

*Определение понятия потенциальной поверхности дается в гл. 4

чет, например, спектра любой другой модели к согласию с экспериментом привести, в принципе, не может, но зато эти модели создают тот сложный осязаемый образ молекулы, которым и оперирует современная наука. Вот здесь и проявляется принцип дополнительности, который в данном случае может быть сформулирован так: попытка точного математического описания явления затрудняет ясное понимание. Не случайно на вопрос «Что дополнительно понятию истины?» Н.Бор ответил: «Ясность».

Можно сказать, что понятия, характеризующие те или иные модели, составляют лексику языка, на котором и ведется обсуждение тех объектов, которые называются молекулами. Если теперь под «истиной» понимать то, что молекула есть устойчивая система, состоящая из электронов и ядер, а это действительно так, то, высказывая эту истину, полностью теряем ясность. Чтобы получить эту ясность, необходимо отойти от истины и оперировать моделями молекул, ни одна из которых истиной не является, а отражает одно из удобных и приближенных представлений об объекте. Что-то напоминающее представление слепых о слоне в известной притче о том, как представили себе слона четверо слепых, когда им дали возможность ощупать части его тела. Одному из слепых достался хобот. Он сказал, что слон похож на змею. Второй ощупал ногу и сказал, что слон похож на дерево. Третий, обследовав хвост, решил, что слон похож на палку. Наконец, четвертый, дотянувшись до живота, заключил, что слон похож на стену. Самое любопытное заключается в том, что каждый из них был по-своему прав.

На пути использования моделей достигается требуемая ясность, но теряется истина в том смысле, что реально существующему объекту — молекуле уже нельзя дать какое-нибудь одно строгое и информативное определение. Еще раз обратимся к Н.Бору, написавшему: «... мы должны быть готовы к тому, что всестороннее освещение одного и того же предмета может потребовать различных точек зрения, препятствующих однозначному описанию. Строго говоря, глубокий анализ любого понятия и его непосредственное применение взаимно исключают друг друга».

Нельзя, однако, отсюда делать вывод, что самое общее определение молекулы бесполезно: оно как бы связывает все остальные представления, не давая им «рассыпаться». Одно, таким образом, дополняет другое, причем стремление к ясности одновременно приводит к невозможности дать единственное и строгое определение молекуле как материальному объекту.

А теперь, вырвавшись из рамок химии и физики, перенесемся в область истории. Факты истории есть истина, и в этом смысле можно сказать, что полка с архивными папками есть концентрат этой истины. Но

уже отмечалось, что собрание архивных документов не есть «История Государства Российского». Чтобы достичь ясности, надо обработать эти архивы и дополнить живой человеческой мыслью (вспомним высказывание П. Чаадаева). Стало быть, чтобы создать целостное представление об истории, необходимо соблюдать два условия: опираться на факты и группируя, осмысливая их, прослеживая взаимосвязь, попытаться достичь ясности. При этом чрезмерное увлечение чисто фактической стороной дела с неизбежностью «засушит» любой труд по истории и сведет его к простому перечислению фактов, а полет фантазии при обработке фактов может привести к историческому роману.

Выше было сказано, что для работы с компьютером нужно дать ответ на два вопроса: что такое молекула и что значит ее исследовать? Оказалось, что ответ на первый вопрос не определен, но, как ни странно, это не мешает вполне точно ответить на второй. Ответ будет следующим: исследовать молекулу — это значит построить на количественном уровне совокупность ее моделей разного уровня иерархии. Полнота исследований характеризуется степенью сложности и информативности моделей, параметры которых и подлежат определению в результате подходящих экспериментов и последующей обработке результатов измерений. Вот на таком языке уже можно объясняться даже с компьютером, и он все поймет!

Итак, со строгой, математической (логической) точки зрения, единственно понятной компьютеру, исследовать молекулу — это значит найти числовые значения параметров, характеризующих ту или иную модель. Но ведь вообще не существует методов непосредственного измерения, например, длин связей или зарядов на атомах молекулы. Можно измерить спектры молекул, наблюдать дифракционную картину при рассеянии электронов на молекулах и т.д. Другими словами, всю информацию о числовых значениях параметров молекулярных моделей приходится получать на основании не прямых (как измерение длины стола линейкой, например), а косвенных наблюдений. Это, в свою очередь, возможно только тогда, когда установлена физическая связь между моделью и ее проявлением (отображением) на множестве тех величин, которые уже поддаются непосредственному измерению. Если обратиться к спектральному анализу молекул, то это означает, что должна быть установлена связь между, например, значением упругости валентного угла и положением частот полос поглощения в инфракрасном спектре.

Реальное положение таково, что при исследовании молекул приходится иметь дело с очень сложными соотношениями между параметрами и измеряемыми величинами, требующими при построении соответствую-

щих отображений проведения громоздких вычислений. Вот здесь компьютеры оказываются незаменимыми помощниками.

Варьируя значения параметров модели, можно сблизить, например, спектральное ее отображение с экспериментом и тем самым найти значения искомых параметров. На этом пути, однако, и подстерегает опасный подводный камень. Чтобы понять, в чем опасность, представим себе, что была выбрана модель молекулы, в которой все ядра атомов находятся в определенных фиксированных положениях. Выберем эти положения такими, какие получаются в результате эксперимента по дифракции электронов на молекулах. Решим теперь с любой степенью строгости математическую задачу о движении всех электронов молекулы в поле неподвижных положительно заряженных ядер. В результате получим значения электронных уровней энергии и, при желании, вероятностей переходов между ними, т.е. теоретический электронный спектр (он обычно наблюдается в видимой и ультрафиолетовой областях), который можно сопоставить с экспериментом. Совпадут ли такие два спектра? Заведомо можно сказать, что нет. Конкретные расчеты это подтверждают. Дело не в том, что плохо решили задачу, а в том, что в реальной молекуле ядра атомов тоже движутся (колеблются около положений равновесия), а в модели такое движение отбросили. Поскольку же любая из типичных моделей молекулы не является истиной, а отражает лишь какую-то одну сторону объекта (вроде мнения слепых о слоне), то понятно, что ни одно из получаемых отображений абсолютно с экспериментом совпадать не может.

Если же попытаемся, например, опираясь лишь на брутто-формулу, решить уравнение (2.3), то сопоставить теоретический спектр с реальным экспериментом будет просто практически невозможно по той простой причине, что теоретический спектр отразит всю гамму возможных топологических изомеров (причем их спектры наверняка во многих областях наложатся друг на друга), а в эксперименте всегда имеем дело с одним либо очень небольшим числом изомеров. Значит, в соответствующем теоретическом построении необходимо с самого начала ввести ограничения на возможные движения ядер, чтобы, например, бензол остался бензолом, а не превратился в призман. В этом случае, однако, соответствующая модель уже не будет истинной. Снова в погоне за усилением одного качества безнадежно теряем в другом. Никуда не денешься, и никакие теоретические ухищрения и суперкомпьютеры не спасут. Как нельзя бесконечно увеличивать точность определения положения микрообъекта, не потеряв полностью информацию о его импульсе, так и необходимы модели молекул для достижения ясности.

Итак, приходим к важнейшим выводам:

1) математически строгое отображение точной модели многоатомной молекулы, отвечающее определению этого объекта как стабильной системы из ядер и электронов, невозможно сопоставить ни с одним из экспериментов;

2) отображения любых вводимых для достижения ясности моделей молекул могут оказаться лишь в той или иной мере близкими к эксперименту, но никогда не совпадут с ним.

Теперь, когда было затронуто много далеко не тривиальных проблем, самое время поговорить о том, а зачем вообще нужна ясность и что под этим термином на самом деле скрывается.

Одного приближенного представления о том, что для понимания некоторых свойств молекулы как системы удобно представить ее в форме жесткой пространственной фигуры, еще совершенно недостаточно для того, чтобы эта модель была пригодной для науки. Ведь цель науки заключается не только в достижении понимания чего бы то ни было, но, и это главное, чтобы такое понимание приводило к возможности прогноза. То, что лунные затмения вызываются тенью Земли, знали египетские жрецы еще в глубокой древности. Стало быть, ясность была. А вот умения предсказать это явление с точностью до минут, насколько известно авторам, не было. Это уже достижение более позднего времени.

Так и при изучении мира молекул. Не сама по себе жесткая пространственная модель молекулы столь уж важна, а то, что дополнительно установлено, что ее отдельные части сохраняются при переносе небольших групп атомов из молекулы в молекулу. Это уже дает способ быстро предсказывать пространственную структуру новой молекулы, если известны свойства отдельных ее «кирпичиков» и правила их сложения.

Такие соображения приводят к новому принципиальному требованию к молекулярным моделям: их параметры должны обладать так называемым свойством переносимости, т.е. быть локальными и слабо изменяться в ряду молекул, содержащих повторяющиеся атомные группировки.

К счастью, в процессе эволюции химического знания были отобраны модели молекул, которые, обладая наглядностью (что и создает ясность), включали параметры, знание которых позволяет осуществить прогноз свойств новых соединений и, строя соответствующие спектральные отображения, идентифицировать эти соединения и исследовать их весьма подробно.

Следовательно, возникает новая глобальная проблема: как определить значения параметров моделей молекул, опираясь, как уже отмечалось, на косвенные эксперименты.

§ 2.3. Обратные задачи

При определении параметров модели по косвенным экспериментам встречаемся с еще одним весьма общим положением, одновременно ставя под сомнение безусловную выполнимость главного принципа и гордости науки, а именно принципа воспроизводимости как основы доказательности. Этот научный принцип четко сформулирован О.Писаржевским: «Каждый может воспроизвести описанный в любой научной работе результат, и тот должен подтвердиться».

Класс математических задач, при решении которых восстанавливаются параметры моделей на основании косвенных измерений, получил название *обратных задач*. Большинство из них, за исключением простых случаев, решаются по одной и той же схеме. Выбирается некоторое начальное значение параметров, строится соответствующее отображение модели на множестве измеряемых величин и вычисляется (обычно) сумма квадратов отклонений экспериментальных и вычисленных величин (квадратов невязок), т.е. величина

$$F = \sum_k \left(x_{k(\text{эксп})} - x_{k(\text{теор})} \right)^2,$$

где x — значения измеряемых характеристик. Затем с помощью вариации параметров итерационным путем производится сближение теоретических характеристик с экспериментальными, или минимизация F . Уже на первом этапе при этом возникает неопределенность, связанная с выбором сочетаний пар, например, экспериментальных частот максимумов полос (линий) поглощения и вычисленных. Эти пары должен назначать сам исследователь.

Как оказывается, если даже добиться точного обращения в нуль суммы квадратов невязок, т.е. найти некоторое решение обратной задачи, то оно не будет единственным и часто не будет иметь физического смысла, если опять-таки с самого начала не наложить некоторые условия, выделяющие физически значимое решение из всего множества допустимых. Не касаясь подробностей, следует обратить внимание на то, что наложение подобных условий означает фактически известное навязывание исследователем своего представления об объекте еще до того, как этот

объект начал изучаться. Отмеченные выше общие соображения, а также накопленный обширный конкретный опыт, приводят в результате к важнейшему следствию: параметры молекулярной модели находятся лишь с известной долей субъективизма. В этом смысле можно сказать, что ни одна из молекулярных моделей для конкретной сложной системы не может быть построена полностью объективно. Это означает, что два исследователя, располагая одним и тем же экспериментальным материалом и строя молекулярные модели одного и того же типа, почти обязательно, работая независимо, разойдутся в деталях, потому что при постановке обратной задачи они будут опираться каждый на свое, субъективное, представление о том, какими свойствами в конечном счете должен обладать анализируемый объект. Принцип воспроизводимости, согласно которому любой научный результат должен абсолютно (с точностью лишь до погрешности эксперимента) воспроизводиться разными исследователями и только тогда вывод считается доказанным, оказывается, таким образом, нарушенным. Конечно, возникает вопрос: это недостаток наших знаний и порок подхода или опять какой-то знакомый незнакомец?

Вспомним, каким многоликим оказался принцип дополнительности. Внимательное рассмотрение показывает, что снова имеем аналогию с физическим выводом о воздействии прибора на анализируемый объект. Выше уже упоминалось о том, что при исследовании микромира было обнаружено, что любая попытка экспериментально проанализировать состояние микрообъекта приводит к изменению его местоположения (координаты), импульса или энергии. Вот что написал специалист в области восточной литературы А. Сыркин: «Опыт показывает, что один и тот же материал эмпирического наблюдения... доставляет обычно широкое поле для самых разных толкований в зависимости от установки исследователя. Применив здесь аналогию из области естественных наук, можно... сказать, что то «возмущение» прибором исследуемого объекта, которое установлено применительно к условиям физического эксперимента, действует и в данной области (гуманитарной), проявляясь, в частности, в сознательном и бессознательном отборе исследователем отдельных элементов и атрибутов объекта. Более того, ... объект изучения в свою очередь воздействует на «прибор», определяя его установку. Вряд ли имеет смысл говорить о принципиальной преодолимости этого двустороннего «возмущения» — целесообразнее допустить определенную взаимодополняемость отдельных описаний».

Особенно ярко этот факт своеобразного воздействия исследователя (будь то его мозг или прибор) на объект проявляется именно в гуманитарных науках. Когда два известных историка — Е. Тарле и А. Манфред —

пишут о Наполеоне, то они опираются практически на один и тот же фактический материал. Однако, стремясь к ясности и создавая образ Наполеона, они по-разному, подчиняясь во многом своей внутренней установке, отбирают и группируют факты, навязывая, в хорошем смысле этого слова, конечно, читателю свою концепцию объяснения исторического явления. Не правда ли, в этом есть немало общего с решением обратных задач в теории молекул. Снова мы оказываемся в положении, когда глупо ставить вопрос о том, кто прав: Тарле или Манфред. Оба по-своему правы, и их взгляды дополняют друг друга. Внимательное рассмотрение показывает, что известная неопределенность в постановке и выводах, привычная для гуманитарных наук, на самом деле, хотя, конечно, в гораздо меньшей степени, проявляется и в естественных науках, особенно во всех случаях, когда объект описывается множеством признаков или параметров (как в молекулярных моделях, например).

Человеческий мозг, особенно если не существует строгих критериев отбора, не может охватить сразу все многообразие признаков и четко ограничить их численные значения, что и приводит к необходимости решать обратные задачи, к разбросу в их постановке и, стало быть, к субъективизму в окончательном результате.

Заметим, что обсуждаемая неоднозначность решения обратных задач имеет, если так можно сказать, не математическую (как раз математически обратные задачи, после того как они сформулированы, т.е. задана минимизируемая функция как сумма квадратов невязок, начальные значения параметров и штрафная функция, отражающая взгляд исследователя на то, каким образом должно быть выделено физически значимое решение, решаются вполне однозначно), а «постановочную» причину. Разница между историей и теорией молекул здесь количественная, но не качественная. Тем не менее предел объективному познанию устанавливается и там, и тут.

Конечно, было бы большой ошибкой преувеличивать наличие субъективизма при решении конкретных задач в естественных науках, в частности, в физике, химии и биологии. Нельзя скатываться на позицию, выражаемую словами: «Что хотим, то и получим!». Подавляющее большинство фундаментальных положений и выводов этих наук является следствиями либо многократно разными способами поставленных экспериментов, либо применением хорошо обоснованных теорий. Например, структурные формулы многих молекул устанавливаются, как правило, вполне однозначно с помощью серии соответствующим образом подобранных химических экспериментов или спектральными методами в диапазоне от ультрафиолета до радиоволн. В объективности представлений

о молекулах как о некоторых пространственных геометрических структурах убеждают нас не только тщательно разработанная теория, но и прямые эксперименты по дифракции рентгеновских лучей на молекулярных кристаллах. Сам факт получения достаточно четкой дифракционной картины возможен только тогда, когда имеется некоторое подобие устойчивой во времени «дифракционной решетки». Спектры поглощений в инфракрасной области могут появиться только при наличии колебаний атомов около положения равновесия и т.д. Используемые при решении задач априорные сведения об упругости химических связей черпаются не только из спектральных, но и чисто химических экспериментов. Например, давно уже были введены в науку понятия об одинарной, двойной и тройной связях между атомами углерода в углеводородах и было выяснено, что они обладают разной прочностью и т.д.

Таким образом, речь идет, как правило, не о значительном произволе при выборе начальных условий для постановки тех или иных обратных задач и штрафов, ограничивающих возможные вариации параметров моделей (обилие самых разнородных сведений, возможность проведения прямых квантовых расчетов, всякого рода аналогий и т.д. резко ограничивают «фантазии» авторов), а лишь о неизбежной, хотя и небольшой, нечеткости в деталях постановки этих задач и как следствие — «размазанность» результата.

Можно поэтому говорить о появлении, наряду с привычными погрешностями собственно эксперимента или округлениями чисел при расчетах, еще одной причины, ограничивающей возможность точного определения параметров тех или иных моделей. Соответствующая погрешность в конкретных случаях может оказаться значительно меньше собственно погрешностей эксперимента. Тогда можно констатировать, что получается вполне объективный результат. Нередко, однако, оказывается (это типично как раз при детальном исследовании молекул спектральными и дифракционными методами), что такая погрешность сравнима или даже превосходит погрешность эксперимента. Тогда, конечно, субъективным фактором пренебрегать нельзя.

В нашу задачу не входит детальный анализ этих важных вопросов, тем более изучение конкретных случаев. Сейчас важно только понять и принять во внимание, что субъективный фактор, ограничивающий объективное познание объектов и явлений окружающей среды (сами объекты и явления, конечно, вполне объективны и от нас с вами не зависят), начинает проявляться, хотя и в небольшой степени, уже в одной из точнейших и объективнейших наук.

§ 2.4. Принцип соответствия и особенности построения физических теорий

Все представления об окружающем мире человек получает с помощью своих органов чувств. Опыт общения с природой закреплялся в виде определенных понятий и находил отражение в языке и образах, складывавшихся в мозгу человека. Постепенно эти понятия в уточненном и формализованном виде переносились в науку, в частности в физику.

Необходимость ориентироваться в окружающем пространстве и как-то характеризовать его привела к понятию длины. Эта характеристика на первых порах опиралась на «естественные» стандарты. Вспомним названия мер длины: локоть, шаг, фут (размер стопы) и др. Человек поднимал и переносил грузы, сравнивал их. Приобретенный при этом опыт был зафиксирован в понятии массы. Перемещение тел толканием и натягиванием канатов естественным образом трансформировалось в обобщенное понятие силы и т.д. Можно поэтому сказать, что вся механика в конечном счете базируется на фундаментальных понятиях, генетически непосредственно связанных с восприятием органов чувств.

Несколько сложнее ситуация со световыми явлениями. Глаз может отличить темное от светлого, обладает цветным восприятием. Глазом можно зафиксировать чередование темных и светлых полос за щелью в непрозрачном экране, на который падает параллельный пучок монохроматического света. Эта характерная картина, сравнимая с картиной прохождения волн на поверхности жидкости через щель в стенке, поставленной на пути распространения волн, может натолкнуть на аналогию и привести к заключению о том, что и свет представляет собой распространение колебаний чего-то. Однако, чтобы это что-то конкретизировать, недостаточно уже только непосредственного чувственного восприятия, а нужно еще, чтобы проникнуть в суть вещей, дополнительное умственное построение, чтобы по косвенным признакам разного рода догадаться, что свет есть электромагнитная волна. Это не так уж просто было сделать, о чем свидетельствует то, что длительное время в науке бытовала теория колебаний эфира. Мы не можем, если так можно сказать, «ухватить руками световую волну», но наблюдать самые разнообразные проявления ее взаимодействия с веществом, с экранами и др. вполне в состоянии. То, что такие экспериментальные факты не только качественно, но и количе-

ственно объясняются с одной и той же точки зрения на свет как на электромагнитную волну, заставляет признать, что объективно существует такая форма материи. Сказанное относится и к взаимодействию заряженных частиц через поле и т.д.

Все наши представления об окружающем мире являются следствием непосредственного чувственного восприятия и умственного усилия, результат которого фиксируется в форме разного рода теорий, если говорить о физике. Опять две взаимодополняющие стороны создания образа окружающего нас мира в мозгу. Не случайно, по-видимому, и мозг наш состоит из двух полушарий, выполняющих разные функции. Встречаясь с определенными представлениями уже на ранних этапах обучения, люди часто настолько сживаются с ними и привыкают ими пользоваться, что перестают задумываться о том, что, собственно, послужило основанием для формирования того или иного образа. Такое привыкание к понятиям особенно характерно для профессионалов-ученых.

Возвращаясь к представлению о свете как об электромагнитной волне, укажем снова, что оно базируется не на прямом впечатлении от разглядываний колебаний электрического и магнитного векторов, а на анализе экспериментов, в которых волна всегда с чем-то взаимодействует и что-то меняет так, что соответствующий эффект регистрируется глазом. Можно поэтому сказать, что сами колеблющиеся векторы E и B являются ненаблюдаемыми величинами. Правильная физическая теория, однако, должна перевести эти ненаблюдаемые величины в наблюдаемые (почернение на фотопластинке, радужные кольца за отверстием в экране, на который падает белый свет и т.д.). Не следует, конечно, отождествлять термин ненаблюдаемое с придуманным, нематериальным. Слепой от рождения человек не видит света и окружающих предметов, однако это не значит, что они отсутствуют.

С еще более сложной ситуацией встретились физики, когда они перешли к изучению элементарных частиц, атомов, молекул и др.

Здесь уже пришлось вводить в обращение понятие о волнах вероятности и волновых функциях, совсем не связывая их ни с каким видом колеблющейся материи, и пользоваться этим представлением просто как математическим приемом, позволяющим, решая соответствующее уравнение Шрёдингера, давать прогноз реально наблюдаемым и фиксируемым органами чувств явлениям.

Несмотря на принципиальное различие в этом смысле между теорией электромагнитных волн и волновой механикой, есть одно общее: и в том, и в другом случае в результате соответствующих теоретических построе-

ний можно описать опыты, результаты которых могут непосредственно восприниматься органами чувств.

Это требование в физике было закреплено в так называемом *принципе соответствия*. Согласно этому принципу любая физическая теория сейчас и в будущем может оперировать любыми понятиями как имеющими смысл материальных объектов окружающего мира, так и искусственными, абстрактными, пользоваться любой математикой (действительными или комплексными числами и переменными, так называемыми матрицами, операторами и т.д.), но всегда должна иметься возможность с помощью этих понятий и математических преобразований получать такие величины, которые могут быть прямо сопоставлены с реальными, опирающимися на органы чувств человека экспериментами.

Продемонстрируем, как «работает» этот принцип в квантовой механике.

Стационарное уравнение Шредингера для частицы с одной степенью свободы (движущейся вдоль оси x) имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x) \psi = E \psi \quad \text{или} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi = E \psi,$$

где $U(x)$ — потенциальная функция, передающая, например, вид потенциальной ямы, в которой находится частица; E — подлежащий определению параметр (в математике — собственное число соответствующего дифференциального уравнения); ψ — подлежащая определению волновая (или собственная) функция. Будем также считать, что движение частицы ограничено интервалом $l = x_2 - x_1$, причем может быть, что $x_1 = -\infty$, $x_2 = +\infty$.

Постоянная Планка $\hbar$ связана с классическим понятием действия. Это так называемый квант действия. Собственно кванта действия нет в классической механике. Масса частицы имеет один и тот же смысл что в классической, что в квантовой механике. «Классическая» и «квантовая» потенциальные функции тождественны. Собственных чисел нет в классической теоретической механике материальных точек. В квантовой механике они отождествляются с возможными для частицы в данном потенциальном поле уровнями энергии.

Собственная (или волновая) функция также появляется только в квантовой механике, причем она может быть (и очень часто бывает) комплекс-

сной функцией. Например, для свободно движущейся вдоль оси x частицы $\psi \sim \exp[(\pm ix)(2mE/\hbar^2)^{1/2}]$.

Как видим, при переходе к уравнению Шрёдингера кое-что сохраняется и от классических представлений, но появляется нечто существенно новое. Это прежде всего величины E (всегда действительные числа) и в особенности волновая функция ψ . То, что ψ может быть и комплексной, уже подразумевает, что ни одному материальному объекту она, в принципе, сопоставлена быть не может. Это означает, что вообще нельзя поставить никакого эксперимента, в котором волновая функция наблюдалась бы непосредственно. Бессмысленно и обсуждать вопрос о том, что же именно колеблется в абстрактном математическом мире.

Теперь посмотрим, как «язык» квантовой механики переводится на «язык» реальных экспериментов.

Прежде всего вспомним второй постулат Н.Бора. Согласно этому постулату атом может менять свои энергетические состояния (переходить с уровня на уровень), но при этом всегда будет поглощаться или излучаться энергия в виде квантов электромагнитного поля. Если одновременно имеется много атомов и излучается много квантов, то можно говорить об электромагнитных волнах (плотность квантов в единице объема при этом сопоставляется с квадратом напряженности электрического поля электромагнитной волны), частоты которых определяются простой формулой $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$, где k и n — номера комбинирующих уровней. Таким образом, через комбинации собственных чисел непосредственно выражаются длины волн спектральных линий, которые можно наблюдать глазом с помощью спектроскопа (различать цвета).

Каждая спектральная линия характеризуется не только фиксированным положением на шкале частот, т.е. значением ω_{kn} , но и интенсивностью. В квантовой теории показывается, что эта интенсивность пропорциональна квадрату определенного интеграла (так называемого матричного элемента дипольного момента), который для рассматриваемого случая одной частицы при одномерном движении имеет вид:

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi_k^*(x) e x \psi_n(x) dx,$$

где e — заряд частицы. Функция ψ^* есть комплексно сопряженная функции ψ . Использование такого сочетания функций под знаком интеграла

приводит к тому, что он становится действительным и как таковой может быть сопоставлен с реальным экспериментом.

Другой пример. Если бы попытаться осуществить эксперимент по определению местоположения частицы, то с наблюдаемыми результатами этого эксперимента надо было бы сопоставить не величину x , т.е. некоторую координату частицы, а снова интеграл

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi_k^*(x) x \psi_k(x) dx.$$

Именно с математическими выражениями такого типа и приходится иметь дело при интерпретации экспериментов по дифракции рентгеновских лучей на молекулярных кристаллах или при рассеянии электронов на молекулах. С помощью таких экспериментов определяются в молекулах и кристаллах межатомные расстояния или длины связей и валентные углы.

Такие примеры можно было бы множить. Сейчас важно обратить внимание на то, что волновая функция нигде не выступает «в одиночку», а только в комбинации с ψ^* . Таким образом, хотя в теории и используется принципиально ненаблюдаемая функция, однако это не приводит к каким бы то ни было противоречиям со способностями человека к ощущениям, так как, благодаря выполнению требований принципа соответствия, теория позволяет определять такие величины, которые уже можно непосредственно сопоставить с реальными экспериментами (добавим, что всегда классическими и макроскопическими).

Важнейшее значение принципа соответствия заключается в том, что он устанавливает связь между математикой, т.е. миром абстракций, и реальным физическим миром. Математика есть плод деятельности человеческого мозга. В ней используется масса понятий (комплексные числа, операторы, матрицы и т.д.), не имеющих отображений в окружающем нас мире. Оказывается, однако, что различные разделы постоянно заимствуются из математики и переносятся в физику и тем самым «связываются» с окружающим миром. Так, аппарат обыкновенных дифференциальных уравнений является фундаментом классической механики, уравнения в частных производных применяются в волновой механике, матрицы (таблицы чисел или функций) широко используются в теории строения и спектров молекул, полимеров, кристаллов, операторы играют важнейшую роль в теории электромагнитных явлений и в квантовой механике, геометрия Римана составляет математическую основу общей теории отно-

сительности и т.д. Все это становится возможным именно благодаря неукоснительному следованию принципу соответствия.

Никто не знает, что еще завтра почерпнет физика из той богатейшей кладовой, которая называется математикой. Впрочем, развитие физики как науки постоянно стимулирует и появление новых направлений в математике. Таким образом, обогащение в этом смысле взаимное.

Обсудим теперь чрезвычайно важный вопрос, являющийся непосредственным следствием как принципа дополнительности и необходимости для анализа сложных микрообъектов перехода к модельным представлениям, так и принципа соответствия.

Рассмотрим один частный, но интересный пример. Как уже упоминалось, размеры ядер составляют величины порядка 10^{-13} см. Порядок длин химических связей равен 10^{-8} см. Таким образом, размеры ядер на пять порядков меньше типичных межатомных расстояний в молекулах. Ядра поэтому вполне можно считать материальными точками. В классической физике считается, что точность соответствующего макроскопического измерения ограничивается лишь погрешностью выбранного для этой цели прибора. На само же понятие расстояния между двумя точками никаких ограничений не накладывается. Другими словами, если с учетом ошибок измерения в одном эксперименте получим число 1,1 м, а в другом 1,12056 м, то просто констатируем, что второй эксперимент гораздо точнее первого, но при этом и в том, и в другом случае не возникает никаких сомнений, относятся ли эти числа к одному и тому же понятию или нет.

Принципиально иная ситуация обнаруживается в квантовой механике. Непосредственно с экспериментом в силу принципа соответствия сопоставляется не длина связи как некоторый отрезок прямой, проходящей через две точки, а соответствующий интеграл — матричный элемент.

Значение этого матричного элемента будет зависеть от вида волновых функций ψ^* и ψ , находящихся под знаком интеграла. Вид последних для молекул целиком определяется выбранной для данного конкретного случая моделью молекулы. Так как разные модели реально различаются друг от друга не только на качественном, но и на количественном уровнях (вспомним замечание о решении обратных задач, см. §2.3), становится ясно, что даже если при заданных параметрах модели удастся совершенно точно решить уравнение Шрёдингера, окончательное значение матричного элемента будет нести в себе все те неизбежные погрешности, которые вызваны как несовпадением самой модели с «истиной», так и субъективным моментом при уточнении параметров модели.

«Размазывание» определения понятия молекулы, вызванное требованием достижения ясности и переходом к модельным представлениям, бу-

дет сопровождаться и аналогичным «размазыванием» понятия, например, длины связи в молекуле.

В результате при разных экспериментах и при использовании разных моделей молекулы будут получаться разные взаимодополняющие значения длин связей, разброс которых указывает на естественный предел принципиальных возможностей «измерить» длину связи и на то число значащих цифр, ниже которого нельзя опускаться не только из-за ошибок эксперимента или недостатков модели, а еще и потому, что само понятие длины связи начинает терять свою определенность.

Многочисленная практика показывает, что если ограничиться оценкой длины связи с точностью до $0,05 \cdot 10^{-8}$ см, то самые разные эксперименты приводят к практически совпадающим значениям. Можно поэтому рассматривать полученное число как вполне объективное. При попытках снизить погрешность до $0,001 \cdot 10^{-8}$ см начинает обнаруживаться уже вполне заметный разброс измеряемой величины в зависимости от отмеченных выше факторов. Найти длину связи в молекуле с точностью, например, до $0,0001 \cdot 10^{-8}$ см (это значение еще на порядок превосходит размеры ядер) нельзя не только потому, что нет подходящих экспериментов, но и потому, что резко начинает нарастать неопределенность самого понятия.

Снова упираемся в некоторый предел возможности объективного познания.

Подведем некоторые важнейшие итоги.

Общие принципы дополнительности и соответствия приводят к необходимости для достижения «ясности» использовать при исследовании микромира разного рода молекулярные модели. Ни одна из моделей не является истинной.

Отсюда следует, что:

1. Попытки построения «точной» модели, не использующей вообще никаких «подгоночных параметров», практически бессмысленны, потому, что, во-первых, получающиеся на классе измеряемых величин отображения вообще нельзя будет сопоставить с экспериментом, а, во-вторых, может быть полностью потеряна возможность дать определения характеристикам, необходимым опять же для достижения ясности.

2. Теории и методы расчета, базирующиеся на принятых в науке о строении вещества моделях молекул, могут быть только полужемпирическими.

3. Полное согласование результатов расчетов с экспериментом возможно только с помощью решения соответствующих обратных задач.

4. Неизбежный при решении подобных задач субъективизм, проявляющийся в выборе как молекулярной модели, так и начальных значений ее

параметров и штрафных функций, приводит к возможности существования множеств взаимодополняющих решений и нарушению требования доказательности.

5. Сравнение результатов измерений одних и тех же молекулярных параметров, но на основе разных методов и моделей, имеет смысл лишь для выявления области разброса значений параметров, вызванного, если пренебречь собственно погрешностью эксперимента, особенностями моделей и постановкой и решением обратных задач.

6. Могут существовать взаимодополняющие, но не сводимые одна к другой теории и модели, пригодные для интерпретации одних и тех же экспериментов.

7. Число физически значимых цифр в величинах молекулярных параметров ограничивается не только погрешностями эксперимента и особенностями решения обратных задач, но и областью, внутри которой имеет смысл сама дефиниция этих параметров.

Пункты 2 и 3 требуют некоторых пояснений, хотя некоторые замечания уже делались в тексте. Может показаться, что они противоречат громадному опыту *ab initio* расчетов квантовой химии (см. гл. 6). Действительно, с помощью этих расчетов в очень многих случаях получаются значения геометрических параметров молекул, лишь незначительно отличающиеся от найденных в результате, например, дифракционных экспериментов. Однако не следует забывать, что такие расчеты также не свободны от эмпиризма. Это проявляется не только в выборе базиса (в литературе имеется большое число статей, посвященных вопросу о том, какой базис лучше при реализации геометрических задач, причем этот вопрос решается чисто эмпирически путем сравнения с экспериментом), но и в выборе начального расположения ядер для последующей процедуры поиска равновесной геометрии молекулы.

Опыт же применения *ab initio* расчетов в молекулярной спектроскопии со всей определенностью показал, что получающиеся значения параметров вообще могут быть использованы лишь в качестве исходных приближений, подлежащих дальнейшему уточнению именно средствами решения обратных задач.

Глава 3

СИЛЫ В МОЛЕКУЛАХ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 3.1. Теорема Гельмана — Фейнмана

Понятие химической связи возникло в химии раньше, чем было установлено электронно-ядерное строение атомов и молекул. Это понятие в его классическом толковании отражает определенные отношения (взаимодействия) атомов в молекулах. Среди всех таких взаимодействий в молекуле выделяются главные, обуславливающие существование молекулы как целого. Эти главные взаимодействия и называются *химическими связями*, при написании структурных формул эти главные взаимодействия обозначаются валентными штрихами. Классическая теория химического строения дает определение химической связи, но не раскрывает ее природы.

Само понятие химической связи было сформулировано уже в работах А.М.Бутлерова и оказалось чрезвычайно плодотворным для химии, хотя природа химической связи и оставалась неясной до появления квантовой механики и ее применения к изучению молекулярных систем. Позднейшие исследования — как экспериментальные, так и теоретические — позволили понять некоторые особенности образования химической связи в различных рядах соединений и привели к введению в химию терминов ионная, ковалентная, полярная, координационная, донорно-акцепторная, многоцентровая связи и другие, с помощью которых принято характеризовать различные типы химической связи. Число таких терминов довольно велико, и есть все основания ожидать, что дальнейший прогресс в химии приведет к необходимости ввести еще более обширную классификацию. При этом большинство таких терминов являются по сути классификационными и не отражают ни общей для всех рядов соединений природы химической связи, ни конкретных особенностей химической связи в соединениях определенных классов. В наибольшей степени сказанное относится к термину «координационная связь». В самом деле, совершенно разные по характеру связи в хелатах металлов, полисоединениях, металлоценах и т.д. называются координационными, в то же время в ионе

аммония из четырех эквивалентных связей только одну относят к координационной. Эти недостатки терминологии хорошо известны.

Установление электронно-ядерного строения химических соединений и развитие затем квантово-механических представлений о строении молекулярных систем дали возможность трактовки природы атомного связывания, но в квантовой механике само понятие химической связи в классическом понимании не возникает и вообще не является необходимым. Речь может идти лишь об интерпретации квантового расчета и о том, какой смысл следует вкладывать в понятие химической связи. Здесь, по-видимому, возможны разные подходы. Наиболее близок к классическому понятию химической связи подход, при котором результаты квантово-химического расчета интерпретируются на уровне взаимодействия атомов в молекуле. Например, полная электронная энергия молекулы представляется в виде суммы вкладов, соответствующих отдельным атомам и парам атомов; вклады таких парных взаимодействий в полную энергию можно сопоставить между собой и выделить главные и второстепенные, что должно соответствовать понятиям химической связи и взаимодействию валентно-несвязанных атомов. Однако квантовая механика рассматривает молекулярные системы как состоящие из ядер и электронов, и в этом смысле взаимодействия в молекуле логично интерпретировать также на уровне ядер и электронов, т.е. вложить в понятие химической связи иной смысл, чем в ортодоксальной теории химического строения. Возникает вопрос: как это можно сделать, как дать наглядную физическую интерпретацию взаимодействиям в молекуле на уровне ядер и электронов?

Основой для такой интерпретации взаимодействий в молекуле является *теорема Гельмана—Фейнмана*. Согласно этой теореме, сила, действующая на ядро в молекуле, может рассматриваться как сумма классических электростатических сил отталкивания со стороны других ядер и притяжения со стороны непрерывно распределенного в пространстве электронного облака молекулы:

$$\mathbf{f}_a = - \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^3} \mathbf{R}_{ab} + Z_a \int \frac{\rho(\mathbf{r}_a)}{r_a^3} \mathbf{r}_a dV, \quad (3.1)$$

где $\mathbf{f}_a$ — вектор силы, действующей на ядро с номером a ; Z_a — заряд ядра с номером a ; $\rho(\mathbf{r}_a)$ — электронная плотность в окрестности точки с радиус-вектором $\mathbf{r}_a$, проведенным от ядра a в данную точку; R_{ab} — рассто-

яние между ядрами a и b ; r_a — расстояние от ядра a до элемента объема, содержащего электронный заряд $\rho(r_a) dV$.

Несмотря на квантовую природу поведения электронов, которая проявляется в специфическом распределении электронного заряда в пространстве молекулы, выражение для силы, как уже указывалось, имеет чисто классический характер и представляет собой запись действия суммарного кулоновского отталкивания ядер и суммарного притяжения данного ядра к распределенному электронному заряду.

На основе теоремы Гельмана—Фейнмана можно следующим образом сформулировать задачу исследования взаимодействий в молекуле на уровне ядер и электронов. В положении равновесия равнодействующая сил, действующая на каждое ядро молекулы, равна нулю. Это означает, что сила отталкивания, действующая на данное ядро со стороны всех остальных ядер системы, равна по абсолютной величине и противоположна по направлению силе притяжения данного ядра к электронному облаку. Поэтому задача исследования химической связи заключается в том, чтобы проследить, какие участки электронного облака и в какой мере компенсируют ядерно-ядерное отталкивание и удерживают ядро в положении равновесия. Очевидно, что такая формулировка задачи изучения химической связи существенно отличается от привычной в химии.

Каковы же положительные черты такого подхода к изучению химической связи, основанного на анализе сил, действующих на ядра в молекулах? Во-первых, это единая трактовка природы химической связи в любых рядах соединений: на ядра действуют классические электростатические силы, и молекула существует как целое за счет того, что силы притяжения ядер к электронному облаку компенсируют силы ядерно-ядерного отталкивания. При этом достигается исключительная простота и высокая наглядность интерпретации, весь вопрос о химической связи трактуется здесь в терминах классических электростатических сил, действующих на ядра. Во-вторых, анализ сил делается на основе электронного распределения в молекуле, что обеспечивает универсальность подхода к описанию химической связи в любых рядах соединений, независимо от того, к каким химическим классам они относятся, каков конкретный вид волновой функции и вообще каким способом получено электронное распределение. Речь идет, таким образом, об универсальном языке описания химической связи; чтобы им воспользоваться, нужно знать только электронное распределение.

Прежде, чем перейти к рассмотрению конкретных примеров, приведем доказательство теоремы Гельмана—Фейнмана.

Обозначим символом q любую координату, которая описывает относительное расположение ядер в молекуле. Как в классической физике, так и в квантовой механике для достаточно тяжелых (почти классических) частиц можно ввести понятие силы как производной по координате от некоторой энергии. Однако есть и отличие: в классической физике в качестве такой энергии берется потенциальная энергия (функция), а в квантовой — полная энергия.

В соответствии с этим будем определять силу, действующую на данную координату в данном электронном состоянии как производную

$$f_q = -\frac{\partial \bar{H}_n}{\partial q}, \quad (3.2)$$

где $\bar{H}_n$ — средняя энергия соответствующего электронного состояния.

Если решение задачи известно точно, то $\bar{H}_n = E_n$. При этом в энергию электронного состояния будем включать и энергию ядерного отталкивания. Учитывая, что

$$\bar{H}_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n dV,$$

можем написать, дифференцируя выражение под знаком интеграла,

$$\frac{\partial \bar{H}_n}{\partial q} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} \psi_n dV + \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial q} \hat{H} \psi_n dV + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial q} dV. \quad (3.3)$$

Будем предполагать, что собственная функция ψ_n данного электронного состояния действительна и известна точно.

В силу условия нормировки собственных функций имеем

$$\frac{\partial}{\partial q} \int \psi_n^2 dV = 2 \int \psi_n \frac{\partial \psi_n}{\partial q} dV = 0. \quad (3.4)$$

Если учесть, что оператор Гамильтона $\hat{H}$ является эрмитовым, то тогда

$$\int \frac{\partial \psi_n}{\partial q} \hat{H} \psi_n dV = \int \psi_n \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial q} dV = E_n \int \frac{\partial \psi_n}{\partial q} \psi_n dV = 0$$

(так как $\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n$). Отсюда

$$\frac{\partial \hat{H}_n}{\partial q} = \frac{\partial E_n}{\partial q} = \int \psi_n \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} \psi_n dV. \quad (3.5)$$

Когда оператор Гамильтона равен $\hat{H} = \hat{T}_e + U$, где $\hat{T}_e$ — оператор кинетической энергии электронов, и при условии, что координата q представляет собой параметр, отвечающий только движению ядер, найдем:

$$\frac{\partial \hat{H}_n}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial q}.$$

Потенциальная составляющая U оператора $\hat{H}$ может быть разделена на три части: часть, соответствующую взаимодействию электронов друг с другом; часть, соответствующую взаимодействию ядер друг с другом; и часть, описывающую взаимодействие электронов и ядер.

Поэтому для члена, содержащего ядерно-ядерное взаимодействие, получаем просто классическое выражение потенциала кулоновского отталкивания всех ядер. Оператор электронно-электронного взаимодействия не зависит явно от ядерных координат и при дифференцировании соответствующий член исчезнет. Член электронно-ядерного взаимодействия в подробной записи будет иметь следующий вид:

$$U = - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

(суммирование ведется по всем электронам i и ядрам a ; U записана в единицах заряда электрона).

Квадрат собственной функции ψ_n^2 определяет плотность электронного заряда в молекуле, поэтому окончательное выражение для силы, действующей на некоторый атом или приводящей к изменению координаты q , можно записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} f_q &= - \frac{\partial \bar{H}_n}{\partial q} = - \frac{\partial E_n}{\partial q} = \\ &= - \int \psi_n \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} \psi_n dV = \sum_i \sum_a \int \psi_n^2 Z_a \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{r_{ia}} \right) dV - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right) = \end{aligned}$$

$$= \sum_i \sum_a \int \rho_n Z_a \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{r_{ia}} \right) dV - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right). \quad (3.6)$$

Это выражение совпадает с классическим выражением силы, действующей на данный атом или изменяющей ядерную координату со стороны всех остальных ядер и распределенного в пространстве с плотностью ρ_n отрицательного заряда. В самом деле, величина $1/r_{ia}$, где r_{ia} — расстояние от ядра с индексом a до электрона с индексом i , равна

$$\frac{1}{r_{ia}} = \left[(x_a - x_i)^2 + (y_a - y_i)^2 + (z_a - z_i)^2 \right]^{-1/2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{r_{ia}} \right) &= - \frac{(x_a - x_i) \frac{\partial x_a}{\partial q} + (y_a - y_i) \frac{\partial y_a}{\partial q} + (z_a - z_i) \frac{\partial z_a}{\partial q}}{\left[(x_a - x_i)^2 + (y_a - y_i)^2 + (z_a - z_i)^2 \right]^{3/2}} = \\ &= \frac{r_{iax} \frac{\partial x_a}{\partial q} + r_{ia y} \frac{\partial y_a}{\partial q} + r_{ia z} \frac{\partial z_a}{\partial q}}{r_{ia}^3}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где $r_{iax} = (x_i - x_a)$ — проекция вектора $\mathbf{r}_{ia}$ на ось x . Аналогично для $r_{ia y}$ и $r_{ia z}$.

Если q — декартова координата (или радиус-вектор) атома a , то $\frac{\partial x_a}{\partial q} = \mathbf{i}$,

$\frac{\partial y_a}{\partial q} = \mathbf{j}$ и $\frac{\partial z_a}{\partial q} = \mathbf{k}$, где $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ — орты системы координат. Тогда (3.7)

можно записать как

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \left(\frac{1}{r_{ia}} \right) = \frac{\mathbf{r}_{ia}}{|\mathbf{r}_{ia}|^3} = \mathbf{E}_a^i, \quad (3.8)$$

что соответствует выражению для напряженности электрического поля, создаваемого в месте расположения ядра a единичным зарядом в точке, определяемой вектором $\mathbf{r}_{ia}$.

Для декартовой силы, действующей на атом a со стороны электронной оболочки молекулы, можем тогда записать, подставляя (3.8) в (3.6):

$$\mathbf{f}_a = \sum_i \int \rho_n Z_a \mathbf{E}_a^i dV = \sum_i \int \rho_n \mathbf{F}_a^i dV,$$

что вполне совпадает с классическим выражением электростатической силы, действующей на точечный заряд Z_a со стороны распределенного заряда ρ_n , создаваемого всеми электронами.

Для произвольной ядерной координаты выражение

$$\sum_i \sum_a \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{Z_a}{r_{ia}} \right) dV$$

будет представлять собой проекцию действующих на

ядра электростатических сил на соответствующие орты. Так, например, сила, сопряженная координате растяжения связи, будет равняться проекции на направляющий вектор связи разности декартовых сил, действующих на ядра атомов, образующих эту связь.

Квантовость будет проявляться только в закономерности распределения отрицательного заряда. Поскольку в исходном уравнении Шрёдингера никаких взаимодействий, кроме кулоновских, не учитывается и рассматривается стационарное состояние, то такой результат можно предвидеть. В том случае, когда имеем не точную, а приближенную функцию, пользуясь аналогичным выражением для силы действующей на некоторый атом или координату, должны помнить, что плотность распределения электронного заряда уже не является истинной плотностью. Употребление приближенной функции может привести и нередко приводит к такому факту, что соответствующее ей электронное облако молекулы перестает удерживать ядра молекулы в истинных равновесных состояниях. Если бы электронная функция была точной, то тогда для равновесной конфигурации молекулы силы, действующие на все атомы, равнялись бы нулю. При использовании приближенных функций это условие нередко не выполняется, и его можно применить для оценки точности вычислений приближенной электронной функции.

Представим себе, что все же имеем функцию достаточно точную. Тогда в равновесном положении все силы, действующие на атомы, окажутся равными нулю. При деформациях молекулы должны проявляться упру-

гие возвращающие силы, которые будут зависеть, во-первых, от изменения кулоновского взаимодействия всех атомов в молекуле, а во-вторых, от изменения электронной плотности.

Коэффициенты упругости таких сил (*силовые постоянные*) будут представляться суммой трех членов, физический смысл которых заключается в следующем. Первый член соответствует вкладу в возвращающую силу при смещении ядер в пространстве неизменно распределенного электронного облака; второй член соответствует вкладу в возвращающую силу, возникающую при изменении электронного распределения при неизменном расположении всех ядер; третий член соответствует доле возвращающей силы, связанной с изменением кулоновского отталкивания ядер. Существуют вполне определенные приемы, которые позволяют провести практические вычисления как первого, так и второго и третьего членов и получить конкретные выражения для них при использовании того или иного приближения.

При анализе электронно-ядерных сил удобно характеризовать действие любой части электронной оболочки молекулы на данное ядро, вычисляя силу, создаваемую различными (сферическими или прямоугольными) участками электронного облака молекулы. Такое вычисление, если не требовать большой точности, можно осуществить весьма быстро методом численного интегрирования (метод сеток) на основе предварительно решенной задачи об электронных состояниях изучаемой системы.

Общая идея анализа особенностей данной химической связи заключается в том, чтобы, вычисляя силу от разных участков электронной плотности, проследить за счет каких участков главным образом и формируется основная доля полной электронной силы, действующей на ядра молекулы и компенсирующей ядерно-ядерное отталкивание. При таком анализе, особенно в сложных случаях, полезно ориентироваться на картину распределения электронной плотности $\rho(r)$ в молекулах; еще удобнее ориентироваться на распределение величины $\rho(r)/r^2$, которую можно назвать *плотностью модуля силы*.

§ 3.2. Химические связи

Приведем ряд примеров, иллюстрирующих основанный на вытекающих из теоремы Гельмана—Фейнмана представлениях подход применительно к различным случаям, начиная с простейших.

Ковалентная связь. Молекула N_2 . Распределение валентной электронной плотности в молекуле N_2 (рис.3.1) имеет следующую особенность, характерную для ковалентной связи: в пространстве между ядрами сосредоточен симметрично расположенный сгусток электронного облака. На рис.3.2а представлен график изменения электронной силы, создаваемой сферическим участком электронной плотности, при перемещении

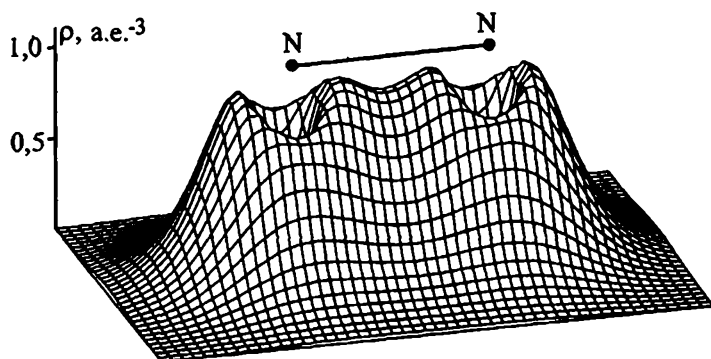


Рис. 3.1. Характерная картина распределения валентного электронного облака для случая ковалентной связи (молекула N_2): сечение проходит через оба ядра молекулы

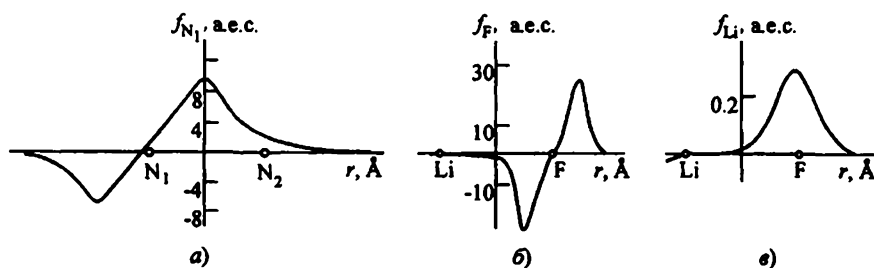


Рис. 3.2. Характерные распределения парциальных электронных сил f_A , действующих на ядра, при ковалентной (а – молекула N_2) и ионной связях (б, в – молекула LiF): здесь и далее силы приведены в атомных единицах силы (а.е.с.)

пробной сферы вдоль оси молекулы. Радиус пробной сферы равен половине длины связи N-N. Очевидно, что ядерная область создает компоненту силы, направленную так же, как и сила ядерно-ядерного отталкивания, и не может играть связующей роли. Связующую роль играет в этом случае только межъядерная часть электронного облака, которая дает связывающую силу. Эта сила от межъядерной области компенсирует как силу ядерно-ядерного отталкивания, так и антисвязывающую силу от ядерных областей. Максимум связывающей силы приходится на середину связи. Таким образом, исследование распределения сил в молекуле N_2 дает достаточно очевидный результат: ковалентная связь образуется за счет той части общего электронного облака молекулы, которая сосредоточена между ядрами.

Ионная связь. Молекула LiF. В двухатомных молекулах с ионной связью для распределения валентной электронной плотности характерно (см. рис. 1.20) сильное смещение плотности на один из центров (в случае молекулы LiF — на фтор). Соответственно этому силы, действующие на ядра в молекуле, формируются в основном за счет той части электронного облака, которая локализована на фторе. Все это облако по отношению к ядру фтора выступает как связующее (см. рис. 3.2, б). В отношении ядра лития (рис. 3.2, в) как связующая выступает та часть облака, которая заключена между ядрами, а ядерная часть облака создает компоненту силы, направленную как сила ядерного отталкивания. Таким образом, ядро лития удерживается в положении равновесия за счет притяжения к элект-

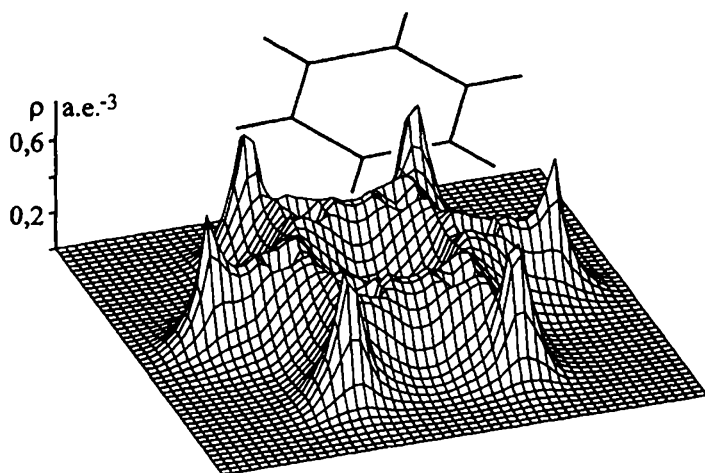
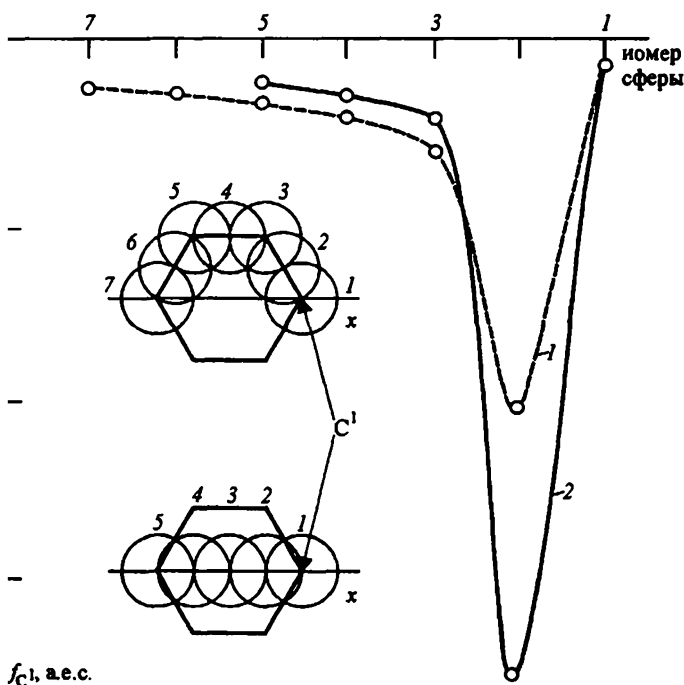


Рис. 3.3. Распределение валентной электронной плотности в молекуле бензола: сечение в плоскости молекулы

облаку фтора, а ядро фтора удерживается за счет асимметрии занного на нем электронного облака.

отренные два случая простейшие. В других системах снтуация ть не столь проста и очевидна.

в молекуле бензола. На основании симметрии молекулы бенно сразу заключить, что равнодействующая сил ядерно-ядерноивания для каждого ядра направлена по связи С-Н (по радиусу й окружности). Именно эта компонента силы должна компенсисилами притяжения ядра к электронному облаку. Карта распрелектронной плотности в молекуле бензола приведена на рис. 3.3. ие связывающей компоненты силы, действующей на ядро углеферической области радиуса $0,7 \text{ \AA}$, при перемещении сферы цепи связей С-С показано на рис. 3.4. Видно, что в формироваивающей силы наибольшая роль принадлежит ближайшим учасэлектронной плотности, сосредоточенной на связях С-С. При этом



Связывающая компонента электронной силы, действующей на ядро углеэ молекуле бензола:

етствует перемещению пробной сферы вдоль цепи связей С-С; 2 – соотг перемещению вдоль диаметра кольца (диаметр сферы равен длине связи

вклад от участков электронного облака, локализованных на удаленных атомах и связях, в связывающую силу составляет 10-20% от силы, создаваемой ближайшими участками электронного облака молекулы. Перемещение сферы через центр кольца показывает, что и в этом направлении наибольшую роль играют близлежащие участки электронного облака, хотя заметное влияние оказывает даже центральная (внутренняя) часть электронного облака. Заметим, что плотность электронного облака бензола не спадает до нуля внутри кольца, и эта внутренняя часть, расположенная достаточно близко ко всем атомам углерода, оказывает дополнительное стабилизирующее влияние на всю систему. Величина связывающей силы, возникающей от центральной области радиуса $0,7 \text{ \AA}$, составляет 10% от полной электронной силы, а от центральной области радиуса $1,212 \text{ \AA}$ (радиус вписанной окружности) величина силы близка к величине полной электронной силы (порядка 3,5 а.е.с.). Таким образом, локализованное в центре кольца электронное облако оказывает заметное стабилизирующее влияние на систему.

Каркасные структуры. Кубан и *n*-карборан(12). Рассмотрим теперь, как формируются силы электронно-ядерного притяжения в каркасных молекулах — в кубане и карборане. Для молекулы кубана вследствие ее симметрии силы ядерно-ядерного отталкивания должны быть направлены вдоль связей С—Н. Примем направление одной из связей С—Н за направление оси z и рассмотрим z -компоненту электронно-ядерной силы от различных участков электронного облака молекулы. При перемещении пробной сферы вдоль по цепи связей С—С полезная компонента электронно-ядерной силы (рис. 3.5, б), проходя через максимум на ближайшей связи, быстро убывает. Радиус сферы в этом случае равен $1/4$ длины связи С—С. Очевидно, что и в этом случае наиболее существенную роль в связывании играют ближайшие участки электронной плотности, сосредоточенные на связях, хотя суммарный вклад удаленных областей также заметен. Кроме того, внутренняя область молекулы тоже вносит свой вклад в связывание — вписанная в куб сфера дает около 20% полной электронно-ядерной силы. Особенно велика роль внутренней части облака в таких каркасных молекулах, как молекулы карборанов. Так, для молекулы *n*-карборана электронная сила от пробной сферы радиуса $0,5 \text{ \AA}$ при движении через центр молекулы от одного атома углерода ко второму и при движении по связи С—В изменяется сходным образом (рис. 3.5, а), причем при близких максимальных силах полезная компонента вдвое больше при перемещении сферы через центр многогранника, чем по связи С—В. Связывающая сила от внутренней части многогранника (вписан-

ная сфера радиуса 1,338 Å) составляет 80% от общей электронной силы, действующей на ядро углерода. Здесь уже главную роль играет сосредоточенное внутри молекулы электронное облако, что и оправдывает введение для таких молекул понятия объемного сопряжения.

Рассмотрение молекул бензола, кубана и карборана показывает, что в циклических и каркасных структурах наряду с ближними (локализованными) взаимодействиями существуют взаимодействия, при которых распределенная внутри кольца или многогранника часть электронного облака молекулы выступает как общая связующая область для многих ядер молекулы. Иными словами, в некоторых таких системах помимо локализованных связей можно выделить еще распределенные, которые нельзя представить как сумму локализованных связей.

Координационная связь металл — органический лиганд в комплексном ионе Mg^{2+} -*o*-фенантролин. Этот пример служит для иллюстрации применения изложенного выше подхода к изучению химической связи в комплексных соединениях. Распределение валентной электронной плотности в комплексном ионе Mg^{2+} -*o*-фенантролин приведено на рис. 3.6. Электронное распределение на направлениях Mg-N характерно для ионного типа связи (рис.3.1 и 3.6, а), хотя разная природа элементов,

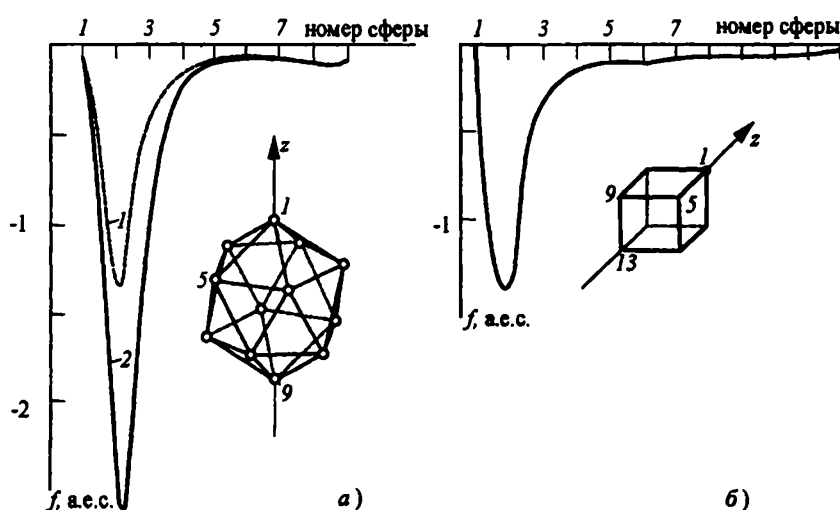


Рис. 3.5. Связывающая компонента электронной силы, действующей на ядро углерода: а — в молекуле карборана (1 — соответствует перемещению пробной сферы вдоль связи С-В; 2 — соответствует перемещению вдоль оси z через центр сферы); б — в молекуле кубана (пробная сфера перемещается вдоль цепи связей С-С). Цифры на изображениях структуры молекул соответствуют номерам сфер

образующих связь, в каждом конкретном случае приводит к своим характерным особенностям. Так, абсолютные значения максимумов плотности вблизи ядер азота в исследуемом случае примерно вдвое меньше, чем вблизи ядра фтора в молекуле LiF. Кривые изменения парциальных электронно-ядерных сил, действующих на ядро магния, при перемещении пробной сферы вдоль направлений Mg-N (кривые 1, 2), Mg-C (кривая 3) и Mg- середина ближайшей связи C-C (кривая 4) приведены на рис. 3.6, б. Расчет выполнен для сферических областей диаметром в половину длины связи Mg-N. В самом деле, максимальная связывающая сила в этом направлении действует на ядро магния со стороны электронного облака, локализованного на ядре азота, а участки, прилегающие к ядру магния, дают в десятки раз меньшую силу. Со стороны электронного облака других атомов ближайшего окружения магния силы в несколько раз меньше (кривые 3, 4 на рис.3.6,б), чем со стороны электронного облака в окрестностях ядра азота. Это позволяет выделить взаимодействия Mg-N как играющие первостепенную роль в образовании связи металл-лиганд в данном случае. Отметим еще одну особенность связи в изучаемой системе. Формирующийся при комплексообразовании металлохелатный цикл содержит внутри себя заметный электронный заряд, геометрический центр которого расположен ближе к ядру магния, чем ближайшие ядра. В результате связывающая сила, действующая на ядро магния от внутренней области цикла, оказывается значительной. Так, со стороны сферической области радиуса $0,7 \text{ \AA}$ в центре хелатного цикла связующая сила, действующая на ядро магния, равна $0,235 \text{ а.е.с.}$, в то время как сила со стороны такой же по размерам области, центрированной на ядре азота, равна $0,385 \text{ а.е.с.}$ Ясно, что в силу специфической структуры данного соединения появляется дополнительная связывающая сила, действующая на ядро магния со стороны внутренней области хелатного цикла. Эта область имеет значительные размеры, поэтому при небольшой плотности заряда содержит заметный суммарный заряд: в сфере радиуса $0,7 \text{ \AA}$ в центре цикла электронный заряд равен $1,4 e$, а в такой же сфере на атоме азота заряд равен $3,8 e$. В результате эта область, расположенная близко к ядру металла, играет существенную роль в связывании. Этот эффект не имеет аналога в ряду простых (в частности, двухатомных) молекул и не может быть описан в терминах ионности и ковалентности.

Сравнение результатов расчета сил, действующих на ядро магния со стороны ближайшего окружения в двух комплексных ионах, которые отличаются наличием удаленных заместителей в лигандах (кривые 1, 2 на рис. 3.6, б), показывает, что общий характер связи металл-лиганд и рас-

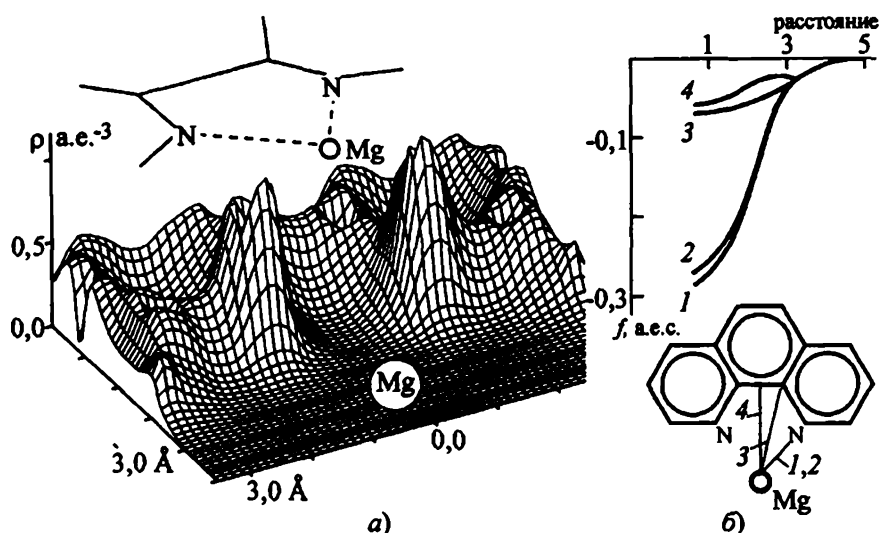


Рис. 3.6. Распределение валентной электронной плотности (а) и характер распределения сил, действующих на ядро магния (б) в комплексном ионе магний-о-фенантролин (1 и 2 соответствуют комплексам с о-фенантролином и его 3,8-дифторзамещенными)

пределение электронно-ядерных парциальных сил при таком замещении практически не меняются: характер распределения парциальных сил, действующих на ядро магния, и их значения очень близки в обоих случаях. Ниже будет показано, что влияние заместителя, удаленного от реакционного центра органического лиганда, на прочность связи металл-лиганд обусловлено не перераспределением электронного облака в реакционном центре, а прямым полевым эффектом заместителя. Гетероатомный заместитель, введенный в органическую молекулу, приводит к значительному изменению электростатического поля лиганда, в том числе и в области реакционного центра. Изменение прочности связи металл-лиганд в этом случае пропорционально изменению электростатического поля лиганда, происходящему за счет введения заместителя. Для случая некоторых моно- и дифторзамещенных о-фенантролина такая зависимость изменения прочности связи с катионом магния показана на рис. 3.7. Зависимость прочности связи металл-органический лиганд от зарядов на донорных атомах лиганда существенно менее выражена.

Таким образом, в данном случае координационную связь магний-о-фенантролин можно рассматривать как совокупность двух локализованных связей ионного типа магний-азот и распределенной связи, возника-

ющей за счет притяжения ядра металла к распределенному электронному облаку.

Проведенное выше рассмотрение показывает, что, пользуясь приемом анализа парциальных сил, действующих на ядра молекулы со стороны различных участков электронного облака, можно с единых позиций достаточно подробно исследовать и охарактеризовать химическую связь в различных рядах соединений. Видно, что иногда, особенно в случае распределенных связей, к которым относятся, очевидно, и многие координационные связи, имеем достаточно сложный эффект, который в отличие от простых ионных и ковалентных связей не может рассматриваться как результат парных взаимодействий, а существенно зависит от строения значительной части молекулы и вряд ли может быть охарактеризован одним термином.

Сэндвичевые структуры. Один из интересных случаев химической связи — связь металл-лиганд в сэндвичевых структурах. О своеобразии такого типа связи говорит уже то, что в монографической литературе подобные случаи рассматриваются в отдельных главах. С одной стороны,

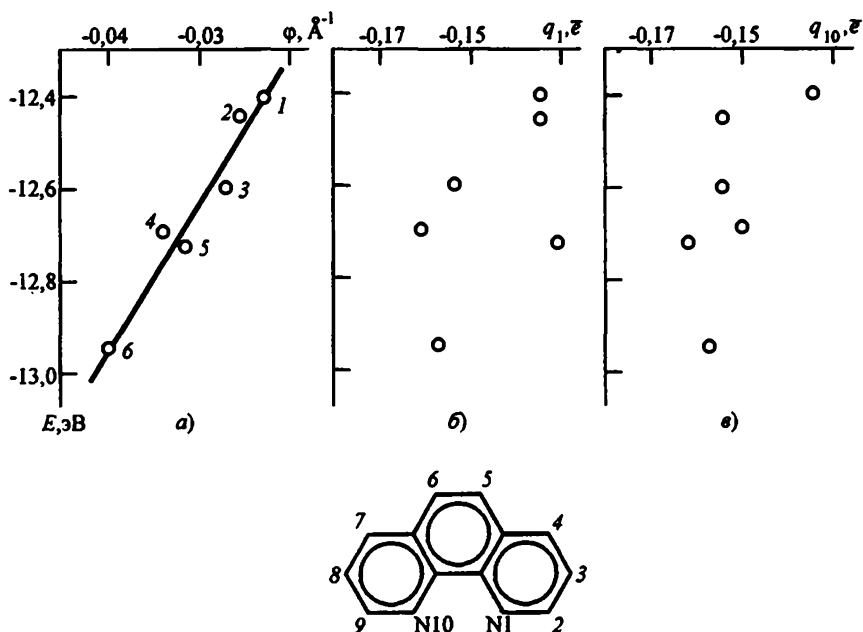


Рис. 3.7. Зависимость энергии связи металл-лиганд от потенциала электростатического поля лиганда в месте присоединения металла (а) и от зарядов на донорных центрах лиганда N1 (б) и N10 (в):

1 — 3,8-ди-Ф; 2 — 3,5-ди-Ф; 3 — 5,6-ди-Ф; 4 — 5-Ф; 5 — 3-Ф; 6 — о-фенантролин

это вызвано недостаточностью тех модельных представлений, которые используются обычно для описания электронных структур, с другой стороны, сэндвичевые структуры иллюстрируют, действительно, своеобразный тип химических соединений. Своеобразие их обусловлено особенностями электронного распределения, поэтому и описание соответствующего типа связи может быть сделано наиболее полно на основе анализа электронного распределения — его пространственной конфигурации и участия отдельных областей электронного облака в стягивании ядер. Подробный анализ может быть проведен на основе расчета сил, действующих на ядра со стороны различных участков электронного облака молекулы. Ниже рассмотрены электронное строение и формирование электронных сил в молекуле бериллоцена как модели сэндвичевых комплексов.

В качестве модели сэндвичевого соединения рассмотрим молекулу бериллоцена $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Геометрия бериллоцена рассматривалась во многих работах. В газовой фазе бериллоцену приписывается сэндвичевая структура, причем атом бериллия расположен ближе к одному из колец. Как показывает обобщение ряда экспериментальных и теоретических

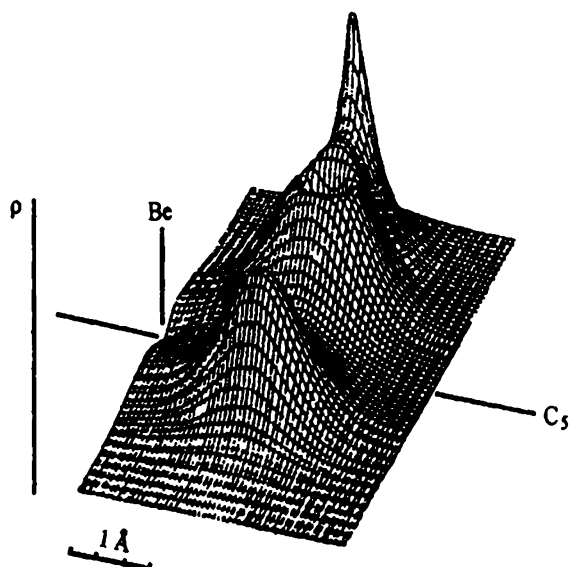
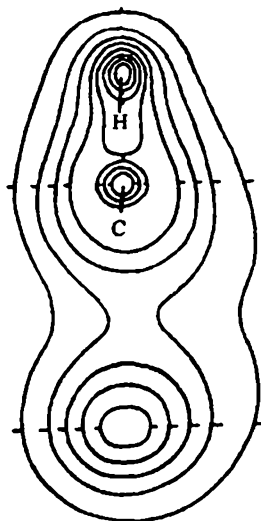


Рис. 3.8. Рельефная карта распределения валентного электронного облака в молекуле бериллоцена: плоскость проведена через центр атома Be и C—H связь одного из пятичленных колец; «пик» плотности отвечает положению атома H; C_5 — ось, проходящая через центр атома Be и центры колец C_5H_5

данных, структура бериллоцена в газовой форме дискуссионна, что связано, вероятно, с большими амплитудами ядерных движений в бериллоцене. Учитывая это обстоятельство, а также то, что бериллоцен выбран в качестве модели для изучения некоторых общих черт химической связи в сэндвичевых структурах, используем модель с симметричным относительно центра расположением параллельных пятичленных колец, как более характерную для типичных сэндвичевых комплексов.

Для характеристики химической связи рассмотрим распределение электронного облака в молекуле бериллоцена. Из рельефной карты (рис. 3.8) хорошо видно, что наибольшая плотность электронного облака приходится на лиганд. Значение плотности в радиусе $0,6\text{\AA}$ от бериллия не превышает $8 \cdot 10^{-2} \text{ e/\AA}^3$; в то же время максимальная плотность на связи С-С в 5 раз больше ($4 \cdot 10^{-1} \text{ e/\AA}^3$), и даже плотность в центре кольца составляет $2 \cdot 10^{-1} \text{ e/\AA}^3$, т.е. в 2,5 раза выше, чем в окрестности бериллия. Контурная карта электронного облака комплекса (рис. 3.9) показывает, что электронное облако лиганда поляризовано: хорошо видна асимметрия электронного распределения относительно плоскости лиганда, причем это облако смещено в сторону бериллия. Очевидно, что именно такое асимметричное распределение электронного облака лиганда и обеспечивает



химическое связывание металла с лигандом; это легко видеть, если рассмотреть силы, действующие на ядра лиганда. Равнодействующая сил ядерно-ядерного отталкивания, действующая на каждое ядро лиганда, имеет отличную от нуля составляющую вдоль оси C_5 , направленную в сторону от ядра бериллия. Из условия равновесия сил в комплексе следует, что должна быть отличной от нуля и соответствующая проекция электронной силы, действующей на каждое ядро лиганда в противоположном направлении. Эту составляющую электронной силы может создать только та часть электронного облака, которая заключена между ядром бериллия и лигандом (точнее — между плоскостями, проходящими через бериллий и лиганд перпендикулярно оси C_5). Как видно из рис. 3.9, поляризация электронного облака лиганда в сторону бериллия как раз и создает необходимое для соблюдения равновесия нарастание плотности электронного облака лиганда в пространстве между бериллием и лигандом. Этот результат имеет общий характер: во всех сэндвичевых структурах независимо от природы металла должно наблюдаться несимметричное относительно плоскости лиганда электронное распределение; электронное облако лиганда должно быть смещено в сторону металла, что и создает необходимую связывающую силу. Разумеется, конкретные особенности несимметричного распределения определяются природой металла и обуславливают специфику связи металл-лиганд в каждом конкретном случае.

Рассмотрим, какую роль в связывании металла играют те или иные участки электронного облака комплекса. Для этого рассчитаем силы, действующие на ядро бериллия со стороны различных областей электронного облака. Результаты расчета изменения электронной силы, действующей на ядро бериллия от пробной сферы радиуса $0,2\text{\AA}$, при перемещении сферы вдоль различных направлений в молекуле приведены на рис. 3.10. Наибольшие электронные силы действуют на ядро бериллия от участков электронного облака в непосредственной близости от бериллия (сила максимальна для пробной сферы, удаленной на $0,2\text{\AA}$ от бериллия). При приближении пробной сферы к лиганду электронная сила уменьшается; однако существенный вклад в связывание дают все участки электронного облака вдоль исследуемых направлений. Сила от сферы радиуса $0,2\text{\AA}$, расположенной вблизи углерода, составляет $1/3$ от максимальной, а от сферы, расположенной в центре кольца, — около $1/7$. Сферы, центрированные на связях C-C, также дают существенный вклад в связывающую силу — до $1/4$ от максимальной силы.

Характер кривых, соответствующих перемещению пробной сферы вдоль направлений Be - C и Be - центр кольца, позволяет сделать следую-

щие заключения. Значителен вклад в связывание от всех участков электронного облака между бериллием и лигандом, что говорит о существенно ковалентном характере связи металл - лиганд в бериллоцене. В молекуле трудно выделить предпочтительные направления, в наибольшей степени ответственные за связывание. Участки электронного облака вблизи бериллия дают почти одинаковые вклады в связывание независимо от направления. Все участки электронного облака лиганда также существенны и дают близкие вклады — от $1/7$ до $1/4$ максимальной силы.

В отличие от большинства координационных и металлоорганических соединений в сэндвичевых структурах пространственное расположение лигандов таково, что все углеродные атомы кольца равно удалены от центрального атома. Поэтому все электронное облако лиганда, включая участки, расположенные не только на атомах лиганда, но и между ними, играет роль в связывании. Именно это и определяет специфику связи в сэндвичевых соединениях; если в большинстве «обычных» соединений наибольший вклад в связывание дают те области, которые локализованы между парами ядер, то в сэндвичевых структурах нет таких главных направлений, и в связывании металла участвует распределенное по значительному объему электронное облако всего лиганда.

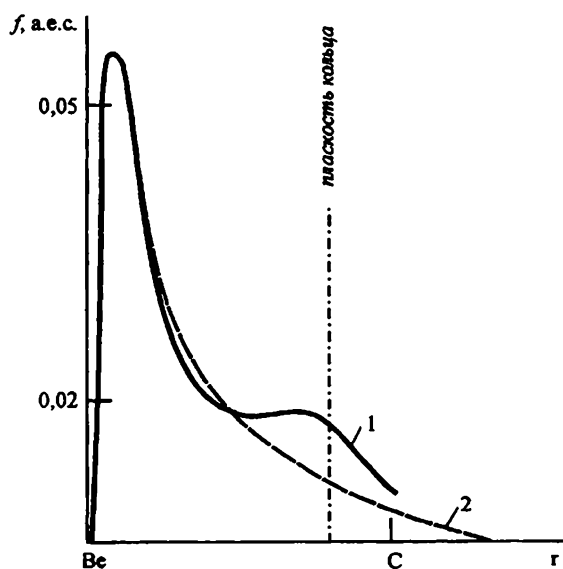


Рис. 3.10. Распределение сил, действующих на ядро бериллия от сферических (радиус $0,2\text{\AA}$) участков электронного облака комплекса вдоль направления Be-C (1) и вдоль оси C_5 (2)

Химическая связь в объемных карбофуллеренах. Синтезированные в начале 90-х годов объемные сетчатые полиолефины в виде сфероидов и трубок разнообразных форм, включающие как аллотропические видоизменения углерода, так и содержащие гетероатомы, привлекают широкое внимание специалистов и неоднократно исследовались строгими (*ab initio*) и полужемпирическими квантово-химическими методами. Наиболее совершенное соединение, в котором 60 атомов углерода образуют сферическую сетчатую оболочку, получило название бакминстерфуллерен (или кратко, фуллерен) и дало название новому классу углеродных соединений сетчатого типа. Фуллерен C_{60} принадлежит к тем редким химическим структурам, которые обладают наивысшей точечной симметрией, а именно симметрией икосаэдра I_h . Структуры двух изомеров C_{60} приведены на рис. 3.11 и 3.12. Внешнее сходство поверхностных кольцевых структур в этих соединениях с обычными сопряженными соединениями породило распространенный взгляд о сходстве химических связей в плоских и сферических сопряженных структурах. Между тем это не так, в чем легко убедиться, пользуясь опять-таки универсальным подходом к исследованию любых химических связей, базирующимся на теореме Гельмана–Фейнмана.

Для получения максимальной наглядности полезно видоизменить

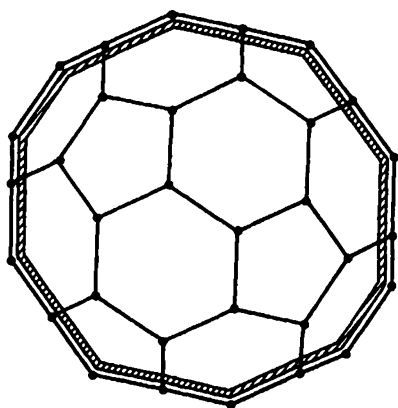


Рис 3.11 Сферический изомер C_{60} . Возле атомов, проекции которых расположены на граничной линии, показано смещение внутрь молекулы π -электронного слоя (заштрихованная область)

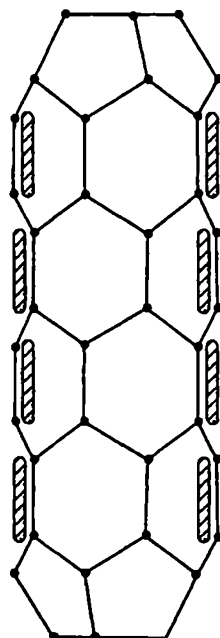


Рис 3.12 Вытянутый изомер C_{60} . Возле атомов, проекции которых расположены на граничной линии, показано смещение в молекуле π -электронного слоя (заштрихованная область)

способ анализа действия отдельных участков электронной плотности на ядра молекулы и поступить следующим образом. Если выделить в декартовой системе координат пространства молекулы малый участок объемом dV с центром в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}_i$, то количество электронного заряда в этой точке будет равно $\rho(\mathbf{r}_i)dV = \psi^2(\mathbf{r}_i)dV$. Здесь $\rho(\mathbf{r}_i)$ есть плотность отрицательного заряда (электронного облака) в окрестности точки $\mathbf{r}_i$ и $\psi(\mathbf{r}_i)$ — значение электронной волновой функции в той же области. Проекция парциальной электронно-ядерной силы притяжения на направление силы отталкивания ядер будет иметь, очевидно, значение:

$$f_{ki} = F_{эл,ki} \cdot F_{яд,k} / |F_{яд,k}|,$$

где

$$F_{эл,ki} = \rho(\mathbf{r}_i) Z_k (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k) / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|^3,$$

$$F_{яд,k} = \sum Z_k Z_n (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_n) / |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_n|^3.$$

Здесь суммирование проводится по всем номерам атомов n , кроме выбранного k ; Z_n , $\mathbf{R}_n$ — заряды и радиус-векторы атомов.

Если теперь выбранную точку $\mathbf{r}_i$ перемещать вдоль некоторого плоского сечения в пространстве молекулы, то можно построить карту распределения плотности проекций электронно-ядерных сил на заданное направление полной силы отталкивания ядер. Выбирая различные сечения и последовательно анализируя соответствующие карты, можно выделить все значимые участки электронной плотности облака молекулы, ответственные за «удержание» системы от распада. Примеры построенных по описанным выше правилам карт приведен на рис. 3.13 – 3.15.

Все три карты относятся к молекуле бензола. На первой карте (рис. 3.13), соответствующей плоскости молекулы, демонстрируется действие на ядро атома водорода отдельных участков электронной плотности, распределенной вдоль этой плоскости. Хорошо видно различие в действии электронно-ядерных сил, обусловленное «заядерной» областью, расположенной вне связи Н–С, и межъядерной. В первом случае электронное притяжение действует на ядро Н в том же направлении, что и кулоновское отталкивание этого ядра от всех остальных. Можно сказать, что эта часть полного электронного облака оказывает разрыхляющее действие. Аналогичную роль играет электронное облако на Н–С связи по отношению к атому углерода (см. рис. 3.14). Связывающая сила, удержи-

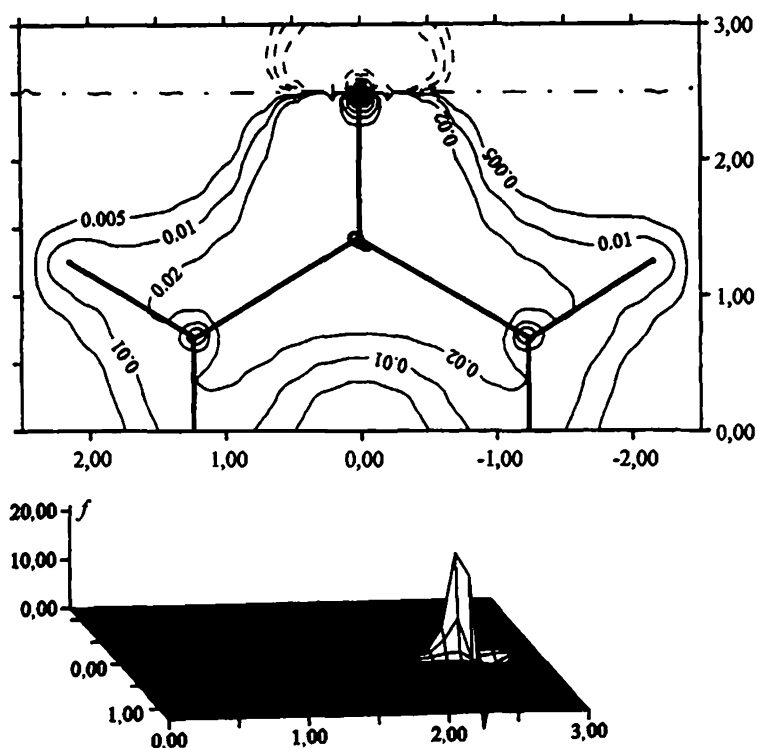
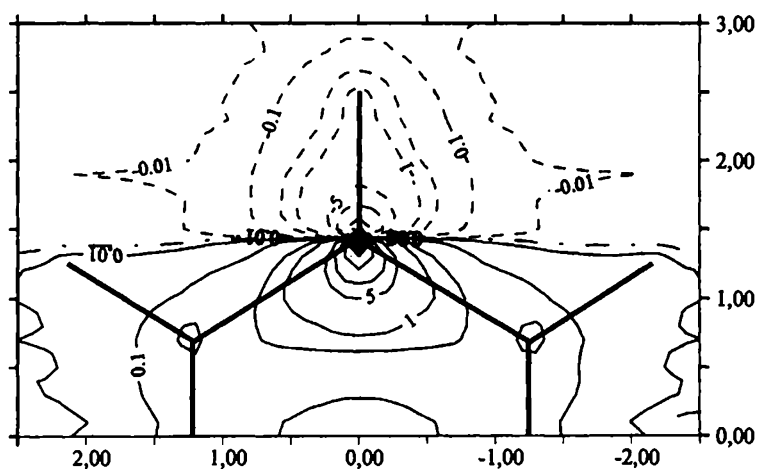


Рис. 3.13. Контурная карта и поверхность распределения проекций электронно-ядерных сил, действующих на ядро атома водорода в молекуле бензола: значения сил вычислены в сечении, проходящем через атомы молекулы, пунктиром показана область объема, «отрывающая» атом от молекулы

вающая ядро атома водорода, возникает за счет части электронного облака, сосредоточенной, главным образом, на связи Н–С. Оказывают влияние и участки электронной плотности, сосредоточенные на связях С–С, ближайших к выбранному атому Н, но в гораздо меньшей степени. Таким образом, картина здесь получается привычной — классической — и можно сказать, что Н–С валентный штрих вполне отражает направление действия сил и максимальный вклад в связывающую силу участков электронной плотности, примыкающих к направлению прямой, соединяющей атомы Н и С. Согласуется с обычными представлениями и направлениями валентных штрихов и характер удерживающих сил, действующих на атом углерода (см. рис. 3.14 и 3.15). Здесь тоже максимальный вклад в электрон-электронную силу дают типично «валентные» участки электронного облака. Валентный штрих, таким образом, имеет не просто геомет-

рический, но вполне ясный физический смысл. Обратим внимание, что несмотря на внешнее сходство карт действия электронно-ядерных сил на атом углерода, показанных на рис. 3.14 и 3.15, имеется количественное различие: действие участков электронной плотности, сосредоточенной вдоль плоскости, проходящей через все атомы молекулы, существенно больше, чем аналогичное действие участков электронной плотности расположенных вдоль плоскости, проведенной над плоскостью ядер молекулы на расстоянии примерно $0,5\text{\AA}$ от нее. Этот результат также совпадает с обычным представлением, согласно которому основную роль в формировании устойчивой молекулярной структуры — бензола — играют σ -составляющие молекулярных орбиталей, вытянутые вдоль направлений



связей. Составляющие молекулярных орбиталей π -типа играют значительно меньшую роль.

Хорошо видно также, что по мере удаления участков электронной плотности от выбранного ядра их влияние быстро уменьшается в точном согласии с требованиями закона Кулона. Если теперь учесть, что формирование основных особенностей участков электронного облака почти полностью определяется типом и взаимным расположением атомных ядер в данной области молекулы, то становятся понятными факты не только замкнутости электронных оболочек молекул в пределах тех или иных структурных элементов, но и сохранения геометрических свойств таких элементов в рядах молекул. Вопрос о взаимных влияниях в молекулах более подробно будет обсужден в гл. 5.

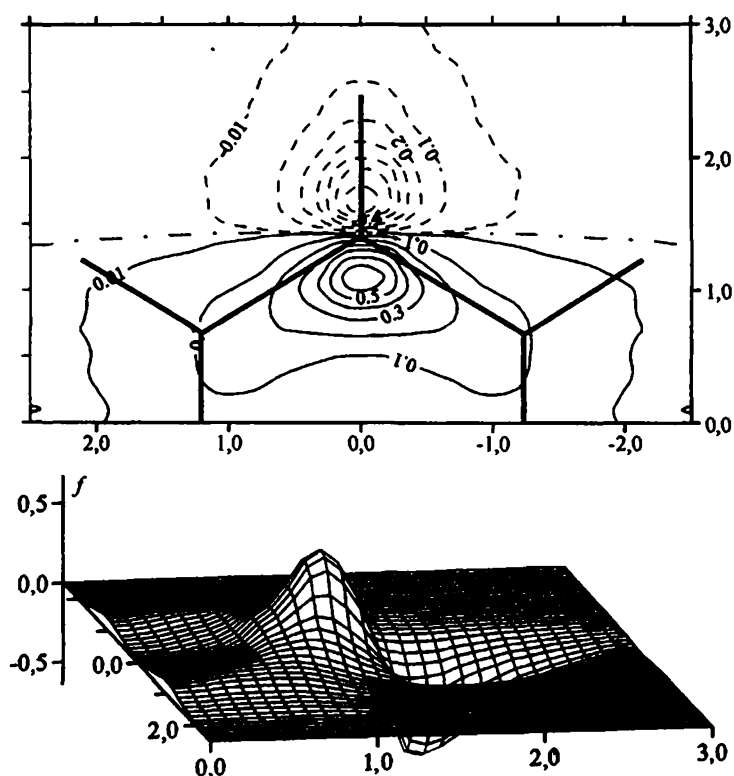


Рис. 3.15. Контурная карта и поверхность распределения проекций электронно-ядерных сил, действующих на ядро атома углерода в молекуле бензола: значения сил вычислены в сечении, проходящем на расстоянии $0,5 \text{ \AA}$ над плоскостью молекулы, пунктиром показана область объема, «отрывающая» атом от молекулы

Если обратиться к простейшим структурам — симметричным сферическим фуллеренам (в качестве примера выбрано соединение с брутто-формулой C_{60}), то сразу можно заключить, что на каждый атом С действует сила отталкивания между ядром данного атома и ядрами других атомов С, направленная от центра сферы вдоль ее радиуса. Ясно, что сила электронно-ядерного притяжения должна быть направлена в противоположную сторону, т.е. к центру сферы. Такая стягивающая сила может возникнуть как результат совокупного действия ряда направленных от данного ядра С к другим ближайшим атомам электронно-ядерных сил, возникающих за счет действия участков электронной плотности, сконцентрированных вдоль этих направлений. Если это так, то традиционно проводимая прямая вдоль кратчайшего расстояния между двумя атомами молекулы приобретает смысл не только геометрической (как задающей каркас молекулы) характеристики, но и физической, отвечающей наибольшей стягивающей силе между атомами (химическая связь). В противном случае кратчайшие расстояния между атомами не следует связывать с некоторыми реальными химическими силами, действительно препятствующими распаду молекулы.

Заметим теперь, что в крупных симметричных фуллеренах каждый атом С находится в вершине треугольной пирамиды с небольшой высотой (из-за размеров сферы), опирающейся на три ближайших к выбранному другие атомы углерода. Именно из-за того, что выбранный атом С лишь незначительно выходит из плоскости, участки электронной плотности, расположенные в тонком слое сферы, проведенной через все ядра молекулы (их можно назвать σ -составляющими), не играют существенной роли в общем «связывании» сферического фуллереа. Это легко обнаруживается при анализе характеристик электронно-ядерных сил, вычисленных вдоль сечений, построенных на тройках атомов С, включающих данный атом и два ближайших.

Если теперь построим карту распределения электронной плотности вдоль диаметрального сечения, то найдем, что эта плотность заметно выше внутри сферы, чем вне ее. В результате и создается нужная направленная к центру стягивающая электронно-ядерная сила. На то, что такая ситуация вообще должна быть характерной для каркасных молекул, было указано выше. Увеличение электронной плотности внутри сферы объясняется кривизной поверхности. С ростом диаметра сферического фуллереа и, следовательно, уменьшением кривизны, такое различие в электронных плотностях вне и внутри сфер должно, очевидно, уменьшаться. Сфера не только должна стать более «мягкой», но и менее стабильной. По-видимому, существует предельный диаметр сферы, при котором воз-

никает неустойчивость данной формы и начинается процесс «деления» сферической структуры. Сильное уменьшение диаметра сферы также невозможно, так как, хотя и возникает небольшой рост σ -составляющей стягивающей силы, однако это не компенсирует возрастание кулоновского отталкивания ядер. Именно поэтому стабильные объемные системы типа кубана требуют обязательного включения атомов Н и образования С–Н-связей. Это связано со слишком тесным расположением электронов в сравнительно небольшом объеме углеродного каркаса. При отталкивании электронов происходит частичное вытеснение электронной плотности наружу каркаса.

Интересно отметить, что в плоских аренах π -электронная составляющая внутри и вне колец практически одинакова, и, поэтому сила, препятствующая отталкиванию ядер вдоль радиусов формируется главным образом за счет σ -составляющих, приводящих к силам, направленным вдоль С–С связей. Чтобы при этих условиях появилась значительная общая компенсирующая отталкивание ядер электронно-ядерная сила, угол между С–С связями не должен быть очень большим. Это также приводит к выводу о том, что существование кольцевых структур большого диаметра маловероятно.

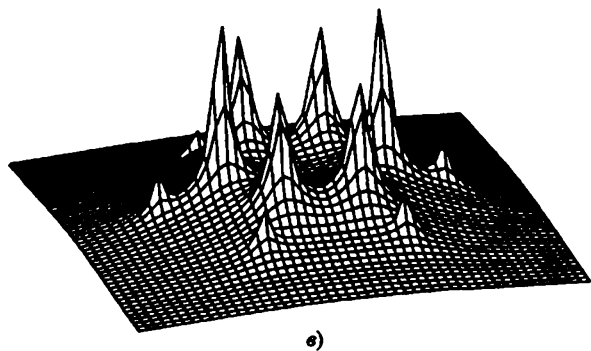
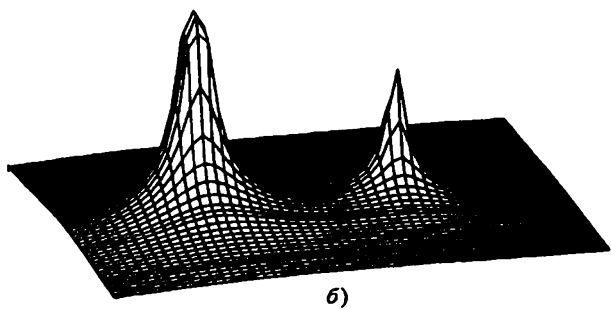
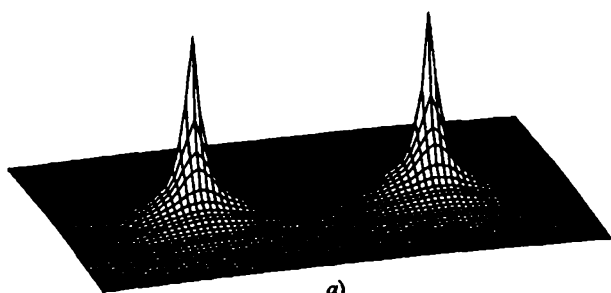
Приведенные выше рассуждения показывают, что, несмотря на кажущееся сходство структурных элементов (кольца в фуллеренах и аналогичных плоских молекулах), характер химических связей в них различный: сферические фуллерены представляют собой редкий класс соединений, само существование которых целиком определяется только объемными π -составляющими расположенного внутри сферы электронного облака (см. рис. 3.11)

Сходная картина химической связи наблюдается и в фуллеренах в форме «кукурузного початка». Однако здесь встречаются области вогнутой поверхности, где некоторые ядра за счет взаимного отталкивания стремятся сдвинуться внутрь каркаса (см. рис. 3.12). Этому препятствует притяжение ядер к тем участкам электронной плотности, которые находятся с внешней стороны поверхности, ограничивающей объем фуллерена.

В заключение отметим следующее.

Исследование характера связи на уровне сил, действующих на ядра со стороны различных участков электронного облака молекулы, — это не только наглядный прием, обладающий рядом положительных качеств, о которых уже шла речь выше. Этот подход открывает многообразие деталей и особенностей химической связи в разных рядах соединений, о которых ничего не говорит классическая структурная формула. При этом особенности связи в тех или иных соединениях определяются особенно-

стями формирования сил. Анализируя приведенные выше примеры, можно выделить главные факторы, определяющие особенности связи. В цепочечных структурах, как и в двухатомных молекулах, главную роль в формировании связывающей силы играют ближайшие соседи и электронное облако, распределенное между парами ядер. При переходе к циклическим и каркасным структурам существенную роль в связывании могут играть участки электронного облака, которые нельзя отнести к каким-либо



парам атомов. При близком пространственном строении двух молекул характер распределения сил может быть совершенно различен в зависимости от степени поляризации электронного облака молекулы (от смещения его в том или ином направлении). Этот фактор определяется природой химических элементов, составляющих молекулу, и иллюстрируется примерами молекул с ионной и ковалентной связями.

При описании электронно-ядерных сил в этой главе постоянно говорилось о полезности анализа собственно электронного облака.

Заметим, что некоторые общие соображения о распределении электронной плотности в молекулах можно высказать, не прибегая ни к каким сложным вычислениям. Для этого надо учесть только, что для того, чтобы в определенных участках в пространстве молекулы «накапливались» электроны, необходимо (но не достаточно), чтобы имелись области повышенного потенциала, создаваемого ядрами молекул. Напомним, что потенциал электрического поля совокупности положительных зарядов есть величина положительная. Электрон, имеющий отрицательный заряд, будет «затягиваться» в эти области. Поэтому можно сказать, что области повышенного положительного ядерного электростатического потенциала создадут для электрона совокупность потенциальных ям сложного вида. Его, однако, легко найти исходя из закона Кулона и принципа суперпозиции полей точечных зарядов.

На рис. 3.16, *а, б, в* приведены картинки электростатических потенциалов для двухатомной гомоядерной системы (например, молекулы водорода), двухатомной гетероядерной системы и молекулы бензола.

Хорошо видно, что во всех случаях имеются области сильного всплеска потенциала (вокруг ядер). Точные численные расчеты показывают, что чем ближе находится точка пространства к ядру, тем меньше чувствуется влияние других ядер. Это означает, что поведение внутренних оболочек атомов будет мало зависеть от того, есть ли вокруг данного атома другие ядра или нет. Этот вывод вполне подтверждается экспериментами по так называемой рентгенофлуоресценции, когда удастся наблюдать переходы, связанные с состоянием электронов глубоких уровней и проводить элементный анализ непосредственно в веществе, не прибегая к его атомизации.

Превалирующее влияние приатомных потенциалов имеет своим следствием и то, что атомы, если так можно сказать, остаются атомами (лишь с относительно небольшим возмущением окружения) в любых соединениях. В противном случае не мог бы существовать периодический закон Менделеева и его знаменитая таблица.

Достаточно хорошее сохранение свойств атомных потенциалов в молекулах должно быть, разумеется, учтено при построении соответствующих вычислительных методов. Именно поэтому рассмотренные в гл. 6 вариационные методы решения задач о состояниях электронов в молекулах базируются на модельной функции, имеющей вид линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

Конечно, если бы в молекуле существовали только сферически симметричные потенциальные ямы вокруг ядер, то устойчивая многоатомная система просто не могла бы образоваться. Именно искажения атомных потенциалов за счет действия других ядер (своеобразная «поляризация» атомных потенциалов) и появление новых областей с повышенным положительным потенциалом между ядрами и приводит к тому, что происходит перераспределение электронной плотности, увеличение ее в межъядерных промежутках и «связывание» молекулы.

Таким образом, можно сказать, что появление дополнительных областей положительного потенциала (потенциальных ям для электронов) в межъядерных промежутках является необходимым условием образования химической связи.

Мы уже дважды употребляли термин «необходимое». В самом деле, появление области потенциала, которую для электронов можно интерпретировать как область потенциальной ямы, еще не означает, что электроны в ней будут накапливаться. Как указывалось в гл. 1, для того, чтобы электроны «захватывались ямой», надо, чтобы она не была слишком узкой. Кроме того, появление вокруг данного атома других положительных кулоновских центров приведет к снятию сферического вырождения чисто атомных оболочек и появлению под некоторыми углами областей с пониженной вероятностью пребывания в них электронов. Лишь совпадение всех этих факторов приводит к условиям уже необходимым и достаточным. Это имеет место, например, при условии, когда атом углерода окружается другими атомами так, что они расположены в вершинах равностороннего треугольника, в центре которого находится данный атом. Тогда снятие вырождения атомных орбиталей центрального атома приводит к появлению вытянутых к крайним атомам гибридных орбиталей, что увеличивает электронную плотность в области потенциальных ям между центральным и конечным атомами.

Надо еще иметь в виду, что число электронов фиксировано, и поэтому их перераспределение происходит так, что, если в одном месте электронная плотность увеличивается, то где-то она уменьшается. Вообще появление потенциальных ловушек между ядрами приводит к расширению возможной области локализации электронов и понижению энергии и,

поэтому, к повышению вероятности пребывания электрона в той или иной области пространства.

Недостаток электронов может привести к распаду молекулы. Это подтверждается хорошо известным фактом отсутствия положительно заряженных (электронно-дефицитных) молекулярных ионов для целого ряда систем.

Распространенное утверждение, что связь образуется за счет так называемого «спаривания» электронов имеет лишь тот смысл, что при таком «спаривании» создаются условия для повышения электронной плотности между ядрами и, значит, повышения прочности химической связи. То, что само по себе «спаривание» не есть непереносимое условие образования химической связи, показывает сам факт существования иона H_2^+ . Здесь уж «спариваться» нечему.

Остановимся еще раз на значении принципа Паули как закона, определяющего сам факт существования молекул как устойчивых систем, состоящих из положительно и отрицательно заряженных частиц. Прежде всего отметим, что правило заполнения уровней энергии в квантовой системе, подчиняющейся принципу Паули, действует не для любых отрицательных зарядов, а лишь для таких, которые обладают полуцелым спином. Так что «использование природой» для построения молекул именно электронов не является случайным. Правда, могут существовать атомы и молекулы, содержащие антиядра (антипротоны) и антиэлектроны (позитроны). Это, однако, экзотика, и в обычной химии с такими объектами не встречаются. Представим себе теперь, что в пространстве в положениях, отвечающих положениям атомов в молекуле бензола, размещены соответствующие ядра или наборы «кулоновских потенциальных ловушек». Пусть в это пространство по одному «впрыскиваются» электроны. Если бы они вели себя как классические частицы, не подчиняющиеся специальной квантовой статистике Ферми—Дирака и следующему из нее принципу Паули, то вполне могло бы случиться, что попавшие в «ловушку» атома углерода 6 электронов, даже с учетом их взаимного отталкивания, разместились бы в глубине потенциальной ямы в непосредственной близости от ядра. Тогда такое образование повело бы себя как электрически нейтральное уже на малых расстояниях от центра. «Ловушка» просто исчезла бы, и молекула не могла бы образоваться. То обстоятельство, что электроны подчиняются принципу Паули и «вынуждены» располагаться на уровнях энергии атомов, постепенно приближающихся к верхней части кулоновской потенциальной «ловушки», приводит, во-первых, к характерному для изолированных атомов заполнению всех «ловушек» и, следовательно, к возникновению распределенного в пространстве всей

молекулы электронного заряда и, во-вторых, к возможности появления электронов в областях повышенного положительного потенциала между ядрами. Это последнее и создает условия для образования химической связи.

Можно, поэтому, сказать, что все учение о строении молекул держится на трех китах: взаимодействиях электронов и ядер, подчиняющихся закону Кулона, «волновом» характере поведения электронов в пространстве молекулы, описываемом уравнением Шрёдингера, и на принципе Паули.

Глава 4

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ

§ 4.1. Адиабатическое приближение в теории сложных систем

В гл. 2 учебника было показано, что любая теория строения молекул только тогда может быть практически полезной и обеспечит реальное исследование строения и свойств сложных молекулярных систем, когда она оперирует разного рода модельными представлениями.

Принятые сейчас в науке модели молекул явились плодом синтеза эмпирического химического опыта и различных приближенных подходов в квантовой теории строения вещества. Покажем, как можно получить различные модели молекул, опираясь на ряд последовательных теоретических допущений.

Наиболее общей и строгой моделью молекулы является представление о системе, состоящей из определенного числа электронов и ядер. Не представляет труда записать и соответствующее этой модели уравнение Шрёдингера

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + U)\psi = E\psi,$$

где $\hat{T}_e$ и $\hat{T}_n$ — кинетические операторы для электронов и ядер и U — потенциальная функция для всех видов взаимодействий между ними.

Ранее было показано также, что решать такое уравнение для крупной системы просто не имеет смысла не только потому, что это сложно математически, но и потому, что из-за наличия большого числа изомеров результат расчета нельзя сопоставить с экспериментом.

К этому можно добавить и еще одно соображение. Ни одна реально существующая в природе молекула и молекулярная система не создается в результате случайного подходящего сближения совокупности атомов. В самом деле, как в лаборатории, так и в окружающей природе те или иные молекулы всегда образуются в результате некоторого конкретного процесса и имеют, если так можно сказать, вполне определенную предисто-

рию. Именно поэтому из всего множества изомерных структур и отбираются лишь немногие, которые затем и оказываются предметом исследования.

Отразить всю эту предысторию в теории сложно, да и нет смысла, так как исследуется не процесс, а результат, т.е. конкретная молекулярная система.

Математическое выделение одного изомера из всего множества может быть сделано за счет ограничений, налагаемых на возможные движения ядер. Эти ограничения можно реализовать двояким способом: либо ввести жесткие запреты на возможную область движения ядер атомов (ограничивающие сферы в системе декартовых координат, связанных с молекулой), либо с помощью потенциалов специальной формы в системе координат, описывающих относительное расположение ядер (в терминах, например, меняющихся около фиксированных равновесных значений длин связей и валентных углов). Возможность наблюдения дифракционной картины при прохождении, например, рентгеновского излучения через молекулярные кристаллы или дифракции электронов в методе электронографического анализа вполне четко показывает, что такое ограничение не является чем-то искусственным и вполне соответствует эксперименту. Эти же эксперименты показывают, что обычные движения ядер совершаются в малых областях порядка сотых долей ангстрема. Область движения электронов несравненно больше.

Эту разницу в поведении электронов и ядер легко понять, если учесть, что даже самое легкое ядро (атома водорода) в 1840 раз тяжелее электрона. Разумеется, такое различие в массах частиц проявляется в любом эксперименте по исследованию молекул и естественным образом должно быть учтено в соответствующей теории в форме разделения электронных и ядерных движений.

Такое разделение получило название *адиабатического приближения*, являющегося основным в теории строения молекул. Именно оно и лежит в основе всех квантово-химических расчетов и исследований.

Прежде чем перейти к достаточно корректному математическому разделению электронных и ядерных движений, рассмотрим простейший пример. Несмотря на свою определенную абстрактность, он тем не менее указывает на основную причину возможности такого разделения.

Представим себе, что в одномерной потенциальной ямке имеются две частицы с резко различающимися массами m и M , причем $m \ll M$. Пусть между этими частицами нет никакого взаимодействия. Соответствующее стационарное уравнение Шрёдингера будет иметь вид (координата первой и второй частицы обозначены как x_1 и x_2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} = E \psi(x_1, x_2).$$

Поскольку частицы не взаимодействуют между собой, то можно искать решение этого уравнения в форме

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2).$$

Тогда получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1(x_1)}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi_2(x_2)}{dx_2^2} = E_1 \psi_1(x_1) + E_2 \psi_2(x_2),$$

где E_1 и E_2 удовлетворяют соответствующим одномерным уравнениям. Переменные в этом уравнении разделяются, и поэтому можно сразу записать для полной энергии двух частиц выражение:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 L^2} \left(\frac{n_1^2}{m} + \frac{n_2^2}{M} \right).$$

Поскольку система имеет две степени свободы, то эта энергия будет зависеть от квантовых чисел n_1 и n_2 , появляющихся при решении отдельно задач для первой и второй частиц. Наименьшее значение энергии получится при $n_1 = n_2 = 1$.

Если сохранить неизменным квантовое число n_1 , отвечающее частице с малой массой, и менять только квантовое число n_2 , отвечающее частице с большей массой, то получится ряд сравнительно близко расположенных уровней энергии:

$$E_{1,1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 L^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right), \quad E_{1,2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 L^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{4}{M} \right), \quad \dots$$

Расстояние между этими уровнями будет определяться лишь квантовым числом n_2 . Если бы наблюдали спектр системы, то в этом случае он целиком определялся бы только состоянием тяжелой частицы. Совершенно очевидно, что сходный результат получится, если будет меняться только квантовое число n_1 . Конечно, расстояние между соответствующими уровнями энергии в этом случае будет гораздо большим.



Рис. 4.1. Схематическое расположение электронно-колебательных уровней энергии многоатомной молекулы

На основании такого подхода можно заключить, что вся последовательность уровней выбранной системы может быть представлена следующим образом: около каждого уровня энергии легкой частицы будет располагаться группа уровней энергии тяжелой частицы.

Переходя к молекулам, можно тогда сразу сказать, что в них в силу наличия двух сортов частиц (электронов и ядер) с резко различающимися массами должны наблюдаться «ядерные» (отвечающие колебаниям ядер около положений равновесия и вращениям молекулы как целого) и электронные спектры. Около каждого электронного уровня должна наблюдаться серия добавочных колебательных или вращательных уровней. Соответствующая схема уровней показана на рис.4.1. Это приведет, в частности, к появлению электронно-колебательных спектров.

В нашей модели не рассматривалось взаимодействие частиц. Учет этого взаимодействия усложнит, конечно, результат, но, как можно показать с помощью очень простых выкладок, не изменит его сильно, если только энергия этого взаимодействия не слишком уж велика. Именно так и обстоит дело в реальных молекулах.

Известно, что энергия электронных переходов в сложных молекулах приблизительно в 10-30 раз превосходит энергию колебательных. Наша

простейшая модель завышает это соотношение почти на два порядка, если принять $M/m = 2 \cdot 10^4$ (атомы С и др.). Положение, однако, легко исправляется, если дополнительно учесть, что электроны в молекулах движутся по крайней мере в пределах одной связи ($L_1 = 1 \text{ \AA}$), а амплитуды колебаний ядер составляют $L_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Таким образом, области локализации электронов и ядер (размеры потенциальных ящиков) надо принимать разными. Тогда отношение энергий электронных и ядерных переходов будет определяться числом $M L_2^2 / m L_1^2 = 8$, т.е. имеющим порядок 10.

Таким образом, уже простейшая модель приводит к разумным результатам. Рассмотрим теперь этот вопрос подробнее.

§ 4.2. Решение уравнения Шрёдингера для многоатомной молекулы

Выше было показано, что задача об уровнях энергии для пары невзаимодействующих частиц разной массы (легкой и тяжелой) в одномерной потенциальной яме точно разделяется на две: для легкой и для тяжелой частицы. Энергия каждого уровня оказывается суммой энергий каждой из частиц.

Перейдем теперь к молекулам. Общий гамильтониан молекулы имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_\text{я} + \hat{T}_\text{э} + U_\text{эя} + U_\text{яя} + U_\text{эз},$$

а уравнение Шрёдингера можно записать следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial z_i^2} \right) -$$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \left(\frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2 \psi_\text{эя}}{\partial z_a^2} \right) +$$

$$+ \left(\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{\substack{a,b \\ a>b}} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right) \psi_{эя} = E \psi_{эя}, \quad (4.1)$$

где m и M_a — массы электронов и ядер соответственно; $\psi_{эя}$ — волновая функция системы; $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ — расстояние между i -м и j -м электронами; r_{ia} и r_{ab} — соответственно расстояния между i -м электроном и a -м ядром и a -м и b -м ядрами; Z_a и Z_b — заряды ядер в единицах заряда электрона.

Здесь первый член соответствует кинетической энергии электронов, которые в дальнейшем будем обозначать индексами i и j . Суммирование ведется по всем электронам.

Второй член характеризует кинетическую энергию ядер, которые обозначаем индексами a и b . Суммирование ведется по всем ядрам.

Третий член характеризует потенциальную энергию кулоновского отталкивания электронов друг от друга (первое слагаемое), кулоновского электронно-ядерного притяжения (второе слагаемое) и кулоновского отталкивания ядер (третье слагаемое). Суммирования ведутся по всем возможным различным сочетаниям пар индексов.

Уравнение (4.1) записано в кулоновском приближении, в котором пренебрегаем более слабыми магнитными взаимодействиями. Такое приближение для решения подавляющего числа спектроскопических и квантово-химических задач является вполне удовлетворительным.

Поскольку в уравнение (4.1) спин явно не входит, то, решая его, можно найти лишь пространственную часть полной волновой функции. Спинная составляющая вводится из других соображений. Как это делается, будет ясно из дальнейшего.

В этом уравнении электронные и ядерные переменные не разделяются. Нельзя воспользоваться и каким бы то ни было приближенным подходом, при котором на первом этапе равнялся бы нулю член $U_{эя}$, отвечающий электронно-ядерным взаимодействиям. Хотя в случае $U_{эя} = 0$ и получается полное разделение электронных и ядерных переменных ($\hat{H} = \hat{T}_э + U_{эя} + \hat{T}_з + U_{зз} = \hat{H}_э + \hat{H}_з$), однако «исчезает» сам предмет исследования. Действительно, именно электронно-ядерные взаимодействия и определяют существование молекулы как целого.

Точное решение уравнения (4.1) невозможно. Поэтому приходится делать ряд дальнейших допущений. Прежде всего заметим, что, так как $M_a \gg m$, то, если только функция $\psi_{эя}$ не очень сильно меняется при изменении ядерных координат по сравнению с ее изменением при изменении координат электронов, влияние второго члена должно быть во много раз меньше влияния первого. В качестве приближенного уравнения можно тогда рассматривать уравнение вида:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_{эя}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_{эя}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_{эя}}{\partial z_i^2} \right) + \left(\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{\substack{a,b \\ a>b}} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right) \psi_{эя} = E \psi_{эя}.$$

Пренебрежение вторым слагаемым в уравнении (4.1), т.е. кинетической энергией ядер, означает предположение о полной неподвижности ядер (адиабатическое приближение). В этом случае, очевидно, задача сводится к задаче о движении электронов в поле многих неподвижных центров (ядер). Ясно, что при таких условиях можно найти только ту часть функции $\psi_{эя}$, которая отвечает чисто электронному движению. Соответствующее уравнение можно переписать, следовательно, в форме:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_э}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_э}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_э}{\partial z_i^2} \right) + \left(\sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) \psi_э = E_э \psi_э. \quad (4.2)$$

Член $\sum_{\substack{a,b \\ a>b}} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$ можно не учитывать, так как он превращается в констан-

ту. Его можно просто прибавить ко всем значениям E_3 после решения уравнения (4.2).

Уравнение (4.2) представляет собой основное уравнение для вычисления электронной части функции ψ_3 . В упрощенной символической форме оно может быть представлено следующим образом:

$$(\hat{T}_3 + U(r_{ij}) + U(r_{ia}))\psi_3 = E_3 \psi_3, \quad (4.3)$$

где $\hat{T}_3$ — оператор кинетической энергии электронов, $U(r_{ij})$ и $U(r_{ia})$ — операторы потенциальной энергии.

В уравнении (4.3) член $U(r_{ia})$ содержит координаты ядер. При различном расположении ядер его вклад будет различным, и поэтому будут получаться различные решения для E_3 и ψ_3 . Разумеется, эти различия будут проявляться только в том случае, когда наборы координат ядер получаются в результате деформации молекулы, а не в результате ее поступательных и вращательных движений как целого.

Итак, естественным уравнением для чисто электронных движений должно являться уравнение с гамильтонианом

$$\hat{H}_3 = \hat{T}_3 + U_{3я} + U_{3з}.$$

Такое уравнение отвечает задаче о движении электронов в поле неподвижных ядер.

Подчеркнем еще раз, что в квантовой химии при записи потенциальных операторов $U_{3я}$, $U_{яя}$ и $U_{3з}$ в уравнении Шрёдингера обычно ограничиваются лишь чисто кулоновским взаимодействием электронов и ядер как точечных зарядов.

Чисто электронный гамильтониан $\hat{H}_3$ формально может быть получен если, учитывая, что $M_{я} \gg m_e$, устремить $M_{я}$ к бесконечности. Тогда $\hat{T}_{я} \sim 1/M_{я} \rightarrow 0$ и

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}' = \hat{T}_3 + U_{3я} + U_{3з} + U_{яя} = \hat{H}_3 + U_{яя}.$$

При неподвижных ядрах $U_{яя} = \text{const}$ и добавление этого члена не меняет собственную функцию уравнения (4.2) с гамильтонианом вида

$\hat{H}_3 = \hat{T}_3 + U_{3\alpha} + U_{3\beta}$. Поэтому член $U_{\alpha\beta}$ можно включить в $\hat{H}_3$.

Посмотрим теперь, каким должно быть уравнение для ядерных движений. Здесь ситуация значительно сложнее. Необходимо, прежде всего, помнить, что поскольку в реальном эксперименте всегда имеем дело с одним или небольшим числом топологических изомеров, то это и должно быть учтено с самого начала.

В простейшем случае так называемых жестких молекул, когда переходы между изомерами разного типа маловероятны, можно ограничить движения всех ядер только областями, отвечающими их некоторому вполне определенному относительному геометрическому расположению или геометрической структуре молекулы. Математически это можно сделать, если ограничить движения ядер, задав некоторый потенциал w с высокими стенками, подобно тому, как это делалось в задаче о потенциальном ящике.

Тогда естественным уравнением для ядерных движений должно быть уравнение с гамильтонианом $\hat{H}_\alpha = \hat{T}_\alpha + w$. Разумеется, что-то при этом будет обязательно потеряно, например, возможность движений ядер с почти непрерывным спектром состояний. Здесь, однако, ничего не поделаешь: надо «платить» за модельность подхода и «более физичную» общую постановку задачи.

Прежде чем переходить к дальнейшим рассуждениям, остановимся на вопросе о выборе координат, которые должны быть использованы при записи потенциала w . Так как молекула представляет собой совокупность связанных атомов, то ясно, что поступательное движение всей молекулы в пространстве как целой в отсутствие внешних полей ни к каким изменениям в ее структуре и в значениях уровней энергии приводить не может. Не может сказываться на свойствах потенциала w и вращение молекулы как целого. Поэтому использование декартовой системы координат для характеристики w не является корректным. Нужно использовать такие координаты, которые не меняются при трансляциях молекулы или вращениях ее. Такими координатами являются расстояния между ядрами; углы между прямыми, проведенными через тройки атомов так, что один из них оказывается в вершине угла; углы между прямой и плоскостью, проведенной через тройку атомов, не лежащих на одной прямой; соответствующим образом построенные двугранные углы и др. Если зафиксировать все такие координаты, то получится жесткая пространственная модель молекулы. Если теперь захотим допустить ограниченные относительные движения атомов (выделить топологический изомер), то для этого надо разрешить возможность изменения, например, расстояний между атома-

ми только в некоторых пределах около наперед заданных фиксированных значений. Простейшая потенциальная функция для одной координаты обычно выбирается в виде:

$$U = \frac{1}{2} kq^2.$$

Это так называемый *параболический потенциал*. Здесь k — параметр (упругая постоянная) и q — отклонение координаты от фиксированного значения.

Такие координаты — изменения расстояний между атомами, изменения углов и т.д., которые, к тому же, отвечают обычно химическим связям в их классическом понимании, валентным и торсионным углам (для внутренних вращений), получили название *естественных*. Именно в этих координатах и принято записывать изначально потенциал w для ядерных движений в молекуле.

Так как типичной формой движения ядер являются их колебания около положения равновесия, а эти колебания удобно рассматривать в так называемых *нормальных координатах*, то совершается переход от естественных к нормальным координатам. Эти вопросы подробно изучаются в теории колебаний молекул (см. гл. 8).

Итак, мы имеем два уравнения с гамильтонианами

$$\hat{H}_3 = \hat{T}_3 + U_{3\alpha} + U_{3\beta} \quad \text{и} \quad \hat{H}_\alpha = \hat{T}_\alpha + w.$$

Здесь необходимо заметить следующее. В гл. 1 и 3 указывалось, что в хорошем приближении можно не принимать во внимание никаких взаимодействий между электронами и ядрами, кроме кулоновских. Такие взаимодействия в физике принято относить к фундаментальным. Они явно учитываются при записи уравнения Шрёдингера общего вида (4.1). Следовательно, в этом уравнении все частицы молекулы полагаются заряженными. При записи уравнения для чисто электронных движений это условие сохраняется.

Совсем по другому поступаем при записи «ядерного» уравнения с гамильтонианом $\hat{H}_\alpha = \hat{T}_\alpha + w$. Здесь вводятся некоторые модельные упругие взаимодействия и «исчезают» заряды ядер. Искусственно налагаемые ограничения на возможные движения ядер, что соответствует переходу к некоторому модельному представлению, имеет своим следствием и отказ от фундаментальных взаимодействий между ядрами и замену их также модельными.

Найдем теперь наиболее «выгодный» потенциал w . Для этого запишем гамильтониан $\hat{H}$ молекулы в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_3 + (\hat{T}_\text{я} + w) - w.$$

Будем считать, что уравнения с гамильтонианами $\hat{H}_3$ и $(\hat{T}_\text{я} + w)$ решены. Поскольку гамильтониан $\hat{H}_3$ отвечает задаче о движении электронов в поле неподвижных ядер и при любом изменении их взаимного расположения должен соответствующим образом измениться, то его собственные числа E_3 и собственные функции ψ_3 должны параметрически зависеть от относительных ядерных координат. Обозначим эти координаты символом Q , а электронные координаты символом r .

Тогда $E_3 = E_3(Q)$ и $\psi_3 = \psi_3(r, Q)$. Собственные функции оператора $\hat{H}_\text{я} = \hat{T}_\text{я} + w$ обозначим как $\psi_\text{я}(Q)$.

Так как с самого начала для электронных и ядерных движений были выбраны разные гамильтонианы, чем достигается разделение переменных, то соответствующее решение полной электронно-ядерной задачи естественно искать в виде $\psi_{3\text{я}} = \psi_3(r, Q)\psi_\text{я}(Q)$. Для среднего значения энергии, для произвольного состояния, в том числе и основного, тогда можно записать:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \int \psi_{3\text{я}}^* \hat{H} \psi_{3\text{я}} dr dQ = \int \psi_3^*(r, Q) \psi_\text{я}^*(Q) \hat{H}_3 \psi_3(r, Q) \psi_\text{я}(Q) dr dQ + \\ &+ \int \psi_3^*(r, Q) \psi_\text{я}^*(Q) \hat{H}_\text{я} \psi_3(r, Q) \psi_\text{я}(Q) dr dQ - \\ &- \int \psi_3^*(r, Q) \psi_\text{я}^*(Q) w \psi_3(r, Q) \psi_\text{я}(Q) dr dQ = \\ &= \int \psi_\text{я}^*(Q) E_3(Q) \psi_\text{я}(Q) dQ + \\ &+ \int \psi_3^*(r, Q) \psi_\text{я}^*(Q) \hat{H}_\text{я} \psi_3(r, Q) \psi_\text{я}(Q) dr dQ - \\ &- \int \psi_\text{я}^*(Q) w \psi_\text{я}(Q) dQ. \end{aligned}$$

В этом выражении учтено, что при любых значениях Q

$$\hat{H}_3 \psi_3(r, Q) = E_3(Q) \psi_3(r, Q) \text{ и } \int \psi_3^*(r, Q) \psi_3(r, Q) dr = 1.$$

Напомним, что звездочками обозначены комплексно-сопряженные функции.

Предположим, что при некоторых относительных положениях ядер (при некоторых значениях координат Q) функция $E_3 = E_3(Q)$ имеет минимум. Обозначим его $E_{3\min} = E_3(0)$. Тогда $E_3(Q) = E_3(0) + \Delta E_3(Q)$. Перепишем теперь выражение $\bar{H}$, приняв во внимание нормировку функций ψ_π , следующим образом:

$$\begin{aligned}\bar{H} = & E_3(0) + \int \psi_\pi^* \Delta E_3(Q) \psi_\pi dQ + \\ & + \int \psi_3^*(r, Q) \psi_\pi^*(Q) (\hat{T}_\pi + w) \psi_3(r, Q) \psi_\pi(Q) dr dQ - \\ & - \int \psi_\pi^*(Q) w \psi_\pi(Q) dQ.\end{aligned}$$

Здесь и ниже подразумевается, что координаты Q_k обращаются в нуль в точке, отвечающей $E_{3\min}$.

Полученное выражение дает правило выбора потенциала w для решения задачи об относительных движениях. В самом деле, видно, что выражение для $\bar{H}$ максимально упрощается, если принять $w = \Delta E_3(Q)$. Более того, оказывается, что при таких условиях значение $\bar{H}$ становится наименьшим. Ниже будет доказана правильность этого утверждения. Значит, наилучшее решение электронно-ядерной задачи (наиболее близкое к точному, при котором для основного состояния достигается абсолютный минимум средней энергии электронно-ядерных движений) в случае, когда собственная функция имеет простейший вид $\psi = \psi_3(r, Q) \psi_\pi(Q)$, получается, если функция ψ_3 удовлетворяет уравнению $\hat{H}_3 \psi_3(r, Q) = E_3(Q) \psi_3(r, Q)$ при любых значениях относительных ядерных координат Q , а функция ψ_π — соответственно уравнению $\hat{H}_\pi \psi_\pi(Q) = (\hat{T}_\pi + \Delta E_3(Q)) \psi_\pi(Q) = E_\pi \psi_\pi(Q)$.

В свою очередь, это уравнение только тогда будет отвечать локализованным движениям ядер, когда потенциал $w = \Delta E_3(Q)$ будет иметь один достаточно глубокий минимум. Энергию ядерных движений следует отсчитывать от этого минимума $E_3^{(0)} = E_3(0)$.

Рассмотрим теперь подробнее слагаемое

$$\int \psi_3^*(r, Q) \psi_\pi^*(Q) (\hat{T}_\pi + w) \psi_3(r, Q) \psi_\pi(Q) dr dQ.$$

В общем случае при заданных собственных функциях $\psi_3(r, Q)$ и $\psi_4(Q)$ это слагаемое отвечает некоторой добавке к энергии $E_3^{(0)}$. Упрощения могут быть достигнуты, если считать, что функции $\psi_3(r, Q)$ не слишком сильно меняются в области около $Q = 0$. Тогда можно представить $\psi_3(r, Q)$ в виде ряда по этим координатам:

$$\begin{aligned} \psi_3(r, Q) = \psi_3(r, 0) + \left. \frac{\partial \psi_3(r, Q)}{\partial Q} \right|_0 Q + \left. \frac{\partial^2 \psi_3(r, Q)}{\partial Q^2} \right|_0 \frac{Q^2}{2} + \\ + \left. \frac{\partial^3 \psi_3(r, Q)}{\partial Q^3} \right|_0 \frac{Q^3}{6} + \dots \end{aligned}$$

В предложенной записи не отражено, что координат Q много. Это сейчас не существенно.

Теперь примем во внимание, что оператор $\hat{T}_4$ есть дифференциальный оператор второго порядка. Тогда его действие на функцию $\psi_3(r, Q)$ будет отличаться от действия на константу, лишь начиная с членов ряда второго порядка. При слабой зависимости $\psi_3(r, Q)$ от координат Q около минимума функции E_3 можно считать, что $\hat{T}_4 \psi_3(r, 0) \psi_4(Q) = \psi_3(r, 0) \hat{T}_4 \psi_4(Q)$.

Тогда, с учетом нормировки функций $\psi_3(r, 0)$, получим:

$$\begin{aligned} \int \psi_3^*(r, 0) \psi_4^*(Q) (\hat{T}_4 + w) \psi_3(r, 0) \psi_4(Q) dr dQ = \\ = \int \psi_4^*(Q) (\hat{T}_4 + w) \psi_4(Q) dQ = E_4. \end{aligned}$$

Следовательно, полная энергия $\bar{H}$ молекулы оказывается равной $E = \bar{H} = E_3 + E_4$. Этот результат аналогичен случаю решения задачи при полном разделении электронных и относительных ядерных движений.

Рассмотренный выше способ решения электронно-ядерной задачи и называется *адиабатическим приближением*.

При переходе к точному (неадиабатическому) решению следует воспользоваться вариационным методом и искать соответствующую собственную функцию в виде линейной комбинации адиабатических функций:

$$\psi = \sum_{k,n} c_{kn} \psi_3^{(k)}(r, Q) \psi_4^{(n)}(Q).$$

Здесь индексами k и n обозначены собственные электронные и ядерные функции для k -го и n -го состояний.

Подробное рассмотрение особенностей неадиабатического решения не входит в нашу задачу. Однако воспользуемся некоторыми общими соображениями, чтобы доказать, что действительно введенное выше условие $w = \Delta E_z$ приводит к наилучшему результату в адиабатическом приближении.

Выше в гл. 1 указывалось, что при решении уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi = E\psi$ находятся значения собственных чисел E_m (уровней энергии) и отвечающие им функции ψ_m . Если найдены точные решения $\hat{H}\psi_m = E_m\psi_m$, то тогда $E_m = \int \psi_m^* \hat{H} \psi_m dV$, и для разных состояний m и n получим

$$E_{mn} = \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n dV = E_n \int \psi_m^* \psi_n dV = 0$$

в силу ортогональности функций ψ_m и ψ_n . Величины E_m принято называть *диагональными элементами*, а E_{mn} — *недиагональными*. Видно, что при точных решениях все $E_{mn} = 0$. Если решения не точные, то

$$\bar{H}_{\text{прибл}} = \int \psi_{m\text{прибл}}^* \hat{H} \psi_{m\text{прибл}} dV \neq E_m \text{ и одновременно } E_{mn} \neq 0.$$

Чем ближе оказывается некоторое решение к точному, тем меньшими по абсолютной величине должны быть недиагональные элементы.

Рассмотрим теперь недиагональные матричные элементы вида:

$$\begin{aligned} H_{n,k;n',k'} &= E_z^{(0)} \int \psi_3^{(k)*}(r,Q) \psi_3^{(n)*}(Q) \psi_3^{(k')}(r,Q) \psi_3^{(n')}(Q) dr dQ + \\ &+ \int \psi_3^{(k)*}(r,Q) \psi_3^{(n)*}(Q) \Delta E_z(Q) \psi_3^{(k')}(r,Q) \psi_3^{(n')}(Q) dr dQ + \\ &+ \int \psi_3^{(k)*}(r,Q) \psi_3^{(n)*}(Q) (\hat{T}_3 + w(Q)) \psi_3^{(k')}(r,Q) \psi_3^{(n')}(Q) dr dQ - \\ &- \int \psi_3^{(k)*}(r,Q) \psi_3^{(n)*}(Q) w(Q) \psi_3^{(k')}(r,Q) \psi_3^{(n')}(Q) dr dQ, \end{aligned}$$

где индексы $k(k')$ относятся к электронной задаче, а $n(n')$ — к ядерной.

В этом выражении первый член всегда равен нулю, если $n' \neq n$ или $k' \neq k$. Второй, третий и четвертый члены не обращаются в нуль, если $n' \neq n$, но $k' = k$. Рассмотрим такой матричный элемент. Он равен:

$$H_{n,k;n',k} = \int \psi_{\mathbf{a}}^{(n)*}(\mathcal{Q}) (\Delta E_3(\mathcal{Q}) - w(\mathcal{Q})) \psi_{\mathbf{a}}^{(n')}(\mathcal{Q}) d\mathcal{Q} + \\ + \int \psi_3^{(k)*}(r, \mathcal{Q}) \psi_{\mathbf{a}}^{(n)*}(\mathcal{Q}) (\hat{T}_{\mathbf{a}} + w(\mathcal{Q})) \psi_3^{(k)}(r, \mathcal{Q}) \psi_{\mathbf{a}}^{(n')}(\mathcal{Q}) dr d\mathcal{Q}.$$

Если, как и выше, считать, что $\psi_3(r, \mathcal{Q})$ не сильно зависит от координат $\mathcal{Q}$ в области движений, близкой к E_{3min} , то второй член в этом выражении упростится и примет вид:

$$\int \psi_{\mathbf{a}}^{(n)*}(\mathcal{Q}) (\hat{T}_{\mathbf{a}} + w(\mathcal{Q})) \psi_{\mathbf{a}}^{(n')}(\mathcal{Q}) d\mathcal{Q}.$$

Этот интеграл обратится в нуль при $n' \neq n$ в том случае, когда $\psi_{\mathbf{a}}^{(n)}$ есть собственные функции оператора $\hat{H}_{\mathbf{a}} = \hat{T}_{\mathbf{a}} + w$. Но отсюда не следует, что обратится в нуль и интеграл $\int \psi_{\mathbf{a}}^{(n)*}(\mathcal{Q}) (\Delta E_3 - w) \psi_{\mathbf{a}}^{(n')}(\mathcal{Q}) d\mathcal{Q}$, который будет равен нулю для всех $n' \neq n$, только если $\Delta E_3 = w$.

Значит, действительно, чтобы недиагональные матричные элементы полной неадиабатической электронно-ядерной задачи были нулевыми, необходимо выбирать $w = \Delta E_3$. В свою очередь, уменьшение по абсолютной величине недиагональных элементов означает, что значения диагональных должны приближаться к значениям точных уровней энергии.

Это и доказывает сделанное выше заключение о том, что при выборе потенциала $w(\mathcal{Q}) = \Delta E_3(\mathcal{Q})$ получится наилучшее при сохранении адиабатического приближения решение электронно-ядерной задачи.

При непрерывном изменении $\mathcal{Q}$ значения w описывают поверхность (или кривую, если речь идет о двухатомной молекуле). Такая поверхность называется *потенциальной поверхностью*, или *поверхностью потенциальной энергии* многоатомной молекулы (потенциальной кривой в двухатомной молекуле, или сечением потенциальной поверхности вдоль одной координатной оси). Характеристики потенциальных поверхностей играют важную роль в теории электронных оболочек и спектров многоатомных молекул, в теории химических реакций и др. Примеры потенциальной кривой и простейшей поверхности показаны на рис. 4.2 и 4.3.

Обычно потенциальная поверхность рассматривается не как функция $E_3 = E_3(Q)$, а как функция

$$E'_3 = E_3(Q) + U(r_{ab}(Q)), \quad (4.4)$$

где $U(r_{ab}(Q))$ — значение кулоновской энергии отталкивания ядер, которая также, очевидно, должна зависеть только от относительного расположения ядер и является, следовательно, функцией нормальных координат.

Величина E'_3 характеризует полную энергию молекулы в зависимости от ее геометрии. Ясно, что если соответствующая поверхность будет иметь минимум, то возможно устойчивое состояние молекулы с геометрией, отвечающей этому минимуму. Если же поверхность такова, что такого минимума нет, то устойчивое состояние невозможно.

Потенциальная поверхность будет своя для каждого электронного состояния, отвечающего данному собственному значению E_3 . Поскольку вклад ядерного члена $U(r_{ab}(Q))$ [см. (4.4)] для различных электронных состояний будет одним и тем же (если договориться пользоваться во всех случаях одной и той же системой нормальных координат), то все различие вида потенциальных поверхностей для разных электронных состояний будет определяться только членом E_3 , т.е. решениями уравнения (4.2) при разных возможных геометрических состояниях молекулы.

Практическое построение потенциальных поверхностей для многоатомных молекул требует столь обширных вычислений, что выполняется пока лишь для простейших случаев.

Потенциальная поверхность может иметь не один, а несколько минимумов. Если каждому минимуму соответствует своя геометрическая конфигурация молекулы, то говорят о появлении геометрических изомеров молекулы. Среди них выделяется важный класс поворотных изомеров.

Может случиться, что потенциальная поверхность имеет два или более минимумов таких, что геометрические параметры (длины связей, валентные углы) молекулы для них одинаковы, но одна форма молекулы получается из другой отражением в плоскости или с помощью каких-либо других операций. Например,

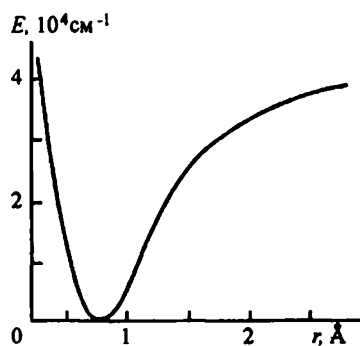
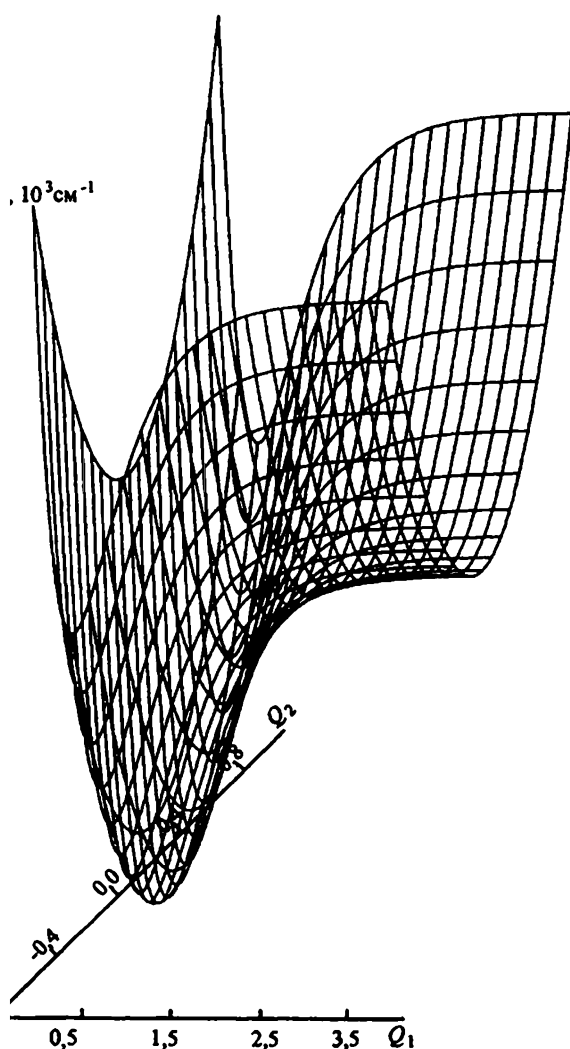


Рис. 4.2. Потенциальная кривая молекулы водорода

ют правая и левая формы аммиака (рис. 4.4). В этом случае го-
инверсии или инверсионной изомерии.

нциальные поверхности, отвечающие разным электронным со-
и, могут пересекаться. Однако более строгое рассмотрение, в ко-
итываются уже электронно-колебательные взаимодействия, по-



3. Часть потенциальной поверхности для молекулы пропилена:
гикальной оси отложена энергия, а по горизонтальным — изменения длин
С-Н в CH_3 -группе

казывает, что для двухатомных молекул потенциальные кривые состояний, принадлежащих одному и тому же типу симметрии (см. ниже), не пересекаются. Это правило известно под названием *правила непересечений*. Для многоатомных молекул в общем случае это правило может нарушаться. В точках пересечения потенциальных поверхностей энергии электронных состояний E_e совпадают, и имеет место так называемое случайное вырождение.

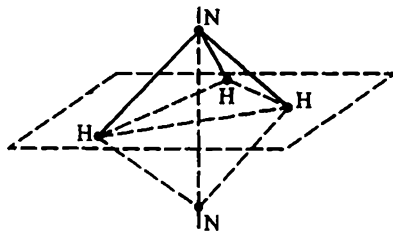


Рис. 4.4. Инверсионные изомеры молекулы аммиака

С эффектами, связанными с областью пересечения потенциальных поверхностей, приходится встречаться лишь в некоторых частных случаях, например, при изучении диссоциации молекул, безызлучательных переходов и др. Областям пересечения, как правило, отвечают большие деформации равновесной конфигурации молекул. Поэтому эти эффекты принимать во внимание не будем, считая все потенциальные поверхности различными и непересекающимися.

Выше мы считали, что потенциал $w(Q) = \Delta E_e(Q)$ имеет один минимум. Это условие, однако, не является обязательным.

Рассуждения не изменятся радикально, если в качестве исходных условий потребовать не локальных относительных движений ядер около некоторых положений, а лишь дискретности уровней энергии для чисто ядерных движений модели молекулы.

Напомним, что дискретные уровни имеет не только помещенная в потенциальный ящик частица, но и вращающаяся по окружности. Для внутренних движений это отвечает случаю встречного вращения одной группы атомов по отношению к другой вокруг некоторой оси (внутреннее вращение в молекулах).

Этот вариант реализуется, если потенциал $w(Q) = \Delta E_e(Q)$ имеет вдоль некоторой координаты, отвечающей такому вращению, периодическую составляющую.

В результате оказывается, что исследование функции $w(Q) = \Delta E_e(Q)$ (потенциальная поверхность) позволяет сразу же выделить «жесткие» молекулы, молекулы с внутренним вращением, инверсные и конформационно преобразующиеся системы. В последних трех случаях поверхности сечения E_e вдоль некоторых координат ядер Q могут иметь два или более минимума. Все это показано на рис. 4.5.

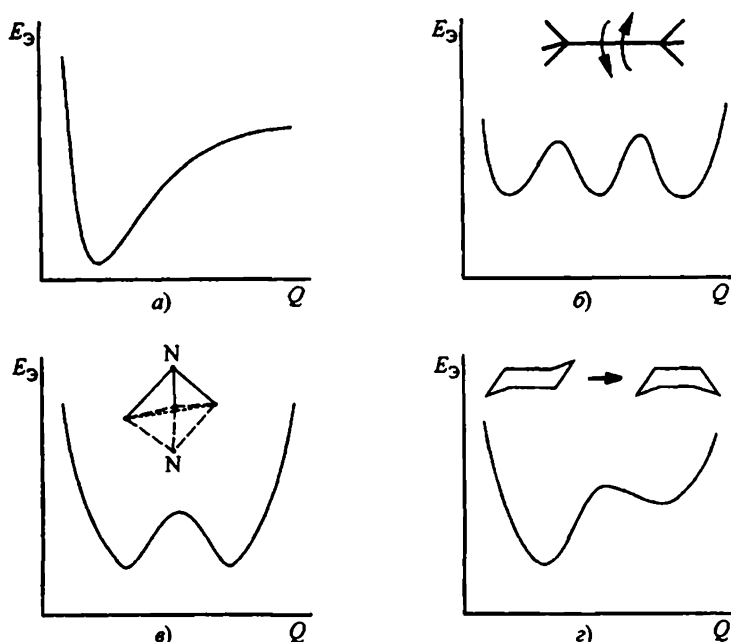


Рис. 4.5. Схематическое изображение сечений потенциальной поверхности для различных молекул:

a — жесткая молекула; *б* — молекула с внутренним вращением; *в* — инверсия в молекулах; *г* — конформационная перестройка

В согласии с общими законами квантовой механики уравнение для ядерных движений будет иметь дискретный набор решений, если потенциальная поверхность молекулы имеет достаточно глубокий минимум. Так как массы ядер значительно больше масс электронов, то, очевидно, $E_{\text{я}} \ll E_{\text{э}}$. Это и приводит к расположению электронных и колебательных уровней энергии многоатомной молекулы, схематично представленному на рис. 4.1.

В соответствии с рассмотренным выше, получаем следующее правило вычисления уровней энергии многоатомной молекулы, отвечающих электронным и относительным ядерным (колебательным) движениям.

Нужно составить и решить уравнение типа (4.2) и построить потенциальные поверхности. Затем, зная форму этих поверхностей и представляя их, например, в виде ряда по координатам Q для каждой такой поверхности (электронного состояния), составить и решить уравнение

$(\hat{T}_{\text{я}} + \Delta E_{\text{э}}(Q))\psi_{\text{я}} = E\psi_{\text{я}}$. Для каждого электронного состояния получим

свой набор колебательных состояний. Если потенциальная поверхность имеет минимумы, то получится дискретный набор колебательных уровней. Дискретные наборы уровней получаются также для внутренних вращений. Если же таких минимумов нет, то для колебательных состояний получится непрерывный спектр. Ясно, что для основного состояния молекулы и состояний, близких к нему, потенциальные поверхности всегда будут иметь минимумы, и, следовательно, уравнение для ядерных движений даст дискретный набор колебательных уровней энергии.

§ 4.3 Вычисляемые и измеряемые величины. От квантовых к классическим моделям

Выше было рассмотрено основное приближение в теории строения многоатомных молекул — адиабатическое приближение. Это приближение позволяет не только раздельно рассматривать электронные и ядерные движения и решать соответствующие уравнения, но и ввести в высшей степени плодотворное понятие потенциальной поверхности. Подавляющее большинство квантово-механических задач решается именно в адиабатическом приближении, а вычисляемые величины тесно связаны с этим приближением и понятием потенциальной поверхности. Рассмотрим, какие понятия и вычисляемые характеристики могут быть найдены, если базироваться на результатах предыдущего раздела.

Прежде всего обратимся к минимуму потенциальной поверхности. Способ построения потенциальных поверхностей как основного, так и возбужденных электронных состояний показывает, что эти минимумы должны располагаться в строго определенных точках в многомерной системе, которая принята для описания относительного положения ядер в пространстве. Неважно при этом, используется ли связанная с молекулой декартова система координат, относительно которой молекула не смещается как целое и не вращается, или система, в которой координатами являются мгновенные значения длин связей (расстояний между центрами атомов) и валентные углы (углы между пересекающимися в центре одного из атомов отрезками прямых, проведенных от одного атома к двум другим). Как уже говорилось, могут быть использованы и другие геометрические характеристики: углы между прямыми и плоскостями, построенными на тройках атомов, двугранные углы и др. Поскольку движение атомов в адиабатическом приближении определяется только формой потенциальной поверхности, то вне зависимости от того, решается ли класси-

ческая задача о системе материальных точек или квантовая, результат будет одним и тем же: система материальных точек не будет иметь никакого положения равновесия или движения, локализованного в какой-то области, если на потенциальной поверхности нет ни одного минимума. Подчиняющаяся классическим законам система материальных точек может находиться в положении устойчивого равновесия только в том случае, если на поверхности имеется хотя бы один минимум (потенциальная яма). Если кинетическая энергия классической системы материальных точек будет меньше, чем глубина потенциальной ямы, и никаких внешних воздействий нет, то попавшая в потенциальную яму система не сможет (подобно шарик, закатившемуся в лунку так называемого китайского бильярда) из нее выскочить и будет в области этой ямы совершать сложные движения. Если, кроме того, энергия системы мала, то такие движения будут совершаться около положения равновесия, т.е. дна потенциальной ямы. В тех случаях, когда дно имеет параболическую форму, движения системы будут иметь вид гармонических колебаний.

Таким образом, чтобы найти положение равновесия или характер колебаний необходимо и достаточно найти минимум потенциальной поверхности и задать начальный запас кинетической энергии системы.

Квантовая система ведет себя несколько по-другому. Хотя, как и в классическом случае, система не сможет быть устойчивой, если на поверхности нет минимума, но, уже в отличие от классической, наличие минимума является лишь необходимым условием локализации квантовой системы, но не достаточным.

В самом деле, в гл. 1 мы видели, что квантовая система не может, в принципе, покоиться даже тогда, когда она находится внутри потенциальной ямы. Всегда имеется не равная нулю минимальная энергия. При сужении ямы этот уровень как бы выталкивается из нее (энергия уровня возрастает). Следствием этого является то, что для таких потенциальных поверхностей, которые не имеют хотя бы одного достаточно глубокого и широкого минимума, области локализованных в пространстве положений атомов молекулы будут отсутствовать.

Если поверхность имеет достаточно глубокие и широкие ямы и полная (уже сумма кинетической и потенциальной) энергия не очень велика, то и квантовая система может «застрять» в одной из потенциальных ям. Время жизни системы в потенциальной яме зависит от вида поверхности. Это время может быть бесконечно большим, если на поверхности имеется только один минимум и нет никаких внешних воздействий, и конечным, если имеются и другие потенциальные ямы. В последнем случае система может перейти в другую яму за счет так называемого туннельно-

го перехода, если расстояние между ямами не очень велико и не слишком высоким является потенциальный барьер, разделяющий две ямы. Возможность таких переходов и определяет возможность самопроизвольной перестройки сложной молекулы из одной изомерной формы в другую.

Если система долгое время находится в области одной потенциальной ямы, то в конце концов, излучив по правилу Бора электромагнитную энергию, она опустится на самый нижний свойственный этой яме колебательный уровень энергии. Решая, поэтому, две квантовых задачи: об электронных и ядерных движениях, можно найти полную электронно-ядерную энергию, или просто полную энергию молекулы или одного из ее изомеров как сумму $E_{\text{эя}} = E_{\text{э}} + E_{\text{я}}$.

Обычно при рассмотрении квантово-химических проблем задача о колебаниях ядер не решается и в качестве полной энергии принимается просто $E_{\text{э}}$, нередко даже без добавления кулоновской энергии отталкивания ядер.

Если система находится внизу потенциальной ямы, то область локализации положений ядер оказывается довольно малой, и тогда появляется возможность наблюдения устойчивой дифракционной картины.

Естественно поэтому именно такую область связать с понятием пространственной формы молекулы как некоторой устойчивой геометрической фигуры. В классической физике положение равновесия определяется точкой минимума потенциальной поверхности.

Геометрические параметры, определяющие относительное расположение материальных точек системы, отвечающие этому минимуму, естественно принять за так называемые равновесные и приписать их жесткой пространственной модели молекулы. Аналогичным образом поступают и в обычных квантовомеханических расчетах.

Однако надо сделать одно важное разъяснение. В классическом случае, в принципе, всегда можно экспериментально найти положение равновесия системы. Это можно сделать, расположив материальные точки где-то в районе одного из минимумов и предоставив им затем возможность двигаться, слегка придерживая их, чтобы при спуске в яму они не сильно разогнались. При очень медленном движении система плавно спустится в минимум и затем около него замрет. Тогда можно все равновесные геометрические параметры системы (расстояния между точками, углы и т.д.) измерить. Таким образом, для классической системы вычисленное положение минимума может быть непосредственно сопоставлено с экспериментом и в этом смысле является наблюдаемой величиной.

Совсем иначе происходит в квантовой механике. В адиабатическом приближении можно пользоваться понятием потенциальной поверхнос-

ти и найти ее минимум, но этот минимум наблюдаем уже не будет. Сопоставить с экспериментом, например с дифракционным, можно (см. гл. 2) только соответствующий матричный элемент, который обязательно должен включать собственные функции, отвечающие движениям ядер. Если яма достаточно глубока и имеет около дна параболическую форму, то движения ядер будут, как и в классической механике, гармоническими. В этом (и только в этом) случае определяемые в дифракционном эксперименте положения ядер или значения геометрических параметров будут отвечать центру ямы или ее минимуму, так как этому положению будет отвечать максимум квадрата колебательной ядерной волновой функции. Именно этот квадрат и характеризует наиболее вероятное положение частиц квантовой системы.

В тех же случаях, когда яма имеет сложную форму или когда имеется несколько минимумов, разделенных не очень высокими и широкими барьерами (инверсия, поворотные изомеры, таутомеры, конформеры и др.), надо проявлять крайнюю осторожность в интерпретации положения минимумов на потенциальной поверхности. В таких ситуациях надо решать дополнительную задачу о движении ядер в сложном поле, и может оказаться, что максимум квадрата волновой функции, отвечающей основному «ядерному» состоянию, не будет совпадать ни с одним из минимумов. Поэтому трактовка каждого из минимумов как признака наличия, например, того или иного поворотного изомера, является наиболее распространенной в литературе ошибкой. Возникает еще неопределенность при записи матричных элементов для сравнения данных расчета с экспериментом, связанная с выбором области интегрирования.

Это показывает, что во многих случаях нельзя ограничиться лишь анализом потенциальной поверхности, т.е., фактически, лишь решением чисто электронной задачи, и не принимать во внимание часть, связанную с движением ядер. К сожалению, в большинстве случаев эти задачи не увязываются, и исследователи решают лишь одну из них в зависимости от конечной цели: определение геометрических характеристик молекулы (это считается традиционной квантово-химической проблемой) или интерпретация спектров (это задача специальной теории электронных, электронно-колебательных и колебательных спектров).

Энергию движения ядер надо учитывать и тогда, когда производится сравнение полных энергий двух изомерных состояний или двух молекул. При небольшой разнице в энергиях нельзя опираться на значения лишь чисто электронной составляющей (энергия, отвечающая минимуму потенциальной ямы), но надо прибавлять к ней энергию движения ядер. Последняя же для многоатомных молекул может оказаться весьма значи-

тельной даже для основного состояния из-за так называемых *нулевых колебаний*.

При расчетах потенциальных поверхностей надо еще иметь в виду, что, в принципе, отсутствуют математические способы, которые дали бы возможность провести пусть грубый, но быстрый обзор значительной части потенциальной поверхности. Все реальные расчеты выполняются численно точка за точкой. Поэтому каждый раз можно судить о свойствах поверхности лишь в небольшой области в окрестности данной точки. Получить достаточно полное представление о форме поверхности даже в пределах одной потенциальной ямы, особенно когда она имеет более или менее сложную форму, как правило, не удастся из-за громадного объема вычислений. Поэтому на практике ограничиваются лишь определением формы потенциальных кривых вдоль определенных сечений многомерной поверхности (см. рис. 4.3). Распространенным, например, является построение потенциальных кривых для внутренних вращений в молекулах и характеристик параболических потенциалов (*силовых постоянных*), которыми можно довольно хорошо аппроксимировать потенциальные поверхности в окрестности того или иного минимума. Сам минимум определяется итерационным путем с помощью пошагового спуска от некоторого начального положения системы на многомерной потенциальной поверхности. Такая математическая процедура всегда приведет к одному из минимумов, но совершенно не позволяет ответить на вопрос о том, имеется ли где-нибудь рядом другой минимум и каков он. Для решения этого вопроса (и то не со стопроцентной вероятностью) надо многократно проделывать процедуру спуска к минимуму, начиная с разных стартовых точек. Если процесс всегда сходится к одной точке, то возникает значительная доля уверенности в существовании только одного минимума в широком диапазоне вариаций геометрических параметров.

Все эти соображения приводят к выводу, что ни один квантово-химический расчет не дает автоматически уверенного окончательного результата и что расчетные методы являются лишь инструментом исследования, план которого должен установить сам исследователь. Он же должен принять на себя риск окончательного заключения.

Практика показала, что в большинстве случаев для так называемых жестких молекул, к которым относится большинство органических и элементоорганических соединений, определенные квантовохимическим расчетом положения минимумов оказываются близкими к экспериментальным. Поэтому очень часто найденные таким способом геометрические параметры и принимаются в качестве «истинных». При необходимости они могут быть уточнены средствами решения тех или иных обратных

задач. При этом, конечно, приходится считаться и с теми особенностями решения таких задач, о которых говорилось в гл. 2.

Со всеми этими оговорками можно принять, что жесткая пространственная геометрическая модель молекулы может быть построена на основе соответствующего квантово-механического расчета.

Могут быть найдены также и силовые (упругости связей и валентных углов и др.) постоянные, знание которых позволяет перейти от жесткой модели к упругой и выйти на уровень не только подходящего дифракционного, но и спектрального эксперимента. При этом, если получены сведения и о потенциальных поверхностях электронно-возбужденных состояний, то можно говорить о геометрии молекулы в возбужденных состояниях и чисто расчетным путем построить картину не только электронных, но и электронно-колебательных спектров.

Таким образом, исследователь может получить богатые возможности для сопоставления своих теоретических выводов с разного типа экспериментами. В этом и заключается громадное значение современных квантово-механических вычислений.

Итак, показали, каким образом на основании квантовых расчетов могут быть построены чисто классические модели молекул в форме либо жестких, либо упругих геометрических фигур. Перейдем теперь к более сложным и полезным для химии моделям.

Представление о молекулах как о геометрических фигурах является в химии одним из главнейших и находит свое отражение не только в привычных структурных формулах, но и лежит в основе всей стереохимии, молекулярно-динамического моделирования, биохимии и т.д. Однако только этого недостаточно. Хорошо известно, какую роль в химии при прогнозе тех или иных химических реакций имеют так называемые заряды на атомах. Возникает, таким образом, проблема дать достаточно четкое определение этого понятия. Проще всего это сделать, если опереться на факт существования внешнего электростатического поля, которое создает вокруг себя любая молекула. В этом смысле нет никакой разницы между взглядами классической физики и квантовой: как классическая, так и квантовая устойчивая электрически нейтральная система, состоящая из частиц с зарядами разного знака и по разному распределенными в пространстве молекулы, должна, в зависимости от своей геометрии и распределения заряда, создавать электрическое поле. Это поле всегда может быть представлено в виде так называемого мультипольного разложения, т.е. как суперпозиция дипольной составляющей, квадрупольной и т.д. Дипольная составляющая отсутствует в молекулах, имеющих центр симметрии. Так как центр симметрии не так уж часто встречается в слож-

ных молекулах, то именно дипольный момент оказывается одной из важнейших характеристик, позволяющих описать электрические свойства молекулы и целый ряд взаимодействий. Не случайно в науке получило большое распространение для описания межмолекулярных взаимодействий так называемое диполь-дипольное приближение.

Итак, обратимся к дипольному моменту. В классической физике дипольный момент совокупности заряженных материальных точек определяется следующим образом: $\mu = \sum_k Z_k \mathbf{R}_k$. Здесь Z_k — заряды точек и

$\mathbf{R}_k$ — их радиус-векторы. Можно легко показать, что μ не зависит от выбора системы декартовых координат, если сумма зарядов всех точек равна нулю.

В квантовой механике это выражение заменяется соответствующим матричным элементом:

$$\mu = \sum_k Z_k \int \psi_{3\mathbf{a}}^2 \mathbf{R}_k dV - \sum_i \int \psi_{3\mathbf{a}}^2 \mathbf{r}_i dV. \quad (4.5)$$

В этой записи выделены ядерная (первый член) и электронная (второй член) составляющие. Радиус-векторы ядер обозначены как $\mathbf{R}_k$, а радиус-векторы электронов — как $\mathbf{r}_i$. Суммирование ведется по всем электронам и ядрам. Для простоты записи здесь, как и ранее, единичный заряд электрона явно не выписывается.

В адиабатическом приближении электронно-ядерная волновая функция представляется как $\psi_{3\mathbf{a}} = \psi_3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{a}}(\mathbf{R})$. Тогда формула (4.5) может быть переписана в виде

$$\mu = \sum_k Z_k \int \left(\int \psi_3^2 dV_r \right) \psi_{\mathbf{a}}^2 \mathbf{R}_k dV_{\mathbf{R}} - \sum_i \int \left(\int \psi_3^2 \mathbf{r}_i dV_r \right) \psi_{\mathbf{a}}^2 dV_{\mathbf{R}}.$$

Здесь символами dV_r , $dV_{\mathbf{R}}$ обозначено интегрирование по пространству электронных и ядерных координат и принято во внимание, что электронная волновая функция параметрически зависит от координат ядер.

Дальнейшее упрощение получается, если рассмотреть дипольный момент только для расположения ядер, отвечающего минимуму потенциальной поверхности. Тогда, если учесть еще нормированность ψ_3 и $\psi_{\mathbf{a}}$

и то, что $\psi_3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \psi_3(\mathbf{r}, 0) = \psi_3(\mathbf{r})$, т.е. переменные $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ разделяются, легко найти:

$$\mu = \sum_k Z_k \int \psi_k^2 \mathbf{R}_k dV_R - \sum_i \int \psi_3^2 \mathbf{r}_i dV_r. \quad (4.6)$$

Если, далее, в области минимума потенциал имеет параболическую форму, то для любого колебательного состояния квадрат ψ_k^2 всегда будет симметричной функцией относительно минимума. Тогда интеграл $\int \psi_k^2 \mathbf{R}_k dV_R$, который будет иметь смысл «центра тяжести» положительных зарядов для каждого ядра, распределенного в пространстве в соответствии с ядерной волновой функцией, превратится просто в сумму $\sum_k Z_k \mathbf{R}_{k0}$, т.е. будет иметь чисто классический вид. Здесь $\mathbf{R}_{k0}$ — радиус-векторы атомов, отвечающие минимуму потенциальной функции.

Обратимся теперь к электронной составляющей. Сделаем еще одно допущение: будем считать, что поведение каждого электрона может быть описано своей волновой функцией (одноэлектронное приближение, см. гл. 1 и 6). В результате для электронной составляющей найдем:

$$\sum_i \int \psi_3^2 \mathbf{r}_i dV_r = \sum_i \int \psi_{3i}^2 \mathbf{r}_i dV_{ri}.$$

Следующий шаг заключается в выборе конкретного вида ψ_{3i} . Примем

эту функцию в виде ЛКАО: $\psi_{3i} = \sum_n c_n^{(i)} \psi_n$ (см. гл. 1), где ψ_n — центрированные на атомах орбитали. Получим:

$$\mu_3 = \sum_{i,n} \left(c_n^{(i)} \right)^2 \int \psi_n^2 \mathbf{r}_i dV_{ri} + \sum_{i,m,n} c_m^{(i)} c_n^{(i)} \int \psi_m \psi_n \mathbf{r}_i dV_{ri}.$$

Поскольку квадраты любых атомных орбиталей всегда симметричны относительно их центров, то сразу можно записать (с учетом нормировки АО к единице):

$$\mu_z = \sum_{i,n} (c_n^{(i)})^2 \mathbf{R}_n + \dots, \quad (4.7)$$

где $\mathbf{R}_n$ — радиус-вектор атома, на котором центрирована ψ_n . Видно, что выделяется член (первый), также имеющий чисто классический вид $\sum_n Z_n \mathbf{R}_n$, если приписать выражению $\sum_i (c_n^{(i)})^2$ смысл электронного заряда на атоме Z_n . Такие заряды получили название *зарядов на атомах по Малликену*.

Рассмотрим теперь второй член:
$$\sum_{i,m,n} c_m^{(i)} c_n^{(i)} \int \psi_m \psi_n r_i dV_{ri}.$$

Здесь возможны следующие случаи: функции ψ_m и ψ_n , хотя и различны (всегда $n \neq m$), но центрированы на одном и том же атоме; функции ψ_n и ψ_m центрированы на двух разных атомах. Как в том, так и в другом случае умножение любой из функций на r_i (или на x, y, z в координатном представлении) переводит ее в функцию, аналогичную функции более высокого квантового состояния. Например, функция s -типа переходит в функцию p -типа, функция p -типа — в функцию d -типа. В этом не трудно убедиться, если внимательно посмотреть на соответствующие выражения для водородоподобных атомных функций (см гл. 1). Конечно, при этом не меняется экспоненциальный множитель. Тем не менее, отмеченное выше свойство позволяет записать, например, произведение $\psi_n \psi_m x$ в виде $\psi_n \psi'_m$, где ψ'_m — полученная описанным выше способом модифицированная атомная функция. Если это учесть, то все интегралы $\int \psi_n \psi_m x_i dV$ (аналогично для компонент y и z) сведутся к интегралам перекрывания $s'_{n,m} = \int \psi_n \psi'_m dV$. В силу ортогональных свойств атомных функций одного атома в том случае, когда функции ψ_n и ψ'_m центрированы на одном атоме, получим величины, хотя и не равные точно нулю, но заведомо малые. Поэтому в достаточно хорошем приближении ими можно пренебречь. Далее, многочисленные исследования поведения интегралов перекрывания для функций ψ_n и ψ_m , относящихся к разным атомам, показы-

вают, что в силу симметричных свойств атомных функций для разных квантовых чисел большое число соответствующих интегралов точно обращается в нуль. В хорошем приближении равны нулю все интегралы, для которых центры функций ψ_n и ψ_m достаточно удалены друг от друга (не принадлежат атомам одной связи). Лишь небольшое число таких интегралов заметно отличается от нуля. Поэтому вполне можно ограничиться моделью, при которой все интегралы $\int \psi_n \psi'_m dV$ и, значит, второй член в формуле для электронной составляющей дипольного момента μ_z могут быть приняты равными нулю.

Пренебрежение всеми интегралами перекрывания отвечает распространенному в квантовой химии так называемому полному пренебрежению дифференциальным перекрыванием (ППДП). В этом случае, очевидно, должно быть: $\sum_{i,n} (c_n^{(i)})^2 = N$, где N — число электронов. Другими слова-

ми, сумма всех электронных зарядов по Малликену равна полному отрицательному заряду молекулы (заряд каждого электрона равен единице). Так как полный электронный заряд в молекуле равен полному заряду ядер, то сумма зарядов ядер и электронных зарядов по Малликену равна нулю. Это свойство обеспечивает независимость дипольного момента молекулы от выбора начала координат.

В более точном приближении надо сохранить не равные нулю члены типа $\int \psi_n \psi_m \mathbf{r}_i dV_{ri}$, отвечающие не равным же нулю интегралам перекрывания $\int \psi_n \psi_m dV_i = s_{nm}$. Если принять во внимание, что произведение $\psi_n \psi_m$ можно трактовать как выражение для плотности соответствующим образом распределенного в пространстве заряда, то, пользуясь снова аналогией с определением центра масс, можно записать:

$$\int \psi_n \psi_m \mathbf{r}_i dV = \mathbf{R}_{nm} s_{nm}, \quad (4.8)$$

где $\mathbf{R}_{nm}$ — радиус вектор положения «центра тяжести» распределенного по закону $\rho = \psi_n \psi_m$ электронного заряда и s_{nm} — величина этого заряда. Очевидно, что $\mathbf{R}_{nm}$ от индекса i электрона не зависит.

Весь второй член в формуле для μ_z тогда может быть записан в виде:

$$\sum_{i,m,n} c_m^{(i)} c_n^{(i)} \int \psi_m \psi_n \mathbf{r}_i dV_i = \sum_{i,m,n} c_m^{(i)} c_n^{(i)} \mathbf{R}_{nm} s_{nm}.$$

Величины $\sum_i c_m^{(i)} c_n^{(i)} s_{nm}$ могут быть названы парциальными зарядами

соответствующей связи, а их сумма для всех сочетаний индексов атомных функций одной связи — *полным зарядом связи*. Величины

$$\rho' = \sum_i c_m^{(i)} c_n^{(i)} \text{ называются порядком связи.}$$

Как видим, снова мы получаем классическое выражение для дипольного момента как момента совокупности точечных зарядов.

Если интегралы сохраняются, то условие нормировки любой атомной молекулярной орбитали принимает вид:

$$\sum_n \left(c_n^{(i)} \right)^2 + \sum_{n,m} c_m^{(i)} c_n^{(i)} s_{nm}.$$

Это и обеспечивает снова равенство нулю полного (электронного и ядерного) зарядов.

Таким образом, отправляясь от квантовых выражений, снова приходим к классической модели молекулы как системы с распределенными в пространстве точечными положительными и отрицательными зарядами. Вычисления данных зарядов (особенно зарядов на атомах) являются типичной квантово-механической задачей.

Такое вычисление может быть произведено не только для основного электронного, но и для возбужденных состояний, что и позволяет говорить о переносе заряда при возбуждении. Очень полезным является наблюдение за изменением зарядов при химических реакциях, образовании Н-связи и др. (см. гл. 5). Знание зарядов на атомах позволяет легко, классическим способом рассчитывать электростатические потенциалы молекул и строить их карты.

В данной главе этим и ограничимся. Другие модели будут рассмотрены далее. Здесь было только показано, как можно прийти к классическим моделям, не теряя «квантовой» строгости.

Важным понятием является понятие *энергии диссоциации связи*. Под этим термином понимается энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить данный атом от молекулы на бесконечность, т.е. на такое рас-

стояние, при котором взаимодействие между выбранным атомом и остальной частью молекулы становится несущественным. Конечно, эта энергия зависит от того, удаляется ли нейтральный атом (и в каком он состоянии — основном или возбужденном — находится) или ион. Для определенности в дальнейшем мы будем считать, что «отрывается» атом в основном и незаряженном состоянии.

В двухатомной молекуле, когда энергия взаимодействия атомов передается простейшей кривой и зависит лишь от расстояния между ядрами пары атомов, энергии диссоциации соответствует величина $E_{\text{дис}}$, показанная на рис. 4.6. Существенно, что эта энергия отсчитывается не от дна потенциальной ямы, а от уровня энергии E_0 , отвечающего так называемым нулевым колебаниям ядер. Поскольку E_0 зависит от масс атомов, то $E_{\text{дис}}$ оказывается разной для разных изотопных модификаций молекулы. Этим и объясняется тот факт, что реакции между разными изотопозамещенными молекулами идут несколько по-разному. В свою очередь, это приводит к характерному распределению изотопов C^{13} , например, в природных соединениях.

Аналогом кривой, показанной на рис. 4.6, в многоатомных молекулах является сечение многомерной потенциальной поверхности вдоль координаты, отвечающей расстоянию выбранного атома от другого, с которым выбранный атом связан химически. На этой кривой также можно указать энергию $E_{\text{уд}}$ (энергия удаления атома, при изменении только соответствующей длины). Найти значение такой энергии можно на основании квантовых расчетов и спектральных экспериментов. Надо иметь, од-

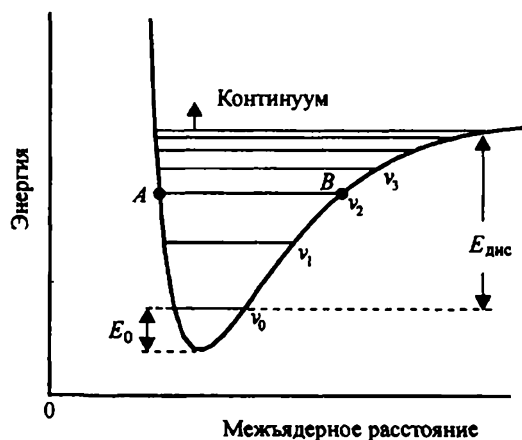


Рис. 4.6. Энергетическая кривая Морзе для двухатомной молекулы

нако, ввиду, что всегда $E_{\text{дис}} < E_{\text{уд}}$. В самом деле, при удалении одного из атомов от молекулы происходит не только разрыв связи, но и перестройка оставшейся части молекулы. В результате траектория отрыва атома в многомерном пространстве усложняется и уже не сводится к простому движению, при котором меняется лишь одна координата: расстояние между атомами вдоль данной химической связи. Энергия $E_{\text{дис}} = E_{\text{уд}}$ лишь в крайне маловероятном случае, когда никакой перестройки нет и когда движение вдоль обсуждаемой химической связи энергетически наиболее выгодно. Так как природа всегда выбирает такой путь прохождения процесса, при котором затрачивается наименьшая энергия, отсюда и следует, что должно быть $E_{\text{дис}} < E_{\text{уд}}$.

В самом деле, изменение только одной координаты растяжения данной связи (обычно концевой) подразумевает, что все остальные координаты фиксированы. Отсюда следует, что взаимное расположение всех остальных атомов также фиксировано. Если при таких условиях $E_{\text{дис}} = E_{\text{уд}}$, то это означает, что отрыв атома по соответствующей траектории (движение вдоль одной оси в многомерном пространстве) должен быть наиболее выгодным энергетически. Если одновременно происходит перестройка остальной части молекулы, то условие $E_{\text{дис}} > E_{\text{уд}}$ требовало бы дополнительной энергии, что противоречит условию минимальности энергетических затрат в реальных процессах. Значит, остается лишь условие $E_{\text{дис}} < E_{\text{уд}}$.

Этот вывод подтверждается сравнением результатов калориметрических и спектральных экспериментов. Калориметрическая величина, обычно и называемая в химической литературе энергией связи, не есть, таким образом, локальная характеристика только данной химической связи, а зависит (иногда довольно сильно, например, для связей в циклических соединениях) от поведения всего окружения. Величину $E_{\text{уд}}$ можно найти из спектральных экспериментов. Она в гораздо большей степени отвечает локальным свойствам связи и поэтому обладает в ряду сходных молекул лучшей переносимостью, чем $E_{\text{дис}}$.

Таким образом, хотя параметры $E_{\text{уд}}$ и $E_{\text{дис}}$ оказываются часто близкими по величине, но их физический смысл различен.

Глава 5

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЛИЯНИЯ И ДЕЙСТВИЕ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

§ 5.1. Вводные положения

В предыдущих главах достаточно подробно рассматривались свойства молекул как индивидуальных объектов, не взаимодействующих друг с другом. Для этих объектов существует только один тип реакций, которые получили название *мономолекулярных*. В результате таких реакций происходит превращение (спонтанное или индуцированное, например, светом — *фотохимические реакции*) одного пространственного изомера в другой. Например, бензола в призмах. Этот процесс может быть описан либо как процесс перехода молекулы из одного минимума потенциальной поверхности в другой той же поверхности, либо как переход из минимума данной поверхности в минимум другой. Это простейший тип реакций, достаточно легко изучаемый и рассчитываемый методами квантовой химии и теории спектров (если речь идет о фотохимии). Наиболее массовым типом реакций является, однако, другой. В общем случае после сближения, например, двух молекул A и B образуются новые индивидуальные объекты: C (в реакции присоединения $A + B \rightarrow C$) или $C, D, \dots$ (в реакциях типа $A + B \rightarrow C + D + \dots$, или *полимолекулярных*). Как в мономолекулярных, так и в более сложных реакциях происходит, очевидно, перестройка электронной плотности всех участвующих в реакции объектов, причем наиболее радикальная именно в полимолекулярных реакциях. В этих реакциях проявляются и факторы нового типа, которых нет в мономолекулярных. Это прежде всего стереохимические факторы. Поскольку молекулы в основных состояниях представляют собой достаточно жесткие и сложные геометрические фигуры (если нет внутреннего вращения) и известным эмпирическим фактом является то, что реакция идет только при подходящем сочетании так называемых реакционных центров, то ясно, что для того, чтобы реакция вообще пошла, необходимо, чтобы геометрические формы пары реагирующих молекул допускали сближение и нужную взаимную ориентацию атомов соответствующих

реакционных центров. Геометрические факторы определяют, таким образом, необходимый для хода реакции *телесный угол* или *канал сближения* в многомерном пространстве координат, описывающих относительное расположение молекул. Определение канала сближения есть чисто геометрическая задача, решаемая средствами, выходящими за рамки собственно квантовой химии. Поэтому на этом вопросе останавливаться не будем.

Молекулы, однако, не являются просто геометрическими фигурами. Несмотря на то, что, в целом, молекулы электрически нейтральны, они благодаря специфическому распределению электронного (отрицательного) заряда и положительного заряда ядер создают в пространстве вокруг себя сложное электростатическое поле. Ясно, что при сближении двух молекул они будут воздействовать друг на друга своими полями (они получили название *молекулярных электростатических полей* — МЭСП). Это, во-первых, может способствовать сближению реагирующих объектов или их отталкиванию и, во-вторых, деформировать электронные оболочки молекул (*эффект поляризации*) так, что реакционные центры либо «подготавливаются» к реакции, либо, наоборот, изменяются так, что проведение реакции становится затруднительным либо вообще невозможным. Как известно, электростатические поля характеризуются соответствующими значениями потенциалов, которые могут иметь положительные и отрицательные области. При сближении молекул области их потенциалов начнут перекрываться. Из общих физических соображений ясно, что в том случае, когда молекулы сближаются так, что перекрываются области потенциалов одинакового знака, должно возникнуть отталкивание молекул друг от друга. Значит, такие, как иногда говорят, *прицельные направления* являются невыгодными. Конечно, если поля слабые, а кинетические энергии сближающихся молекул велики, то «полевой» фактор не «запретит» реакцию, но уменьшить ее вероятность и, значит, выход продукта в единицу времени (*скорость реакции*) вполне может.

Поля молекул будут способствовать сближению, если налагаются друг на друга области потенциалов разного знака. В этом случае возникнет притяжение молекул, причем тем большее, чем большим будут произведения абсолютных значений потенциалов в точках области перекрывания.

Так как соответствующие электростатические потенциалы молекул легко рассчитываются средствами квантовой химии, то ясно, что «полевой» фактор, влияющий на ход реакции, определяет одно из направлений исследований в квантовой химии. Задача заключается в том, чтобы оценить, является ли он существенным или нет в конкретных случаях.

Ранее эффект поля оценивали косвенным образом, причем традиционная теоретическая органическая химия не дает никаких эмпирических правил для вычисления или хотя бы качественной оценки этого эффекта. Но уже косвенные оценки этого эффекта позволили объяснить некоторые особенности химических соединений. Так, Бьеррум еще в 1923 г. объяснил различие первой и второй констант диссоциации алифатических дикарбоновых кислот именно эффектом поля. В дальнейшем этим эффектом неоднократно объясняли разнообразные химические свойства, в том числе различия в скорости нитрования фенилониевых и бензилониевых ионов. Первые попытки полуколичественного рассмотрения эффекта поля принадлежат, по-видимому, Пикоку. По мере развития квантово-химической теории и вычислительной техники прямое вычисление молекулярных электростатических потенциалов перестало быть редкостью.

Прежде чем перейти к количественному обсуждению действия электростатических полей молекул и их влиянию на ход тех или иных реакций и прочности химических связей, напомним некоторые фундаментальные положения электростатики вообще.

Основным законом электростатики является, как известно закон Кулона. Он гласит, что всякий точечный электрический заряд величины q создает вокруг себя сферически симметричное электрическое поле, векторы напряженности которого E (т.е. силы, действующие на пробный положительный единичный заряд) определяются формулой (в так называемой гауссовской системе единиц):

$$E_A = \frac{q r_A}{|r_A|^3},$$

где r_A — радиус-вектор, проведенный от данного заряда в некоторую точку A в окружающем пространстве, $|r_A|$ — модуль этого вектора. Поле может быть охарактеризовано также скалярной функцией — потенциалом. Потенциал точечного заряда есть величина $\phi(A)$, равная

$$\phi(A) = \frac{q}{|r_A|}.$$

Вектор напряженности поля с компонентами E_x , E_y и E_z связан с потенциалом следующим образом:

$$E_{Ax} = -\frac{\partial \varphi(A)}{\partial x}, \quad E_{Ay} = -\frac{\partial \varphi(A)}{\partial y}, \quad E_{Az} = -\frac{\partial \varphi(A)}{\partial z}.$$

Согласно принципу суперпозиции поле совокупности точечных зарядов вычисляется по формуле $E_A = \sum_k q_k \mathbf{r}_{kA} / |\mathbf{r}_{kA}|^3$, а потенциал по фор-

муле $\varphi(A) = \sum_k \varphi_k(A)$. Суммирование ведется по всем номерам точечных зарядов.

Эквипотенциальной называется поверхность, во всех точках которой потенциал имеет одно и то же значение. Вектор напряженности поля для любой точки такой поверхности перпендикулярен к ней. Эквипотенциальными поверхностями для точечных зарядов являются сферы.

Любое поле напряженности $\mathbf{E}$ действует на точечный заряд q с силой $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$. Очевидно, что любой свободный заряд, помещенный в пространство, где имеется не равное нулю электростатическое поле, не может покоиться.

Одним из важнейших для понимания многих процессов в молекулярном мире является так называемый *диполь*.

Как уже указывалось в гл. 4, в общем случае дипольным моментом системы называется вектор μ , равный $\mu = \sum_k q_k \mathbf{R}_k$. Здесь $\mathbf{R}_k$ есть радиус-векторы всех зарядов q_k в некоторой лабораторной системе координат.

Для двух зарядов $+q$ и $-q$ имеем $\mu = q(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = q \Delta \mathbf{R}$, $\Delta \mathbf{R}$ - вектор, проведенный от отрицательного заряда к положительному, или $|\mu| = q |\Delta \mathbf{R}| = q l$.

Важнейшим свойством дипольного момента является то, что в том случае, когда $\sum_k q_k = 0$, μ не зависит от выбора начала координат. В самом деле, предположим, что начало координат переместилось в точку $\mathbf{R}_0$.

Тогда $\mu = \sum_k q_k \mathbf{R}'_k$, где $\mathbf{R}'_k$ — радиус-векторы зарядов в новой системе координат. Так как теперь $\mathbf{R}'_k = \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_0$, и $\mu' = \sum_k q_k (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_0) = \sum_k q_k \mathbf{R}_k - \left(\sum_k q_k \right) \mathbf{R}_0$, а $\sum_k q_k = 0$, то $\mu' = \mu$.

Дипольный момент заряженной системы зависит от выбора системы координат. Поэтому можно говорить о дипольном моменте молекулы как о присущей ей характеристике, но нельзя аналогичным образом пользоваться этим понятием применительно к иону. Здесь уже надо договориться о выборе точки, которая будет принята за начало координат.

Посмотрим, как поведет себя диполь в электрическом поле. Если поле однородно, то на заряды диполя будут действовать силы равные по величине и противоположные по направлению. В результате, если поле не совпадает с направлением прямой, соединяющей два заряда, то возникнет момент сил, которые будут разворачивать систему до тех пор, пока она не «вытянется» вдоль по полю. Свободный диполь «проскочит» это положение. Появится момент, который будет его снова в это положение возвращать и т.д.

Отсюда следуют правила:

1. В однородном поле диполь, находящийся в положении, когда его направление совпадает с направлением вектора напряженности поля, будет находиться в покое, если заряды жестко связаны друг с другом (постоянный диполь).

2. При любом другом расположении диполя он будет совершать колебательные движения около положения равновесия. В тормозящей среде эти колебания затухнут и диполь перейдет просто в положение равновесия.

Такое воздействие поля на диполь получило название *ориентации*, а связанный с этим тип межмолекулярных взаимодействий *ориентационного взаимодействия*.

Теперь представим себе, что диполь находится в неоднородном поле так, что $\varphi(1) \neq \varphi(2)$. Здесь $\varphi(1)$ и $\varphi(2)$ — потенциалы поля для точек пространства, где расположены первый и второй заряды диполя. Для сил, действующих на заряды, получим:

$$E_{1x} = -\frac{\partial \varphi(1)}{\partial x} \neq E_{2x} = -\frac{\partial \varphi(2)}{\partial x}; \quad E_{1y} = -\frac{\partial \varphi(1)}{\partial y} \neq E_{2y} = -\frac{\partial \varphi(2)}{\partial y} \text{ и}$$

$$E_{1z} = -\frac{\partial \varphi(1)}{\partial z} \neq E_{2z} = -\frac{\partial \varphi(2)}{\partial z}.$$

В результате свободный жесткий диполь станет, во-первых, перемещаться как вдоль оси x , так и y , и z , и, кроме того, стремясь занять положе-

ние «вдоль по полю», будет совершать сложные колебания около этого положения.

Для частного случая, когда поле таково, что отличны от нуля только составляющие E_{1x} и E_{2x} , возникнет нескомпенсированная сила

$F = q \frac{\partial \Delta \phi}{\partial x}$, которая будет «выталкивать» диполь из области более высоко-

кого положительного потенциала или «втягивать» диполь в него (это зависит от того, как по отношению к полю расположены положительный и отрицательный заряды диполя).

Таким образом, электростатическое поле одной сложной системы зарядов будет воздействовать на жесткую систему других зарядов ориентирующим и «притягивающим» или «отталкивающим» образом. Это имеет, в частности, то следствие, что у двух взаимодействующих молекул появятся «выгодные» и «невыгодные» направления сближения в зависимости от их внешних полей и относительных ориентаций в пространстве.

Следует ясно отдавать себе отчет в том, что молекулярный электростатические потенциалы (МЭСП) не позволяют полностью охарактеризовать межмолекулярные взаимодействия из-за отсутствия в выражении для потенциальной функции составляющей, препятствующей сближению молекул на очень малые расстояния. Тем не менее, во многих случаях знание МЭСП дает возможность предсказывать не только энергию стабилизации комплекса, но и его геометрию. МЭСП позволяет получать важную информацию о реакционной способности молекул, особенно биомолекул. МЭСП часто используется не только для предсказания положений протонирования в молекуле, но и для оценки положений электрофильной атаки многоатомными молекулами.

В качестве примера ниже рассмотрены молекулярные потенциалы некоторых органических молекул как потенциалы системы точечных зарядов (используются заряды на атомах, получаемые из квантово-химического расчета соответствующих систем). Естественно, что такое точечное приближение дает возможность изучать молекулярные потенциалы лишь на достаточном удалении от молекулы (примерно на расстоянии 0,2 нм и более).

В «точечном» приближении электростатический потенциал, создаваемый всеми зарядами Z_k на атомах (по Малликену) в некоторой точке A пространства, вычисляется по формуле $\phi_A = \sum_k Z_k / |r_{kA}|$, где $|r_{kA}|$ — модули радиус-векторов, проведенных от каждого из атомов в точку A .

Хотя такой способ вычисления МЭСП является приближенным, он является вполне пригодным для получения даже количественных выводов, не говоря о качественных, что и составляет, обычно, главный интерес.

Как известно, в химии для воздействия на ход химических реакций широко используется введение в реагирующие молекулы тех или иных заместителей. Эти заместители могут, во-первых, совершенно изменить стереохимические свойства реагента, а, во-вторых, привести к перестройке электронной оболочки молекулы. В гл. 3, где обсуждался характер химической связи, отмечалось, что распределение электронной плотности «следует» за распределением в пространстве молекулы кулоновского потенциала, создаваемого положительно заряженными ядрами. Достаточно ясно, что при введении заместителя этот потенциал в наибольшей степени будет меняться в области пространства, прилегающей к этому заместителю и включающей его. Величина изменения будет прямо пропорциональна заряду атома, если замещается один атом, или суммарному заряду замещающей атомной группы. При этом надо учитывать экранирующую роль не принимающих участие в образовании химической связи внутренних электронов атома-заместителя или атомной группы. Понятно поэтому, что в наибольшей степени исходная электронная оболочка будет деформироваться при введении сильно полярного (заряженного) заместителя. Значит, именно исследование влияния полярных заместителей может позволить заметить наиболее значимые эффекты и установить как бы верхнюю границу влияния любого заместителя, что и определяет особый интерес к этому вопросу. Если полярный заместитель располагается в непосредственной близости от реакционного центра, то он может совершенно радикально изменить его свойства. Никаких универсальных закономерностей здесь выявить нельзя и надо отдельно рассматривать каждый конкретный случай. Влияние удаленных заместителей более «мягкое», и при изучении его можно выявить некоторые общие моменты.

Прежде, чем перейти к рассмотрению примеров, отметим, что полярные заместители не только деформируют электронную оболочку всей молекулы (назовем это *внутренним влиянием*), но и меняют внешнее электростатическое поле молекулы (назовем это *эффектом поля*). И то, и другое отражается на ходе химических реакций.

Таковы самые общие соображения. Ниже рассмотрим ряд конкретных примеров, наглядно показывающих, как меняется электронная оболочка при введении полярного заместителя и как влияет на реакции определенного типа и прочность образующих связей МЭСП.

§ 5.2. Влияние заместителей в молекулах органических соединений (лигандов) на электронное строение и реакционную способность

Рассмотрим несколько моделей. На рис.5.1 представлены рельефные карты перераспределения валентной электронной плотности в бензольном кольце при введении в это кольцо нитрогруппы (распределения плотности даны в сечениях, проходящих через плоскость молекулы и на расстоянии 0,05 нм от нее, где изменения плотности максимальны). Из рисунка хорошо видно, что разность электронных плотностей в феноле уже в окрестности ближайших атомов углерода близка к нулю в плоскости молекулы и не превышает 3–5% от первоначальной плотности на расстоянии 0,05 нм над плоскостью кольца. Такие же по абсолютной величине эффекты вызывают другие заместители (группы OH, F, SO₃H). Построение карт перераспределения электронной плотности при введении оксигруппы в орто-положение к азогруппе в азобензол показывает, что даже в случае классического сопряжения влияние любого заместителя на распределение электронной плотности мало уже в сравнительно близких участках молекулы. На рис.5.2 приведена карта распределения электронной плотности при введении оксигруппы в азобензол (сечение 0,05 нм над плоскостью системы). В кольце, содержащем заместитель, изменения плотности — порядка 3–5%; во втором кольце изменений электронной плотности вообще не заметно (оно на рисунке не показано). Учитывая особенности построения рисунков в логарифмической шкале, можно рассчитать, что изменения здесь не превышают 0,001 а.е.⁻³, т.е. менее 0,1%. При переходе из одного кольца во второе через азомостик электронный эффект замещения ослабляется по меньшей мере в 30–50 раз.

Построенные для аналогичных условий карты перераспределения электронной плотности при ионизации о-оксибензола показывают, что существенно изменяется электронная плотность вблизи оксигруппы, а в удаленных участках молекулы электронная плотность меняется мало. Вообще во всех случаях максимальные изменения электронной плотности на расстоянии более двух-трех химических связей от места введения заместителя (или другого изменения структуры молекулы) не превышают нескольких процентов.

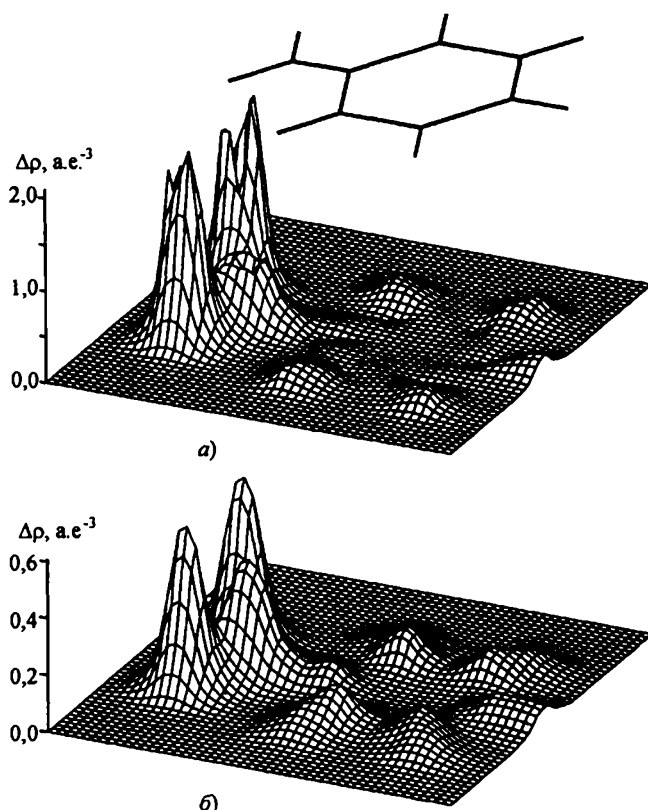


Рис. 5.1. Перераспределение валентной электронной плотности при введении нитрогруппы в бензольное кольцо:
а – сечение в плоскости кольца; б – на расстоянии 0,05 им над плоскостью

Несмотря на малость подобных эффектов, было бы ошибочным вовсе их игнорировать. Эти изменения носят строго закономерный характер и полностью согласуются с известными из классической литературы ориентационными эффектами замещения в ароматическом ряду. Кроме того, физические эксперименты, обладающие высокой чувствительностью, также обнаруживают влияние удаленных заместителей на электронное распределение в молекулах, указывая при этом на малость подобных эффектов. Так, сдвиги частот колебаний отдельных связей обычно не превосходят $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$, что отвечает изменению силовых постоянных в пределах 1–2% и аналогичному изменению электронной плотности. Такой же вывод можно сделать и при анализе данных ЯМР высокого разрешения. Тем не менее, важнейший общий вывод о том, что внутримолекулярные влия-

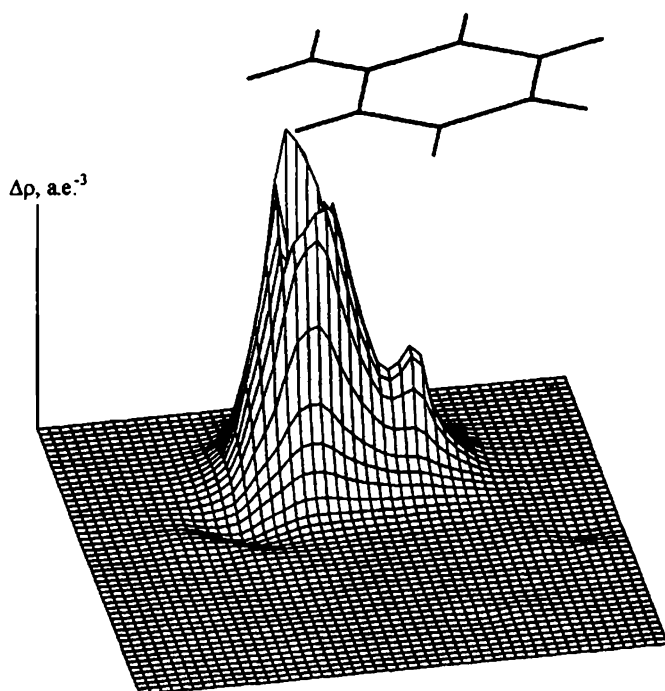


Рис. 5.2. Перераспределение валентной электронной плотности при введении оксигруппы в ортоположение к азогруппе

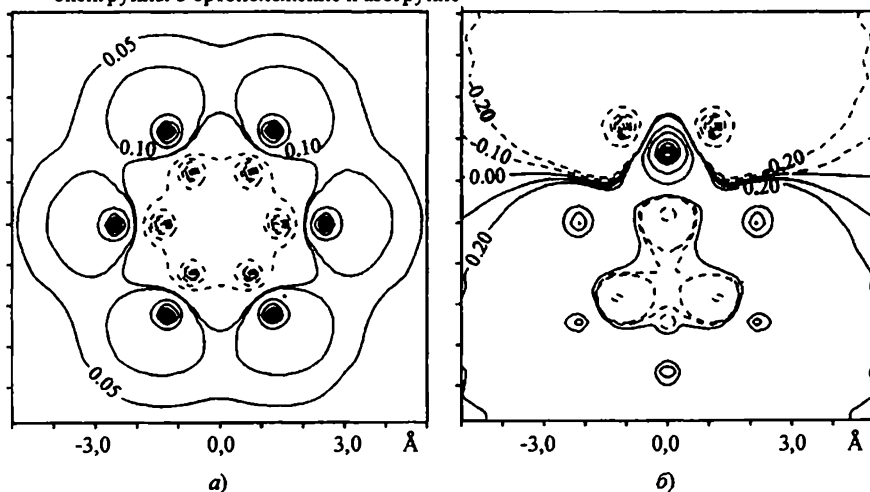


Рис. 5.3. Молекулярные электростатические потенциалы (в $\text{\AA}^{-1}$) бензола (а) и нитробензола (б) в плоскости молекулы: штриховой линией показаны области отрицательного потенциала

ния затухают очень быстро и поэтому в очень многих случаях не могут объяснить изменения в ходе реакций, остается верным. Причину таких изменений надо, следовательно, искать в другом. Одной из таких причин, как увидим ниже, как раз и являются изменения в МЭСП. Посмотрим, как ведут себя эти потенциалы.

На рис.5.3 представлены карты электростатического потенциала, создаваемого ядрами атомов и электронным зарядом в окрестности молекул бензола и нитробензола в плоскости молекул. Проведены также расчеты потенциалов для сечений, поднятых над плоскостью молекул. Поскольку эти расчеты приводят к аналогичным результатам, соответствующие карты не приводятся. Видно, что потенциал вокруг молекулы бензола близок к нулю и быстро спадает, в то время как вокруг ароматического кольца молекулы нитробензола создается значительно больший по величине положительный потенциал (на сопоставимых расстояниях он приблизительно на 1-2 порядка превышает потенциал бензола и медленнее спадает). Обратим внимание на то, что изменение внешнего электростатического поля несравненно сильнее зависит от дальних заместителей, чем изменение электронной плотности. То же наблюдается и в случае других полярных заместителей. Расчеты показывают, что и введение фтора в молекулу бензола сильно изменяет внешнее электростатическое поле: кольцо окружено областью интенсивного положительного потенциала. Присутствие сульфогруппы в бензольном ядре приводит к появлению интенсивного положительного потенциала в пространстве вокруг молекулы. Это не может не отражаться на реакционной способности бензолсульфокислоты, как и более сложных по структуре органических соединений, какими являются органические аналитические реагенты, многие из которых содержат сульфогруппы. Этот качественный вывод и подтверждается экспериментом.

На рис.5.4 представлены карты электростатического потенциала для реагентов группы 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты и для их моделей — молекул, лишенных сульфогрупп в положениях 3 и 6 нафталинового ядра. Из рис.5.4 видно, во-первых, что электростатический потенциал в окрестности молекулы может иметь весьма сложную форму, и, во-вторых, что полярные заместители способны сильно, вплоть до изменения знака, менять этот потенциал в окрестности реакционного центра реагента. Например, введение нитрогрупп в модель реагента бензола С (в пара-положения бензольных ядер по отношению к азогруппам) меняет потенциал вблизи перидиоксигруппировки на потенциал противоположного знака, что существенно, поскольку в некоторых реакциях перидиоксигруппировка является функционально-аналитической.

В целом, в органическом соединении (если только в отдельных частях его не присутствуют сильнополярные группировки) электронный заряд распределен более или менее равномерно. Это означает, что если в молекуле выделить отдельный крупный фрагмент, то он будет вести себя почти как электронейтральный. Такие фрагменты не будут создавать заметного электростатического поля на расстоянии более 0,2 нм. В то же время, если в крупной молекуле в какой-либо ее части имеется сильнополярная группировка, то уже на сравнительно небольших расстояниях от молекулы электростатическое поле в основном определяется именно этой полярной группировкой.

Следует отметить резкое изменение распределения электростатического потенциала молекул при ионизации заместителей, например, сульфогруппы. Если в непосредственной близости от молекулы поле имеет

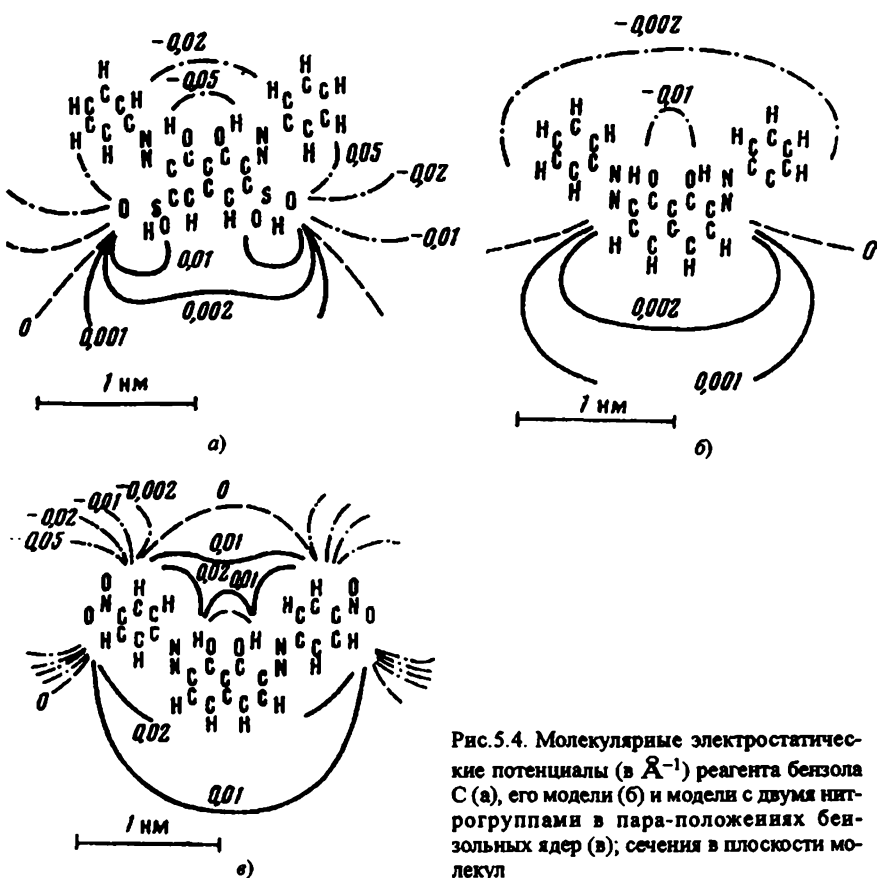


Рис. 5.4. Молекулярные электростатические потенциалы (в $\text{\AA}^{-1}$) реагента бензола С (а), его модели (б) и модели с двумя нитрогруппами в пара-положениях бензольных ядер (в); сечения в плоскости молекул

сложную форму, то по мере удаления от нее вид поля упрощается, и его характер определяется заряженной группировкой. Таким образом, полярная или заряженная группировка вне зависимости от своего положения в молекуле может, не меняя значительно свойств других удаленных группировок, сильно изменить общий характер молекулярного электростатического поля соединения. Роль МЭСП особенно заметна в ион-молекулярных реакциях комплексообразования органических реагентов с металлами.

Взаимодействие между органическим реагентом и ионом металла можно условно разбить на две стадии. Первая — это сближение реагирующих частиц, точнее катиона металла и функционально-аналитической группы реагента. Вторая стадия, проявляющаяся на расстояниях, близких к длине химической связи, — это непосредственное взаимодействие катиона металла с отдельными донорными атомами, входящими в состав функционально-аналитической группировки. Это взаимодействие характеризуется электронным обменом и приводит к образованию продукта реакции. Здесь не рассматриваются осложняющие обстоятельства, которые сопровождают этот процесс: десольватация реагирующих частиц, образование циклов и другие. Необходимо обратить внимание на то, что, согласно приведенным выше соображениям, удаленные заместители разной природы лишь в незначительной степени изменяют электронное состояние атомов функционально-аналитической группировки реагента. Эти изменения поэтому не должны существенно отражаться на реакционной способности данной группировки по отношению к определяемому иону металла. Действительно, опыт показывает, что реакционная способность и избирательность действия реагентов-аналогов существенно не изменяется с изменением природы заместителей.

Обратимся к первой стадии реакции — сближению реагирующих частиц. На этой стадии, когда еще отсутствует электронный обмен между реагирующими частицами, определяющими являются электростатические взаимодействия. Поэтому естественно считать, что полярные удаленные заместители, определяя внешнее электростатическое поле молекулы органического реагента, именно таким образом влияют на его реакционную способность. Проведенные расчеты показали, как существенно меняется по величине и даже по знаку электростатическое поле реагента с изменением природы заместителя, даже отдаленного от реакционного центра на расстояние 8-10 химических связей. Ясно, что более сильное поле должно с большей силой притягивать катион. Это, в свою очередь, должно привести к появлению более глубокой потенциальной ямы, или к

упрочению координационной связи металл-лиганд. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Заметим, что изменение прочности связи металл-лиганд часто связывают с изменением электронного распределения в области реакционных центров реагента при замещении. Мерой изменения электронного распределения служит обычно изменение заряда на атомах, образующих химические связи с металлом. Известно, что такая точка зрения сформировалась достаточно давно, когда еще не было реальной возможности оценить непосредственное влияние заместителя на распределение зарядов в молекуле; наоборот, опираясь на экспериментально наблюдаемые различия в прочности комплексов и предполагая справедливость указанной выше гипотезы, косвенным образом оценивали электронные эффекты замещения.

Еще чаще использовали электронные эффекты заместителей в бензольных кольцах (эти данные также были получены на основании изменений в реакционной способности), полагая, что электронные влияния заместителей одинаковы (или близки) независимо от природы молекулы субстрата. С тех пор, как квантовые расчеты стали рабочим инструментом химии, эта гипотеза (о корреляции прочности связи с зарядом на реакционном центре) проверялась не раз и не всегда находила подтверждение. Более того, сама концепция незатухающего электронного влияния заместителя по цепи сопряженных связей, очевидно, не верна. Выше указывалось, что введение заместителя в одно кольцо азобензола вызывает во втором кольце изменения валентной электронной плотности в 30-50 раз меньшие, чем в первом. Подобные изменения электронного распределения могут быть зафиксированы лишь очень чувствительными экспериментальными методами (например, методами радиоспектроскопии), что само по себе свидетельствует об их незначительности.

Вместе с тем, как было показано выше, удаленные полярные заместители способны существенно изменить внешнее электростатическое поле молекулы реагента. Расчеты электронных и полевых эффектов замещения в реагентах убедительно показывают, что влияние удаленного заместителя на прочность комплексов реагентов с металлами в большей мере связано с изменением внешнего электростатического поля реагента, чем с изменением электронного распределения на атомах, входящих в состав реакционных центров молекулы реагента.

Это предположение было подтверждено при исследовании некоторых простых систем — замещенных пиридина и пиразола. Исследование сравнительно небольших молекул представляет интерес с той точки зрения, что в тех системах, где заместитель отделен от реакционного центра це-

пью из 2-3 химических связей, электронные эффекты замещения не могут считаться исчезающе малыми. Тем не менее прочность связи с катионом изменяется главным образом в соответствии с полевым эффектом заместителя. Эксперименты показывают, что в тех случаях, когда направление электронного и полевого эффектов совпадает, корреляция изменений прочности связи и изменений заряда наблюдается; когда направление электронного и полевого эффектов замещения противоположно, прочность связи изменяется в соответствии с изменением поля и противоположно изменению заряда.

Эта закономерность проверена на достаточно большой группе соединений-аналогов, образующих с металлами внутрикомплексные соединения и содержащих в реакционном центре способные к кислотной ионизации группы. В качестве объекта, удовлетворяющего этим условиям, рассмотрены 8-оксихинолин и его аналоги, различающиеся природой и положением заместителей. Исследовано влияние замещения в органическом реагенте на прочность связи металл-лиганд в комплексных ионах состава $[Mg-Ox]^+$, где Ox — оксихинолин и его аналоги (-F, -Cl, -ди-F, -три-F, -ОН, -CN, -NO₂ и другие полярные и неполярные заместители в разных положениях), а также на распределение зарядов на атомах кислорода и азота лиганда и на величину молекулярного электростатического потенциала лиганда в месте присоединения катиона. Выполнен анализ зависимостей энергии связи металл-лиганд от зарядов на атомах азота и кислорода лиганда, участвующих в комплексообраз-

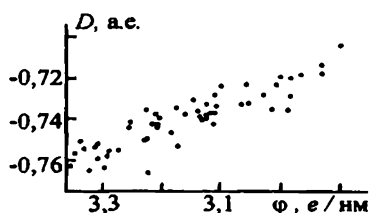


Рис. 5.5. Зависимость энергии связи металл-лиганд в комплексных ионах $[Mg-Ox]^+$ от молекулярного электростатического потенциала лиганда в месте присоединения металла

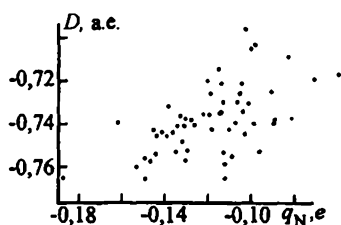


Рис. 5.6. Зависимость энергии связи металл-лиганд в комплексных ионах $[Mg-Ox]^+$ от заряда на атоме азота лиганда

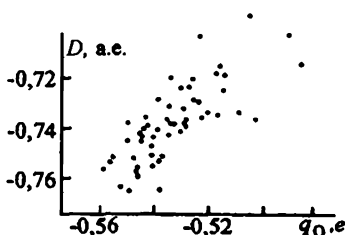


Рис. 5.7. Зависимость энергии связи металл-лиганд в комплексных ионах $[Mg-Ox]^+$ от заряда на атоме кислорода лиганда

разовании, и от потенциала поля лиганда.

Графические зависимости прочности связи металл-лиганд (D) от молекулярного электростатического потенциала (ϕ) и от зарядов на атоме азота (q_N) и на атоме кислорода (q_O) приведены на рис. 5.5–5.7. Точки относятся к разного рода заместителям. Зависимость E от ϕ близка к линейной, зависимость D от q_O также может быть линейной, хотя и не столь «хорошей», но для зависимости D от q_N трудно уловить какую-либо закономерность.

Статистический анализ данных на рис. 5.5–5.7 зависимостей показывает, что прочность связи металл-лиганд линейно зависит от молекулярного электростатического потенциала (коэффициент корреляции 0,93). Коэффициенты корреляции для зависимостей $D=aq_O+b$ и $D=aq_N+b$ равны 0,77 и 0,56 соответственно.

Полученный результат свидетельствует о существенном влиянии изменений электростатического поля лиганда при замещении на прочность связи металл - лиганд. Физический смысл такой линейной зависимости достаточно ясен. Поскольку в образовавшемся комплексе металл несет остаточный положительный заряд (в рассмотренных случаях заряд на атоме магния в комплексе около $+1,1e$), то его чисто электростатическое взаимодействие с удаленными полярными группировками вносит свой вклад в энергию связи и определяет разницу в энергиях связи металл -лиганд для лигандов-аналогов. В чистом виде такое электростатическое взаимодействие проявляется на больших расстояниях между катионом и лигандом, когда еще нет электронного обмена.

Конечно, основной вклад в образование химической связи дают ближние взаимодействия: резкое снижение энергии системы начинается вместе с переносом заряда с лиганда на катион. Процесс электронного обмена для лигандов-аналогов происходит практически одинаково и не зависит от удаленных заместителей. Тем не менее и «полевой» эффект при введении заместителей приводит к заметным изменениям прочности связи металл-лиганд.

Полученные результаты показывают, что изменение поля при замещении может быть использовано для оценки изменений прочности хелатов в ряду реагентов-аналогов. Использование зарядов на атомах дает для подобных оценок существенно худшие результаты. Кроме того, при образовании хелата (когда металл связан с несколькими атомами реагента) неясно, на каком из атомов, образующих связи с металлом, заряд должен служить для оценки изменений прочности комплекса: заряды на разных атомах при замещении могут меняться в противоположных направлениях.

§ 5.3. Исследование межмолекулярных и ион-молекулярных Н-комплексов

Изучение межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в растворах является одной из центральных задач при разработке теории строения жидкостей. Изучение подобных взаимодействий в системах с Н-связью посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. С момента создания квантово-химических методов расчета они стали успешно применяться в изучении систем с Н-связью. Авторы большинства теоретических работ, выполненных различными квантово-химическими методами, основное место уделяют таким важным вопросам, как определение равновесных расстояний и энергий взаимодействия в комплексах с Н-связью, нахождение более устойчивых геометрических конформаций взаимодействующих партнеров, оценка вкладов типов взаимодействий в энергию Н-связи, а также анализ перераспределения зарядов на атомах при комплексообразовании. При изучении ион-молекулярных взаимодействий главное место принадлежит расчету комплексов центрального иона с его сольватным окружением.

В данном разделе рассмотрены результаты теоретического исследования механизма образования молекулярных и ион-молекулярных ассоциатов рядом гидроксилсодержащих соединений. Особое внимание уделено вопросу о влиянии удаленных полярных заместителей.

Особенности строения жидкостей определяются факторами ближнего и дальнего порядка. Эффекты дальнего порядка требуют учета коллективного влияния большого числа частиц. Эффекты ближнего порядка, по-видимому, главным образом связаны с парным взаимодействием частиц, образующих жидкость, и их можно изучать с помощью упрощенных моделей, в которых не учитывается окружение каждой такой пары. Для их исследования могут быть с успехом применены квантово-химические методы.

Рассмотрим потенциальные кривые, отвечающие сближению вдоль направления связи О-Н спиртов в интервале от 2 до 20 а.е. следующих пар: $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{Hal}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \dots \text{Hal}^-$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH} \dots \text{Hal}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \dots \text{Hal}^-$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{NCCCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{NCCCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{OS}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{OCHNCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \dots \text{NCCCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \dots \text{OS}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \dots \text{OCHNH}_2$. При исследовании сближения пар

молекул их взаимная угловая ориентация не менялась; связь О-Н спиртов и связи С=О в ацетоне и формамиде и $C \equiv N$ в ацетонитриле лежали на одной прямой. Выбор относительного углового расположения концевых CH_3 -групп молекул-партнеров не может существенным образом влиять на окончательный результат.

Потенциальные кривые приведены на рис. 5.8 и 5.9. Все изученные системы разбиваются на молекулярные и ион-молекулярные пары. В свою очередь в этих парах участвуют разные партнеры. Основной исследуемой молекулой является метиловый спирт (другие спирты можно рассматривать как различные замещенные этого спирта). При этом имеется два типа замещений: замещение на неполярные (или слабо полярные) группы СН и замещение на сильно полярные группы CCl . Если обратиться к потенциальным кривым для различных спиртов с ионами, то бросается в глаза их близкое сходство для спиртов со слабополярными заместителями и резкое увеличение глубины потенциальной ямы при хлорзамещении (см. рис. 5.8–5.9). Значительно меньшая глубина потенциальных ям наблюдается в молекулярных ассоциатах, причем кривые оказываются близкими для разных пар. При одном и том же спирте кривые для различных галоидов-анионов отличаются хотя и вполне заметно, но не столь существенно, как при переходе от неполярного замещенного спирта к полярному.

Этот факт можно объяснить следующим образом. Сравним карты электростатического потенциала для молекул CH_3OH , CH_3CH_2OH и CCl_3CH_2OH (рис. 5.10–5.12). Следует отметить близкое сходство этих карт в первых двух случаях и различие потенциала для хлорзамещенного спирта. В области равновесной длины связи $H...X$ потенциал в точке расположения иона X вдвое больше в случае хлорзамещенного спирта по сравнению с неполярно замещенным спиртом. В результате потенциальная яма оказывается более глубокой, а связь более короткой по сравнению с неполярно замещенным спиртом.

Наблюдаемое различие в характере связи $H...X$ в полярно и неполярно замещенных спиртах связано с различием электростатического поля, которое создается в пространстве вокруг молекулы. В образовании этого поля участвует вся молекула в целом, и даже далеко расположенные, но сильно полярные заместители могут привести к существенным изменениям вида этого поля в окрестности любой части молекулы. Поляризующее влияние дальнего заместителя передается несущественно вдоль по цепи связей, соединяющих заместитель и реакционный центр. Этот взгляд подтверждается данными о зарядах на атомах С, О, Н группы CON в не-

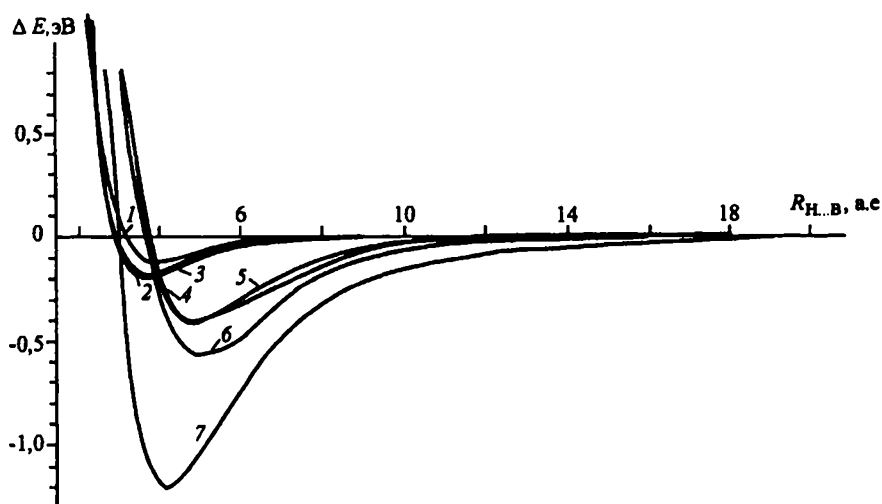


Рис. 5.8. Потенциальные кривые взаимодействия спиртов с ацетонитрилом и анионом брома:

1 – $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{NCCH}_3$; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{NCCH}_3$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{NCCH}_3$;
 4 – $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{Br}^-$; 5 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{Br}^-$; 6 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{Br}^-$; 7 – $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{Br}^-$;
 $\Delta E = E_R - E_{20}$, где E_R – значение полной энергии системы при различных расстояниях $R_{\text{H}\dots\text{Br}^-}$, а E_{20} – значение полной энергии при $R_{\text{H}\dots\text{Br}^-} = 20$ а.е.

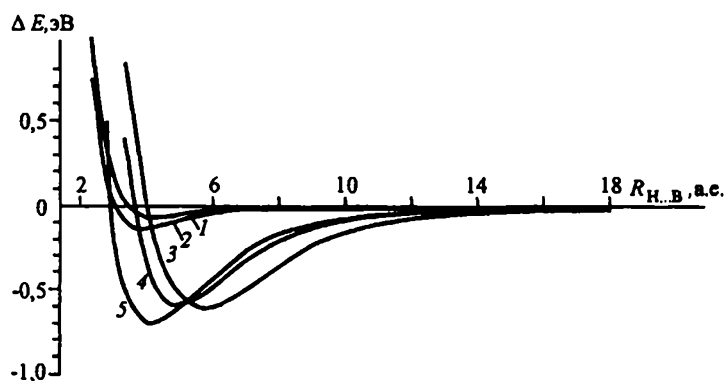


Рис. 5.9. Потенциальные кривые взаимодействия изопропилового спирта с различными донорами электронов:

1 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{OC}(\text{H})\text{NH}_2$; 2 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{NCCH}_3$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{I}^-$;
 4 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{Br}^-$; 5 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\dots\text{Cl}^-$

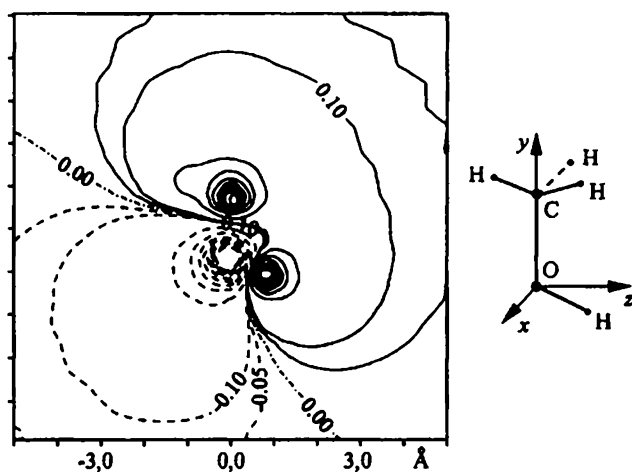


Рис. 5.10. Карта электростатического потенциала метилового спирта в плоскости молекулы (плоскость yz):

Сплошными линиями показаны эквипотенциальные линии с положительным значением потенциала, штриховыми – отрицательным, штрих-пунктирными – линии нулевого потенциала. Значения потенциала в $\text{\AA}^{-1}$

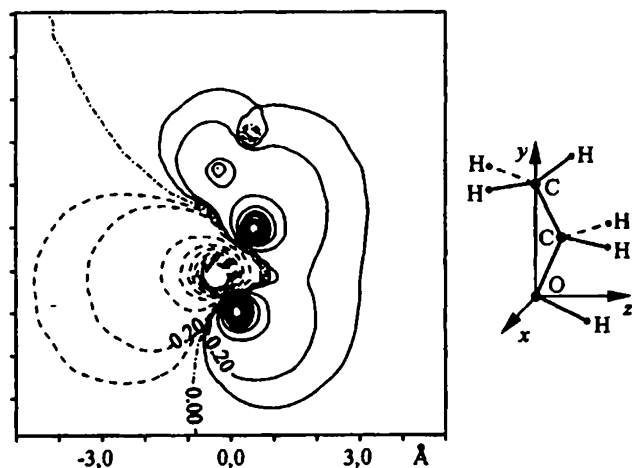


Рис. 5.11. Карта электростатического потенциала этилового спирта в плоскости молекулы (плоскость yz); обозначения те же, что и на рис. 5.10

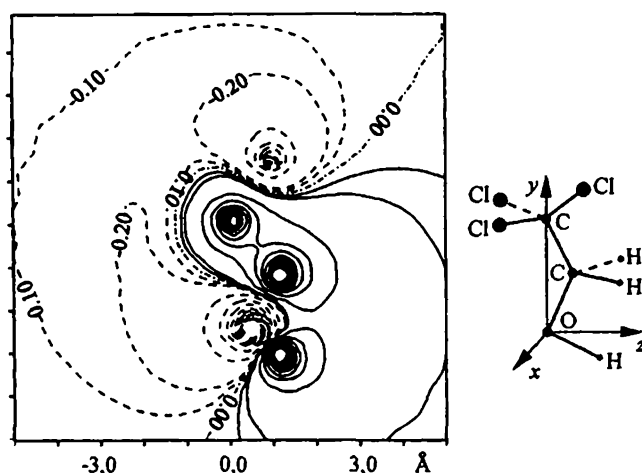


Рис. 5.12. Карта электростатического потенциала трихлорэтилового спирта в плоскости молекулы (плоскость yz); обозначения те же, что и на рис. 5.10

полярных и полярнозамещенных спиртах. Эти заряды для молекул $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ имеют соответственно значения 0,20 и 0,13 на атоме С, $-0,60$ и $-0,56$ на атоме О и 0,30 и 0,33 на атоме Н. Таким образом, видно, что изменение заряда резко уменьшается по мере удаления от заместителя и на удаленных атомах весьма незначительно ($\approx 10\%$). При этом заместитель расположен не столь уж далеко от атомов Н и О. Такое небольшое различие в зарядах на этих атомах никак не может привести к двукратному изменению потенциала в области межмолекулярной связи. Укажем, что в области от 20 до 7 а.е. перенос заряда с иона на акцептор не происходит, т.е. имеет место чисто электростатическое взаимодействие. Специально проведенный анализ показал, однако, что форма потенциальной кривой в этой области не соответствует ни кулоновскому, в случае точечного заряда, ни дипольному взаимодействию при сближении молекул. Это становится вполне объяснимым, если снова обратиться к картам электростатического потенциала, которые имеют довольно сложный вид. Отсюда следует, что часто употребляемая модель диполь-дипольного взаимодействия в молекулярных парах для количественных оценок формы межмолекулярного потенциала, даже для той его части, которая имеет чисто электростатическую природу, не пригодна. Вообще, по-видимому, метод мультипольных разложений едва ли будет годиться для количественных оценок межмолекулярных взаимодействий крупных молекул, рассто-

яния между которыми имеют те же значения, а сплошь и рядом меньшие, что и их собственные размеры.

Значительно меньшая крутизна потенциальных кривых для молекулярных пар объясняется тем, что взаимодействие электрического поля с диполем значительно слабее, чем аналогичное взаимодействие с точечным зарядом.

Результаты исследования изменения заряда на ионах и атомах С, О, Н группы СОН спиртов при комплексообразовании вместе с соответствующими потенциальными кривыми представлены на рис.5.13. Вплоть до расстояния примерно 7 а.е. заряд на ионе практически не меняется, затем наблюдается резкое уменьшение этого заряда, связанное с переносом его на атомы акцептора, т.е. возникают обменные эффекты и идет образование собственно ион-молекулярной связи. Перенос заряда совершается,

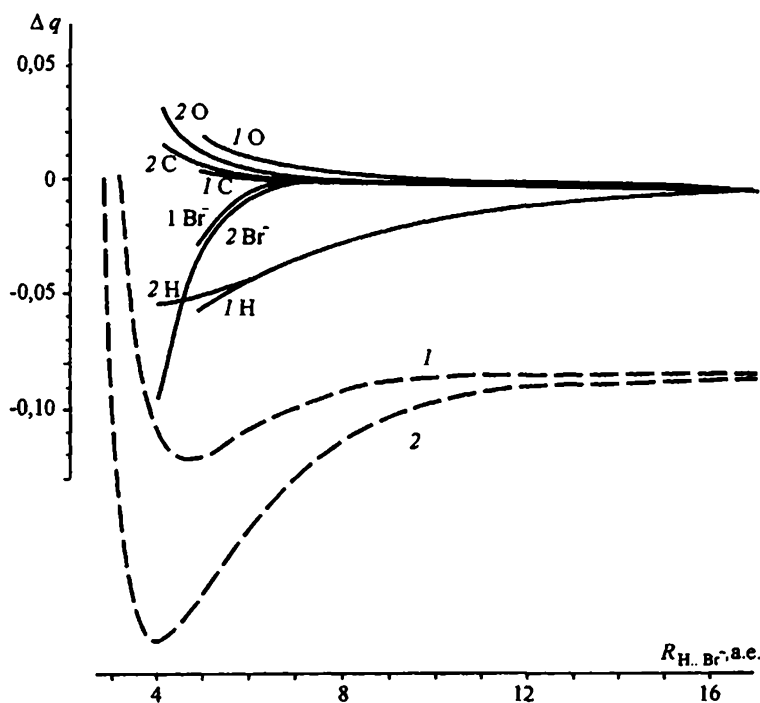


Рис. 5.13. Изменения зарядов на атомах О,С,Н группы СОН спиртов и на ионе Br^- в зависимости от расстояния $R_{\text{H} \dots \text{Br}}$ при образовании комплексов этиловым (1) и трихлорэтиловым (2) спиртами:

$\Delta q = q_{17} - q_R$, где q_{17} — значение заряда на атоме, $R_{\text{H} \dots \text{Br}} = 17$ а.е., q_R — значение заряда на атоме при различных расстояниях $R_{\text{H} \dots \text{Br}}$. Прерывистыми линиями показаны потенциальные кривые (см. рис. 5.8)

естественно, более быстро в случае полярно замещенного спирта, хотя это различие и не столь велико, как можно было бы ожидать, учитывая разность электростатических потенциалов. Близость кривых переноса заряда для ионов в случае различных спиртов показывает, что эффект переноса имеет локальный характер и в основном определяется ближайшим окружением. Из приведенных кривых видно, что уже на больших расстояниях наблюдается значительное изменение заряда на атоме Н, что связано с поляризующим действием приближающегося иона. Заряды на атомах О и С меняются значительно меньше, чем на атомах Н, причем у кислорода это изменение меньше, чем у атома углерода. Все это также указывает на локальность эффектов, связанных с переносом заряда и перераспределением электронной плотности при образовании связи. Результат этот вполне коррелирует с фактом отмеченной выше устойчивости распределения электронной плотности на некоторой связи при появлении удаленного полярного заместителя.

Анализ кривых межмолекулярного взаимодействия для молекулярных пар показывает, что электростатическая часть здесь играет значительное меньшую роль, и характер связи и форм потенциальных кривых определяются в основном эффектами, связанными с перераспределением электронной плотности.

Таким образом, удастся выяснить целый ряд особенностей механизма образования ион-молекулярных и межмолекулярных связей в изучаемых системах. На стадии сближения партнеров до 7 а.е. решающую роль играют электростатические эффекты: молекулярные поля, дипольные моменты, заряды сближающихся частиц. Образование же собственно межчастичной связи определяется степенью переноса заряда от донора электронов к акцептору и главным образом зависит от локального окружения реакционного центра. Поскольку, однако, образующаяся связь имеет явно ионный характер, влияние электростатического поля оказывается существенным и на расстояниях равновесной длины. При увеличении электростатического потенциала связь становится прочнее и короче. Появление в молекулах полярных заместителей приводит к изменению полного молекулярного поля и существенно сказывается на характере сближения партнеров, характер образования межчастичной связи при этом меняется мало.

Рассмотрим процесс переноса заряда и взаимной поляризации на молекулах доноре и акцепторе электронов в комплексах этилового и трихлорэтилового спиртов с молекулой ацетонитрила. На рис. 5.14 показан характер изменения зарядов на атомах молекул спирта и ацетонитрила. Из рис. 5.14, а видно, что изменение зарядов на атомах С и О группы СОН

спиртов под действием приближающейся молекулы CH_3CN мало зависит от того, с замещенным или незамещенным спиртом имеем дело, хотя глубина потенциальной ямы (потенциальные кривые также приведены на рисунках) для этих двух случаев существенно различна. Наблюдаемое изменение заряда на атомах Н группы ОН спиртов уже на больших расстояниях между партнерами вызвано его поляризацией. Заметно поляризуются атомы С и О группы СОН спиртов. Резкое возрастание заряда на атоме кислорода молекулы спирта наблюдается при появлении обменных эффектов (см. рис. 5.14, а). Взаимное влияние взаимодействующих молекул быстро затухает с увеличением расстояния от рассматриваемого атома до реакционного центра (атомы углерода спиртов на рис. 5.14, а и атомы углерода и водорода группы СН в молекуле ацетонитрила на рис. 5.14, б).

Весьма интересно поведение заряда на атоме N ацетонитрила. В обоих комплексах четко видно поляризующее влияние молекул спиртов: это влияние заметно больше, как и следовало ожидать, в комплексе ацетонитрила с трихлорзамещенным этиловым спиртом по сравнению с незамещенным. Заряд сначала возрастает на атоме N, что связано с поляризацией молекулы CH_3CN , а затем, когда начинается электронный обмен и перенос заряда от донора электронов при образовании Н-связи, падает. Перенос заряда начинается на расстоянии, приблизительно соответствующем 1/3 глубины потенциальной ямы, причем перенос заряда наблюдается примерно в одном и том же месте для обоих комплексов. Это можно интерпретировать как локальность обменного эффекта и относительно слабую зависимость его от электростатического поля, создаваемого молекулой акцептором электронов в области Н-связи.

Проведенное квантово-механическое исследование образования Н-комплексов гидроксилсодержащими соединениями свидетельствует о том, что электростатические параметры сближающихся частиц (заряды, дипольные моменты, электростатические поля) оказывают существенное влияние как на характер сближения, так и на механизм образования Н-связи.

Замена слабо полярной группировки CH_3 в ацетонитриле на сильно полярную CCl_3 приводит к существенному перераспределению зарядов на атомах во всей молекуле в целом. Заряд на атоме N, непосредственно участвующем в образовании Н-связи, изменяется при этом примерно в 1,5 раза. Подобное перераспределение заряда приводит к тому, что молекула трихлорацетонитрила создает в области водорода группы ОН поле, приблизительно втрое меньшее по сравнению с ацетонитрилом. В связи с

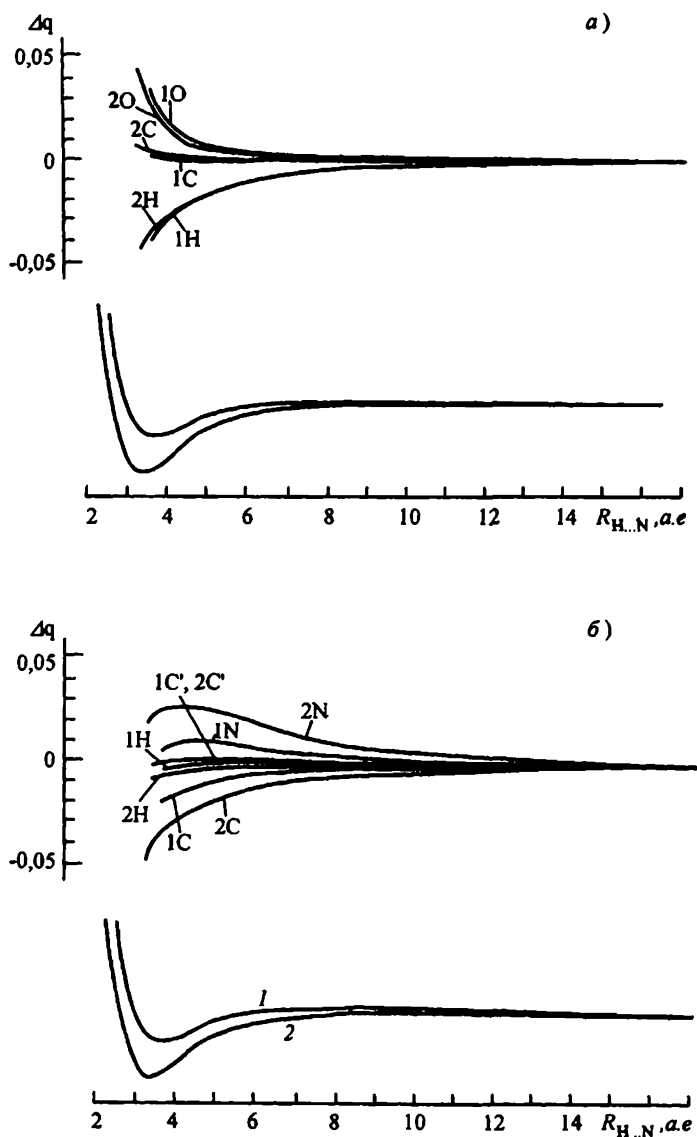


Рис. 5.14. Изменения зарядов на атомах

а – О,Н,С группы СОН спиртов; б – ацетонитрила CH_3CN в зависимости от расстояния $R_{H...N}$ при образовании Н-комплексов этиловым (1) и трихлорэтиловым (2) спиртами:

$\Delta q = q_{17} - q_R$, где q_{17} и q_R имеют те же значения, что и на рис. 5.13

этим возмущающее воздействие трихлорацетонитрила оказывается более слабым по сравнению с ацетонитрилом.

Обратим внимание на корреляционные зависимости между электростатическим потенциалом, создаваемым донором или акцептором электронов, и параметрами, характеризующими потенциальные кривые Н-связи. На рис. 5.15–5.16 приведены полученные корреляционные зависимости. Из рисунков видно, что имеет место корреляция между электростатическим потенциалом донора или акцептора электронов и глубиной потенциальных кривых сближения взаимодействующих партнеров (рис. 5.15) и растяжения О-Н связи спиртов (рис. 5.16). На рис. 5.15 видно, что имеет место существенно различные зависимости для ион-молекулярных и межмолекулярных комплексов спиртов. Глубина потенциальной ямы сближения, а следовательно, и прочность образующейся связи зависит не только от величины потенциала, создаваемого спиртом, но и от того, с молекулой или ионом образуется комплекс. Увеличение числа полярных заместителей в радикале спирта приводит к заметному возрастанию потенциала в области Н-связи, что легко коррелирует с глубиной потенциальных ям и прочностью образующихся Н-связей. Незначительное различие в потенциалах, создаваемых незамещенными спиртами, приводит к незначительному различию в прочности Н-связи для обоих типов комплексов.

Из зависимости между электростатическим потенциалом, создаваемым донором электронов в месте расположения атомов водорода группы ОН спиртов, и глубиной потенциальной кривой растяжения связи О-Н видно, что наибольшее возмущение на О-Н связь оказывают анионы (рис. 5.16, точки 1, 4, 6, 7, 8, 10, 11), наименьшее — трихлорацетонитрил (см. рис. 5.16, точка 3), меньшее, но близкое к нему — ацетонитрил (см. рис. 5.16, точки 2, 9, 5). Из рис. 5.15 и 5.16 видно, что чем сильнее поле, создаваемое донором электронов и акцептором электронов в области Н-

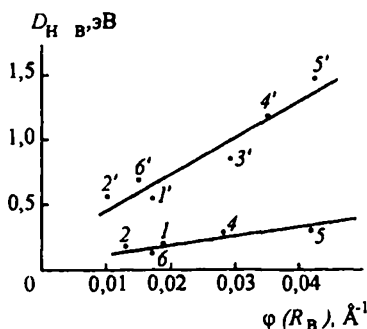


Рис. 5.15. Зависимость между электростатическим потенциалом $U(R_B)$, создаваемым акцептором электронов в точке В ($B = Cl^-, N$), соответствующей равновесному расстоянию $R_{H...B}$, и глубиной потенциальной кривой сближения $D_{H...B}$ взаимодействующих партнеров при образовании Н-комплексов типа $R_1A-H...BR_2$:

цифры, помеченные штрихами, относятся к комплексам спиртов с анионами Cl^- , без штрихов — с молекулой ацетонитрила: 1, 1' — CH_3OH ; 2, 2' — C_2H_5OH ; 3, 3' — CCl_3CH_2OH ; 4, 4' — CCl_2HCH_2OH ; 5, 5' — CCl_3CH_2OH ; 6, 6' — $(CH_3)_2CHOH$

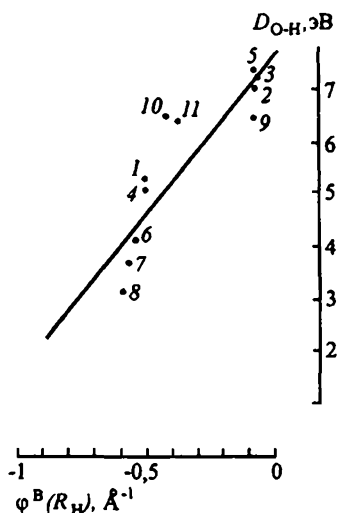


Рис 5.16 Зависимость между электростатическим потенциалом $\phi(R_B)$, создаваемым донором электронов в расположении атома Н группы ОН спиртов, и глубиной потенциальной кривой сближения D_{O-H} и растяжения О-Н связи спиртов

1 – $\text{CH}_3\text{OH} \text{ Cl}^-$,
 2 – $\text{CH}_3\text{OH} \text{ NCCCH}_3$, 2 – $\text{CH}_3\text{OH} \text{ NCCCCl}_3$,
 4 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ Cl}^-$, 5 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ NCCCH}_3$,
 6 – $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ NCCCH}_3$, 7 – $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ Cl}^-$,
 8 – $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ Cl}^-$, 9 – $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ NCCCH}_3$,
 10 – $\text{CH}_3\text{OH} \text{ Br}^-$, 11 – $\text{CH}_3\text{OH} \text{ I}^-$

связи, тем прочнее оказывается образующаяся связь и тем более сильное возмущение испытывает О-Н-связь гидроксильной группы спирта.

Сказанному, однако, не следует придавать смысл утверждения о том, что природа Н-связи исчерпывается электростатическим взаимодействием. Образование собственно водородной связи начинается лишь с момента срыва заряда с донора электронов и переноса на акцептор. Локальность эффекта переноса заряда при образовании Н-комплекса отчетливо видна на кривых, передающих динамику изменения заряда на атомах взаимодействующих пар. Как уже отмечалось, независимо от того, замещенный или незамещенный спирт, перенос заряда начинается в одном и том же месте, приблизительно на 1/3 глубины потенциальной ямы. Если бы перенос заряда не имел места при комплексообразовании, то потенциальная кривая сближения взаимодействующих частиц не имела бы минимума и ни о каком образовании связи не могло бы быть и речи. Электростатическое взаимодействие сближающихся частиц, как взаимодействие двух любых зарядовых систем, представляет собой этап, неизбежно предшествующий образованию Н-связи. Индивидуальные особенности взаимодействующих партнеров накладывает отпечаток на характер сближения и прочность образующейся связи.

§ 5.4. Электронное строение молекул реагентов дифениламинового ряда

В качестве дополнительной иллюстрации обсуждаемых положений приведем результаты изучения электронного строения молекул соединений ряда дифениламинов (ДФА) с различными вариантами электронно-донорного и электронно-акцепторного замещения в фенильных кольцах.

Расчет распределения электронной плотности в молекуле ДФА показал, что максимумы электронной плотности сосредоточены вблизи атомов водорода, атома азота и вдоль связей между атомами углерода ароматических колец, причем распределение электронной плотности на всех связях С-С одинаково. В центре колец располагается широкая область электронной плотности с $\rho = 0,10-0,15 \text{ а.е.}^{-3}$. На расстоянии 0,03-0,04 нм под плоскостью кольца имеет место максимальная концентрация π -электронной плотности; σ -электронная плотность на таком удалении от указанной плотности не отмечается; в частности, исчезают пики ρ на атомах водорода (рис. 5.17). Для молекулы ДФА характерно быстрое спадание электронной плотности с внешних сторон и более медленное — внутри колец, что уже отмечалось для бензола и объясняет существование сил, действующих на ядра кольцевых атомов углерода и направленных к центрам ароматических колец. Электронное облако атома азота имеет форму, вытянутую по оси С-Н к атому углерода кольца. В сечении, перпендикулярном к плоскости ароматического кольца и проходящем через связь С-Н над и под атомом азота, прослеживается положение неподеленной электронной пары (НЭП) (рис. 5.18), гантелеобразная форма которой подтверждает sp^2 -гибридизацию атома азота в молекулах соединений ДФА ряда. Максимум электронной плотности π -орбитали атома азота сосредоточен на расстоянии 0,02-0,04 нм от ядра.

При введении заместителя в молекулу ДФА максимумы электронной плотности локализуются на атомах замещающей группы (рис. 5.19–5.22). Например, максимум электронной плотности для карбоксильной группы составляет $1,33 \text{ а.е.}^{-3}$. Анализ полученных расчетных данных позволяет констатировать, что изменение электронной плотности при введении заместителей различной природы наблюдается лишь в области их непосредственного окружения, и эффект заместителя передается не более чем на 3-4 соседние с ним химические связи. Этот вывод справедлив для всех

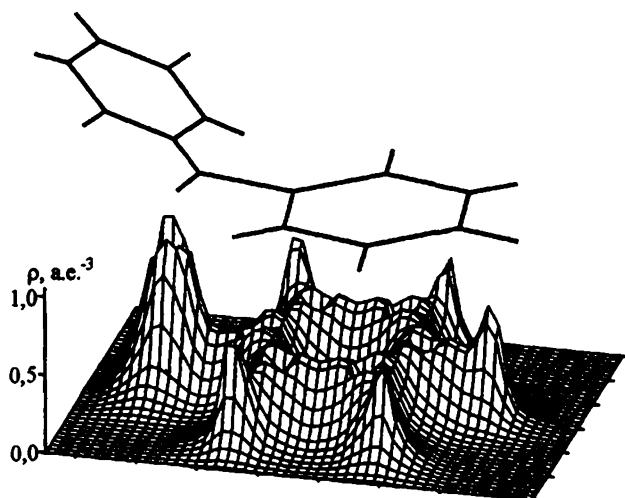


Рис. 5.17. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности для молекулы дифениламина (ДФА) в плоскости, содержащей мостиковый атом азота и ароматическое кольцо

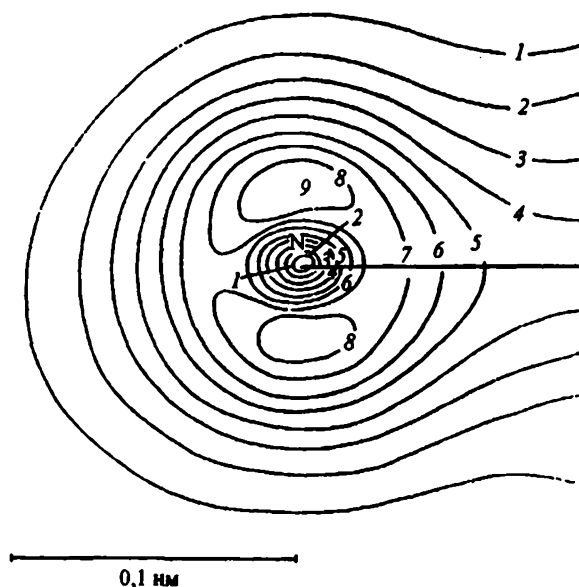


Рис. 5.18. Контурная карта распределения электронной плотности в сечении, перпендикулярном ароматическому кольцу и проходящем через связь C-N для молекулы ДФА: цифрами обозначены следующие значения ρ , а.е.⁻³: 1 — 0,103; 2 — 0,194; 3 — 0,285; 4 — 0,376; 5 — 0,467; 6 — 0,557; 7 — 0,648; 8 — 0,739; 9 — 0,830

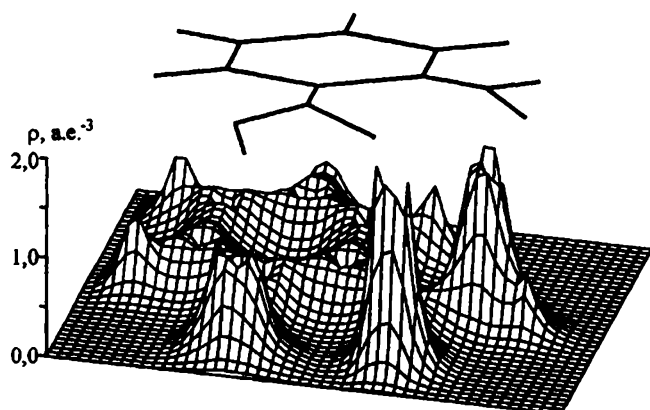


Рис. 5.19. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности для молекулы 2-карбоксидафениламина в плоскости, содержащей мостиковый атом азота, ароматическое кольцо и карбоксильную группу

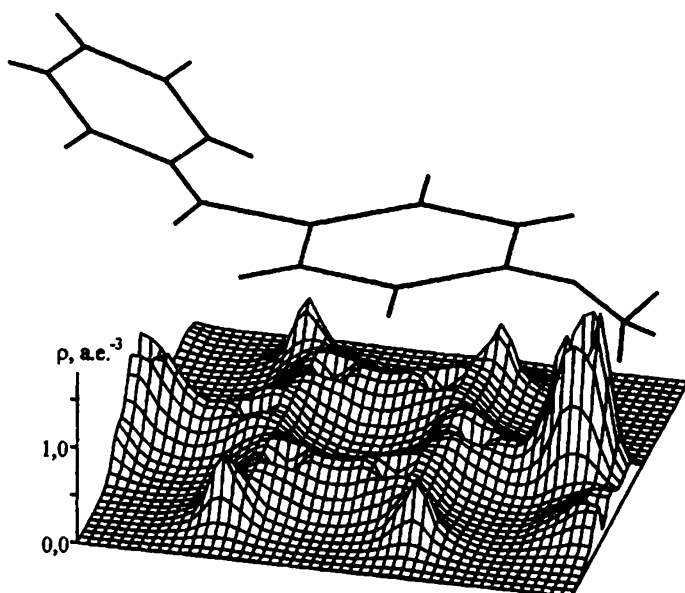


Рис. 5.20. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности для молекулы 4-метоксидафениламина в плоскости, содержащей атом азота, ароматическое кольцо и группу OCH_3

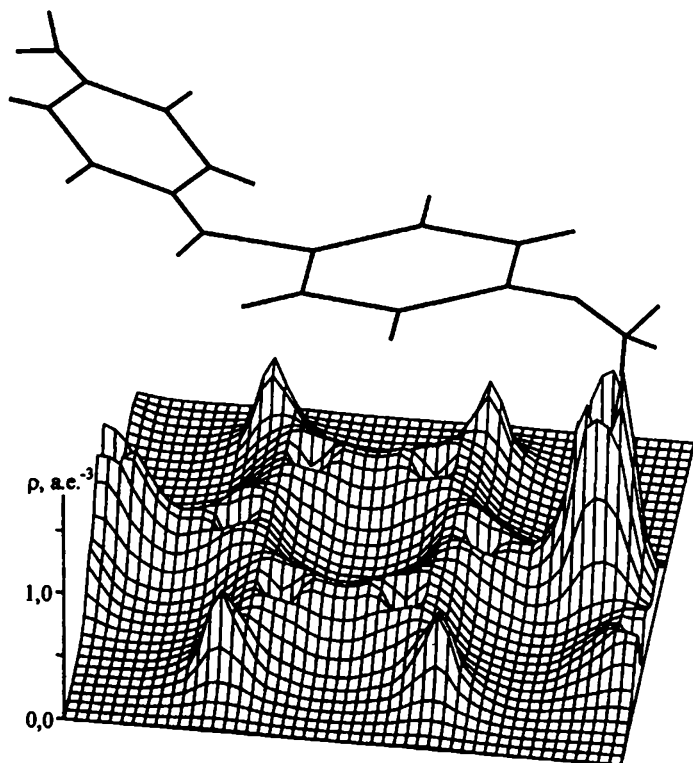


Рис.5.21. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности для молекулы 4-амино-4-метоксидифениламина в плоскости, содержащей мостиковый атом азота, ароматическое кольцо и метокси-группу

рассмотренных диариламинов и замещающих групп в ароматическом кольце различной природы.

Сильных дальних влияний заместителей по химическим связям не наблюдается, что особенно наглядно иллюстрируют разностные карты электронной плотности ($\rho_{\text{Ar}_2-\text{N}-\text{X}}$) (рис. 5.23-5.27). Таким образом, сделанный вывод об отсутствии сильных дальних влияний заместителей по цепи химических связей в молекулах обладает высокой степенью общности и может быть распространен практически на любой ряд органических соединений.

Здесь необходимо обратить внимание на другую важнейшую сторону обсуждаемого вопроса. То обстоятельство, что даже достаточно сильная перестройка электронной оболочки в одной части молекулы не отражает-

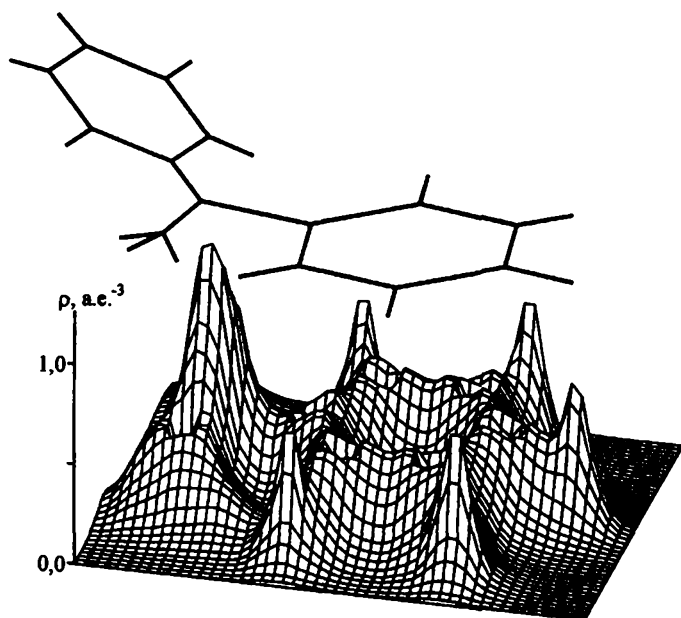
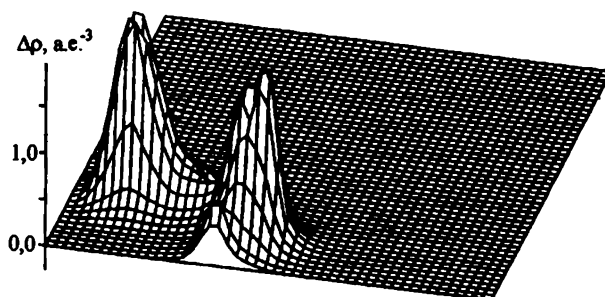
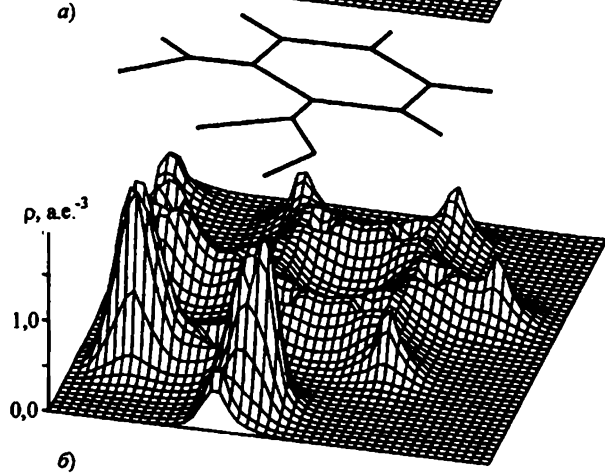
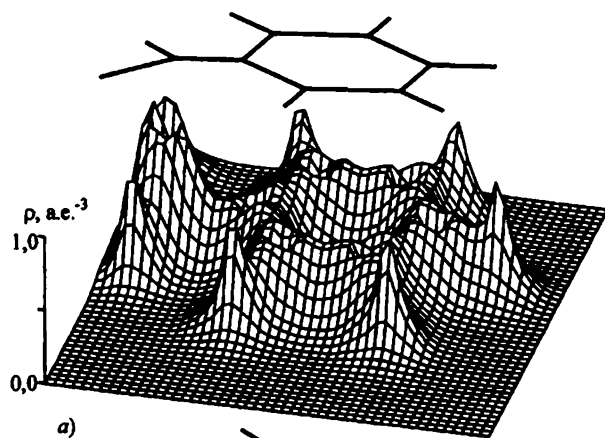


Рис. 5.22. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности для молекулы N-метилдифениламина в плоскости, содержащей мостиковый атом азота, ароматическое кольцо и заместитель

ся существенно в других областях ее, не очень удаленных от заместителя, что и интерпретируется как отсутствие заметных в грубых экспериментах внутримолекулярных влияний, делает возможным сам факт наличия химических реакций в сложных соединениях. В самом деле, в большинстве случаев такие реакции сопровождаются принципиальными изменениями в реакционном центре: меняется расположение атомов, рвутся одни связи и образуются другие и т.д. Если бы такие преобразования затрагивали бы всю или большую часть электронной оболочки молекулы, то это потребовало бы несравненно больших энергетических затрат, что и наблюдается в действительности.

Сравнение расчетных данных позволило констатировать также, что влияние замещающих групп затрагивает лишь фенильное кольцо, в которое они введены. Второе кольцо практически не затрагивается, что подтверждает вывод об отсутствии передачи эффектов через мостиковый атом азота. Аналогичный вывод сделан и при конформационном анализе молекул реагентов ДФА ряда.

Оценка влияния замещающих групп на электронное строение молекулы ДФА имеет определенное практическое значение, поскольку реакци-



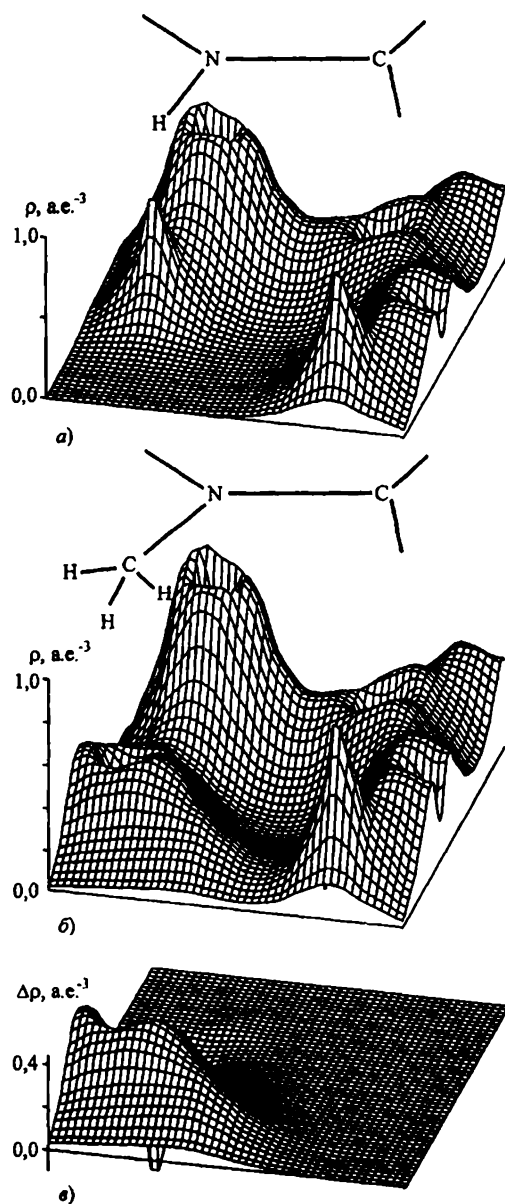


Рис. 5.24. Рельефная карта распределения валентной электронной плотности в молекуле N-метилдифениламина (а) и перераспределение ее при введении метильной группы в молекулу ДФА (б), разностная карта (в): сечение в плоскости фенильного кольца, расположенного справа от мостикового атома азота. Показан реакционный центр молекулы

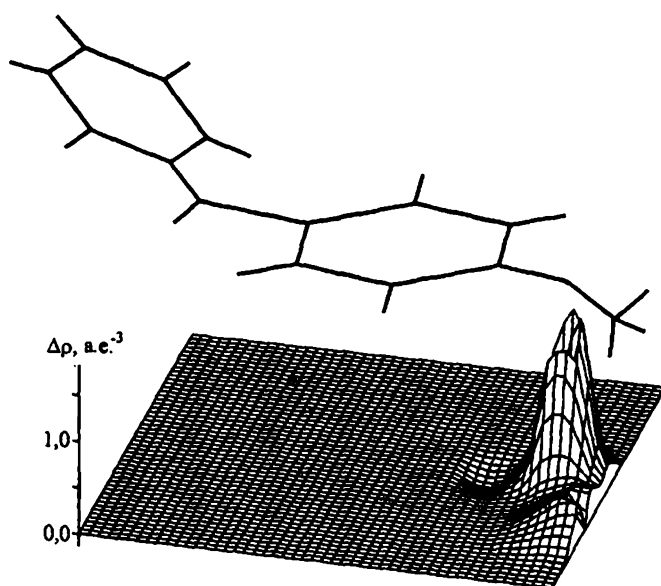


Рис. 5.25. Разностная карта распределения валентной электронной плотности: 4-метоксифениламин минус ДФА

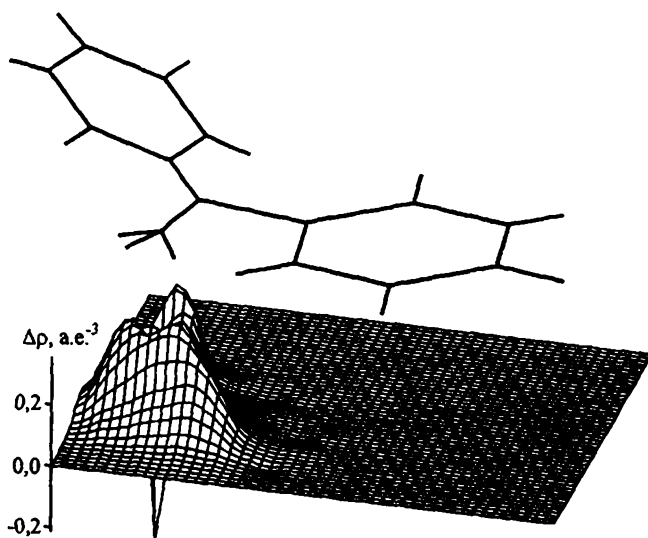
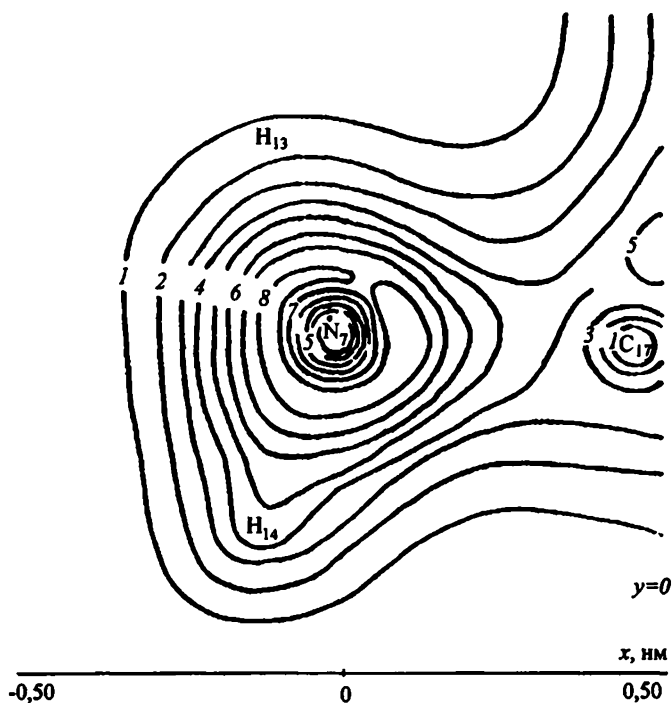


Рис. 5.26. Разностная карта распределения валентной электронной плотности: N-метилдифениламин минус ДФА



Контурная карта распределения электронной плотности в молекуле протониро-
ДФА:

плоскости, перпендикулярной ароматическому кольцу и проходящей через
N₇

обозначены следующие значения плотности (а.е.⁻³): 1 - -0,08; 2 - -0,16;
3 - -0,32; 4 - -0,40; 5 - -0,48; 6 - -0,48; 7 - -0,56; 8 - -0,64

способность реагентов этого ряда в реакциях окисления существен-
сит от природы, а в ряде случаев и положения заместителей в мо-
Особенный интерес представляет влияние заместителей на элект-
строение реакционного центра — атома азота вторичной амино-
Характер изменения электронной плотности в области существо-
неподеленной пары электронов (НЭП) атома азота может быть ис-
зан для предварительной теоретической оценки реакционной спо-
ги реагентов ДФА ряда в аналитических реакциях.

чет показывает, что наличие заместителей в молекуле ДФА незна-
но влияет на значение ρ в максимуме в пределах 0,824-0,831 а.е.⁻³.

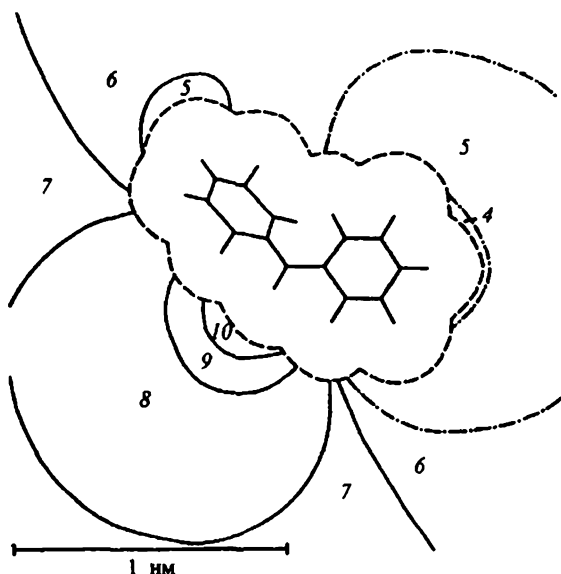


Рис. 5.28. Молекулярный электростатический потенциал (МЭСП) ДФА: сечение в плоскости ароматического кольца;

цифрами обозначены зоны МЭСП ($\text{\AA}^{-1}$): 1 – $(-0,050 - -0,100)$; 2 – $(-0,025 - -0,050)$; 3 – $(-0,010 - -0,025)$; 4 – $(-0,005 - -0,010)$; 5 – $(0,00 - -0,005)$; 6 – $(0,00 - -0,001)$; 7 – $(0,00 - 0,001)$; 8 – $(0,001 - 0,005)$; 9 – $(0,005 - 0,010)$; 10 – $(0,010 - 0,025)$; 11 – $(0,025 - 0,050)$; 12 – $(0,050 - 0,100)$

Вместе с тем, можно констатировать, что при введении электронно-акцепторных заместителей в области НЭП наблюдается «провал».

Наличие в молекуле ДФА электронно-донорных замещающих групп (в кольце и особенно в N-положении) проявляется в некотором увеличении электронной плотности в области НЭП. В целом, введение заместителей в молекулу ДФА в большей степени влияет на перераспределение π -электронной плотности (изменения составляют 3-5%) по сравнению с σ -электронной плотностью (0,5-1%), что вполне соответствует общему положению в большей подвижности π -электронов.

Результаты расчета распределения электронной плотности для сопряженных кислот соответствующих аминов показали, что более существенное влияние, чем введение замещающих групп, оказывает протонирование молекул ДФА и его производных в кислых средах. Значительно изменяется электронное облако мостиковой амино-группы. При протонировании расширяется область высоких значений электронной плотности на расстоянии 0,02-0,04 нм от атома азота. Обращает на себя внимание наличие сравнительно небольших по абсолютной величине положительных

формальных зарядов на атомах азота протонированных молекул ДФА и его производных. Отмеченный факт свидетельствует о делокализации положительного заряда по π -системам ароматических колец, которая, вероятно, делает возможным подход электрофильного реагента к реакционному центру амина в ходе реакции окисления в кислой среде.

Выше уже отмечалось, что в ходе химической реакции существенный вклад в энергию взаимодействия реагирующих молекул, находящихся на расстояниях, превышающих длины химических связей, вносят электростатические взаимодействия.

Естественно предположить, что реакционная способность реагентов ряда ДФА в реакциях окисления и протонизации в значительной степени может определяться МЭСП их молекул, т.е. эффектом поля.

Были проведены расчеты МЭСП ДФА (I) и его 2-(II), 3-(III), 4-(IV)-карбокси, 2-(V), 3-(VI), 4-(VII)-нитро, 2-(VIII), 3-(IX), 4-(X)-метокси, 4-амино-4'-метокси-(XI), N-метил-(XII), 2,2'-дикарбокси-(XIII), 4,4'-дикарбокси-(XIV), 2-карбокси-2-нитро- (XV), 2-карбокси-4'-метокси-(XVI) производных, а также протонированных форм аминов (I-XII) и анионов кислот (II-IV) и также продукта окисления (XI). Для сокращения записи в дальнейшем в тексте пользуемся вместо названия соединения римской цифрой, проставленной в скобках.

Некоторые карты распределения МЭСП изученных молекул реагентов дифениламинового ряда в плоскости замещенного ароматического кольца иллюстрирующие изменения МЭСП при замещении приведены на рис. 5.29-5.34.

Анализ полученных расчетных данных показал, что для молекулы ДФА (I) характерно наличие области положительных значений МЭСП со стороны атома водорода мостиковой группы (до $0,05 \text{ \AA}^{-1}$), значение которой уменьшается с расстоянием. Введение замещающих групп $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$ приводит к возникновению отрицательных областей МЭСП со стороны заместителя. Для *n*-нитро- и *n*-карбоксизамещенных ДФА (IV, VII) эта область занимает примерно одну треть части поля, создаваемого всей молекулой. Заместитель в орто-положении резко уменьшает область положительных значений МЭСП со стороны мостикового атома водорода в молекуле (VIII) по сравнению с (I). Для молекул (II, V, XVI, XIII, XV) эта область отсутствует, как и в молекуле 3-карбокси-ДФА (III).

Особый практический интерес представляет распределение МЭСП для реагентов ДФА ряда со стороны неподеленной электронной пары атома азота — реакционного центра, которая подвергается атаке при действии электрофильных реагентов (в частности, ионов гидроксония, окис-

лителей). Сравнение распределений МЭСП именно в этой части молекулы позволяет предсказать направления изменения реакционной способности реагентов ДФА ряда в реакциях окисления. Для молекулы ДФА (I) со стороны НЭП характерно наличие отрицательной области МЭСП (от -0,001 до -0,005 Å⁻¹). Введение заместителей электроннодонорной природы (например, -OCH₃) сказывается в некотором увеличении отрицательных значений МЭСП по сравнению с (I). Замещение непосредственно в N-положении (реакционном центре) характеризуется следующим изменением распределения МЭСП: поле со стороны НЭП атома азота имеет отрицательные значения электростатического потенциала (до -0,01 Å⁻¹), превышающие таковые для (I) и (VIII-X).

Наличие в молекулах электронно-акцепторных групп (-COOH, -NO₂) приводит к обратной картине в распределении МЭСП со стороны НЭП по сравнению с реагентами, имеющими электронно-донорные заместители: появляется положительная область потенциала (до 0,01 Å⁻¹).

Распределение МЭСП хорошо коррелирует с изменениями электронной плотности, рассчитанными квантово-химическими методами для молекул нитро- и карбоксизамещенных ДФА. Наличие области положительных значений МЭСП со стороны НЭП этих молекул и обширной области отрицательных потенциалов со стороны заместителей позволяет сделать вывод о характерном для таких молекул переносе заряда с несвязывающей орбитали атома азота на низшую вакантную орбиталь акцепторного заместителя.

Характер распределения МЭСП со стороны неподеленной электронной пары атома азота в молекулах редокс-реагентов ДФА ряда и изменение его под действием разнотипных замещающих групп могут быть использованы для предварительной оценки реакционной способности этого ряда органических реагентов в аналитических реакциях. Результаты расчета позволяют предположить, что с электростатической точки зрения подход реагента-окислителя наиболее благоприятен к молекулам реагентов, имеющих электронодонорные заместители в кольце и особенно в N-положении, т.е. реакционная способность таких реагентов в электрофильных реакциях должна быть выше, чем у соединений, имеющих электронно-акцепторные группы.

Исследование МЭСП со стороны центра электрофильной атаки НЭП дает основание считать, что подход реагирующей частицы (например, иона гидроксония, окислителя) облегчается в следующем ряду рассчитанных реагентов ряда ДФА: VI < V < XIV < XV < XVI < XIII < VII < II < IV < III < I < VII ≈ XI ≈ X < XII. Ряд усиления способности изученных

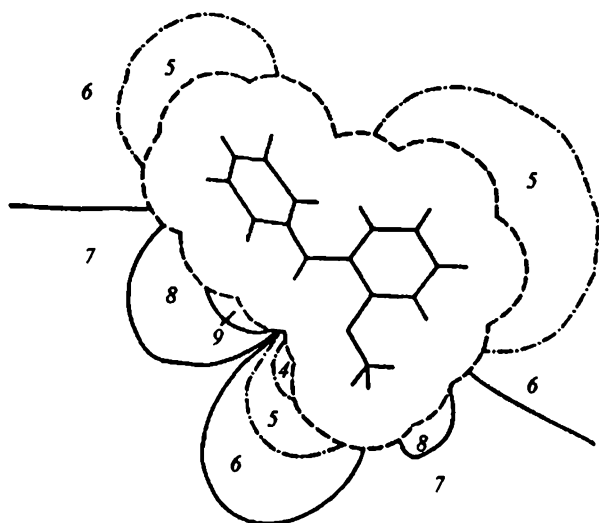


Рис. 5.29. МЭСП 2-метоксифениламина; обозначения те же, что и на рис.5.28

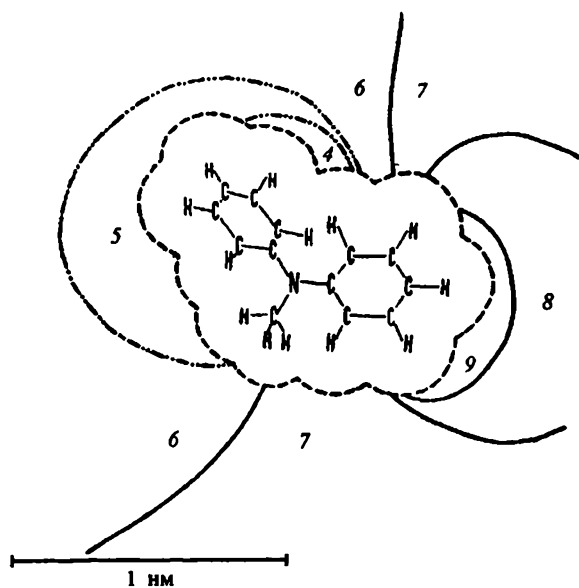


Рис. 5.30. МЭСП N-метилдифениламина; обозначения те же, что и на рис.5.28

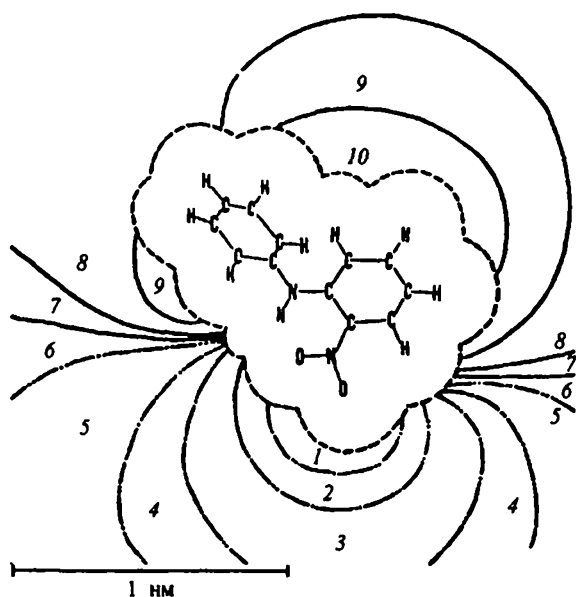


Рис. 5.31. МЭСП 2-нитродифениламина; обозначения те же, что и на рис.5.28

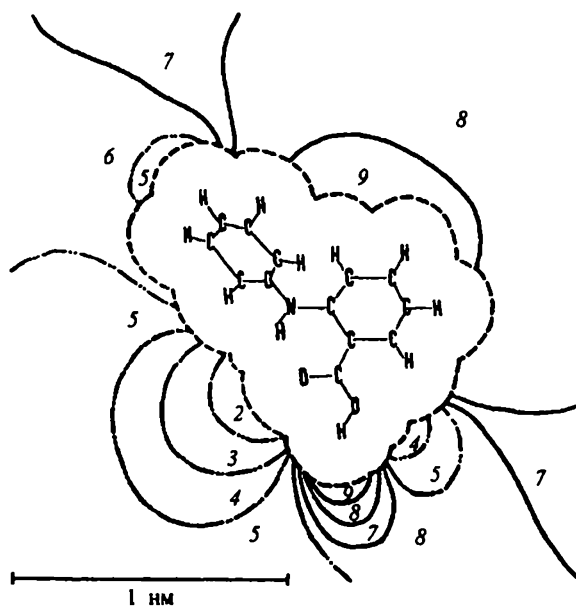


Рис. 5.32. МЭСП 2-карбоксидифениламина; обозначения те же, что и на рис.5.28

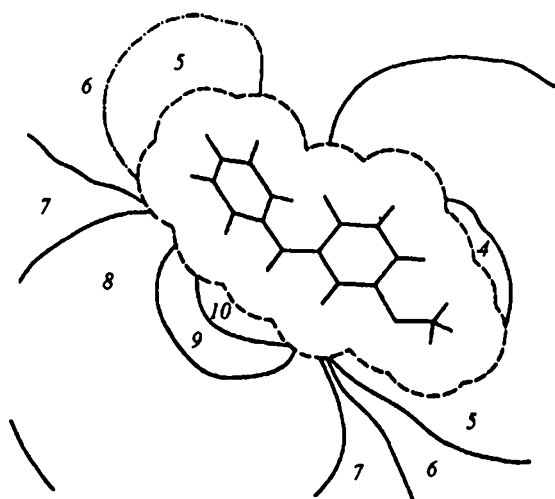


Рис. 5.33. МЭСП 4-метоксианилина; обозначения те же, что и на рис.5.28

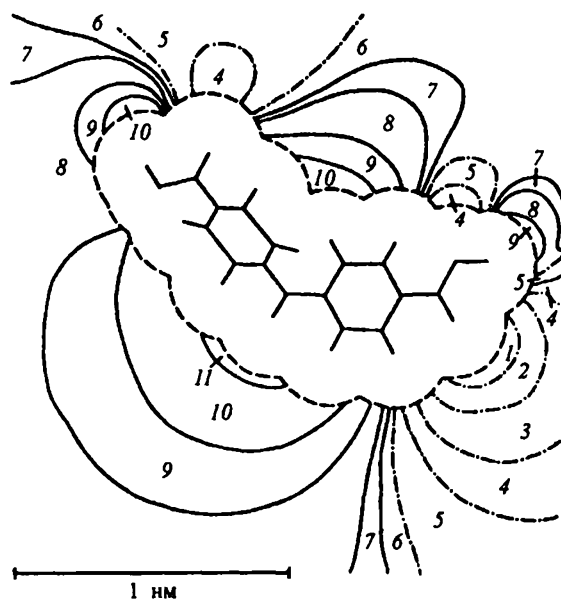


Рис. 5.34. МЭСП 4,4'-дикарбоксианилина; обозначения те же, что и на рис.5.28

реагентов к протонизации атома азота аминогруппы имеет вид: $XV < XII < V < VII < VI < II < IV < XVI < I < VII < X < XII$. Аналогично изменяются и окислительно-восстановительные потенциалы аминов в кислых средах: $XV = XII > VII > IV = III > XVI = V > VI > I > VIII = X$.

Экспериментальные данные незначительно отличаются от ряда, полученного на основании расчета МЭСП. Имеющиеся расхождения могут быть связаны с проявлением стерических эффектов в случае орто-замещенных ДФА. Возрастание числа конформеров при введении заместителей в молекулу ДФА и наличие свободного вращения ароматических колец вокруг связей C-N в молекулах реагентов ДФА ряда могут привести к некоторому изменению распределения МЭСП по сравнению с рассчитанным для одной конформации. Тем не менее, проведенный расчет позволяет четко выявить тенденции изменения МЭСП при введении в ароматические кольца молекулы ДФА замещающих групп различной природы и констатировать решающее влияние эффекта поля на реакционную способность органических реагентов дифениламинового ряда. Расчет распределения МЭСП оказывается полезным при полуколичественном объяснении экспериментальных данных, характеризующих процесс окисления изучаемых аминов и имеет большую прогностическую ценность в определении аналитических свойств этой группы фотометрических реагентов.

В заключение остановимся на одном связанном с понятием делокализации и укрепившемся во многих руководствах по химии мнении, которое приводит к принципиальным ошибкам.

Речь идет о представлении системы сопряженных связей как такой, вдоль по которой электроны могут двигаться совершенно свободно подобно движению по металлической проволоке. Отсюда делается заключение, что полярный заместитель, помещенный на одном конце цепи сопряженных связей, может вызвать сильное возмущение на ее другом конце. Этому способствует еще и то, что для описания свойств сопряженной системы часто используется упомянутая в гл. 1 металлическая модель.

Чтобы понять в чем ошибочность такого мнения, укажем, что возмущение той или иной волновой функции внешним воздействием пропорционально разности между данным уровнем энергии и ближайшим. Вот этот момент очень важен. Он показывает, что для того, чтобы значительно изменить волновые функции системы, т.е. распределение электронов вдоль, например, цепи сопряженных связей, необходимо, чтобы отвечающие этой системе уровни энергии были расположены очень близко друг к другу. Чтобы система была проводящей, требуется энергетическая зона, т.е. система бесконечно близко расположенных друг к другу уровней. Для

появления такой зоны нужна не просто система делокализованных связей, а очень длинная цепь (порядка сотен ангстрем). Ни в одной сопряженной системе в реальных молекулах ничего подобного не наблюдается. Для коротких же цепей получается система дискретных уровней, разделенных достаточно большими энергетическими интервалами. Поэтому никаких эффектов типа металлической проводимости в молекулах даже с достаточно развитой системой сопряженных связей появиться не может. Подтверждением этому и является комплекс исследований о влиянии полярных заместителей на реакционную способность соединений, рассмотренный в настоящей главе.

Глава 6

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 6.1. Вводные математические сведения

Понятие матрицы. Система $m \cdot n$ элементов a_{ik} ($i=1,2,3,\dots,m; k=1,2,3,\dots,n$) (чисел или иных величин, над которыми можно производить алгебраические и другие операции), расположенных рядами в виде прямоугольной схемы с m строками (горизонтальными рядами) и n столбцами (вертикальными рядами), называется *матрицей*. Сокращенно будем обозначать матрицы просто одной большой буквой, например A :

$$A = [a_{ik}].$$

В подробной записи

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}.$$

Первый индекс элемента a_{ik} обозначает номер строки, а второй — номер столбца. Если $m=n$, то матрица называется *квадратной*, а число n — *порядком матрицы*. Матрица, содержащая только один столбец, называется *матрицей-столбцом*, а матрица, содержащая только одну строку, — *матрицей-строкой*. Эти матрицы будем обозначать соответственно $\|a_i\| = \|a\|$ и $\|\tilde{a}_k\| = \|\tilde{a}\|$.

Элементы матриц могут иметь разную природу. В дальнейшем будем рассматривать матрицы, элементами которых являются вещественные числа или векторы. В этом случае элементы матриц будем обозначать строчными буквами (a_{ik} или a_{ik}).

В частности, элементами матриц могут быть также матрицы. Такие матрицы называются *блочными*. Прямоугольные блоки блочных матриц

будем обозначать прописными буквами (A_{ik}). В соответствии с этим обозначим i столбец матрицы A как: $A_i = \|a\|^{(i)}$. Символ $\tilde{A}_j$ будет обозначать j -ю строку матрицы A : $\tilde{A}_j = \|\tilde{a}\|^{(j)}$.

В квадратной матрице элементы с одинаковыми индексами строк и столбцов называются *диагональными*, а линия, проведенная через эти элементы, — *главной диагональю матрицы*. Сумма всех диагональных элементов матрицы называется ее *следом* или *штуром* и обозначается $\text{Sp } A$. Если все элементы в матрице, кроме диагональных, равны нулю, то такие матрицы называются *диагональными*, или *блочно-диагональными*. Если диагональные элементы, в свою очередь, являются матрицами, то матрицы называются *квазидиагональными*. Если в квадратной матрице элементы, симметричные относительно главной диагонали, равны, т.е. $a_{ij} = a_{ji}$, то матрица называется *симметричной*. Если в квадратной матрице элементы, лежащие выше или ниже главной диагонали, равны нулю, то матрица называется *треугольной*. Диагональная матрица, элементы которой равны единице, обозначается I и называется *единичной*. В матричной алгебре она играет роль единицы: $I = [\delta_{ik}]$, где δ_{ik} — символ Кронекера

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{если } i=k, \\ 0, & \text{если } i \neq k. \end{cases}$$

Операции с матрицами. Две матрицы с одним и тем же числом строк и столбцов называются матрицами одинаковых размеров. Две матрицы одинаковых размеров считаются равными, если равны между собой все их элементы с одинаковыми индексами. Таким образом, одно равенство, содержащее матрицы, равносильно $m \cdot n$ равенствам, связывающим их элементы.

Сумма и разность. Суммой или разностью двух матриц A и B одинаковых размеров называется матрица C , элементами которой служат суммы или разности соответствующих элементов A и B , т.е. $C=A+B$, если $c_{ik}=a_{ik}+b_{ik}$. В отношении действий сложения и вычитания матриц справедливы *переместительный* и *сочетательный* законы:

$$A+B=B+A \text{ и } (A+B)+C=A+(B+C).$$

Умножение на скаляр. Произведением матрицы A на скаляр α называется матрица, каждый элемент которой равен соответствующему элементу A , умноженному на α .

Умножение матриц. Произведением двух матриц A и B называется матрица $C=AB$, элементами которой являются суммы попарных произведений элементов i -й строки матрицы A и k -го столбца матрицы B , т.е.

$c_{ik} = \sum_n a_{in} b_{nk}$. Для перемножения двух матриц необходимо, чтобы число столбцов левой матрицы равнялось числу строк правой.

Результирующая матрица имеет число строк, равное числу строк левой матрицы, и число столбцов, равное числу столбцов правой матрицы, т.е.

$$\begin{matrix} n & p & p \\ m[A] \times n[B] = m[C]. \end{matrix}$$

В общем случае $AB \neq BA$, поэтому в дальнейшем будем различать умножение матрицы A на матрицу B слева (AB) и справа (BA). Имеют место следующие соотношения:

$$A(B+C)=AB+AC,$$

$$A(BC)=(AB)C=ABC.$$

В частном случае умножения матрицы-строки на матрицу-столбец получается число, а при умножении матрицы-столбца на матрицу-строку — матрица. Матрица, все элементы которой равны нулю, называется *нулевой матрицей*. Имеют место равенства $A+0=A$, $0 \cdot A=A \cdot 0=0$. В противоположность тому, что справедливо для обычных чисел, произведение двух матриц может быть равно нулю, даже если ни одна из матриц не является нулевой. Например:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & 0 \\ a_{21} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Транспонирование матрицы. Операция преобразования матрицы, которая заключается в том, что ее столбцы заменяются строками и наоборот, называется транспонированием. Транспонированные матрицы будем обозначать $\tilde{A}$. В общем случае $\tilde{A} \neq A$, однако, если A — симметричная матрица, то $\tilde{A} = A$. Легко убедиться в том, что, если $C = AB$, то $\tilde{C} = \tilde{B}\tilde{A}$.

В случае блочных матриц очевидно, если

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}, \text{ то } \tilde{A} = \begin{bmatrix} \tilde{A}_{11} & \tilde{A}_{21} \\ \tilde{A}_{12} & \tilde{A}_{22} \end{bmatrix}.$$

Обратные матрицы. Определители. Каждой конечной квадратной матрице соответствует определитель, обозначаемый $\text{Det } A$. *Определителем* квадратной матрицы из n^2 элементов называется сумма $n!$ произведений типа $(-1)^k a_{1\alpha} a_{2\beta} \dots a_{n\omega}$, в которых $(\alpha, \beta, \dots, \omega)$ есть некоторая перестановка чисел $1, 2, 3, \dots, n$; при этом число k определяется числом инверсий («беспорядков») в каждой перестановке. Например, в последовательности $3, 1, 4, 2$, соответствующей произведению $a_{13} a_{21} a_{34} a_{42}$, имеется три инверсии: 3-1, 3-2 и 4-2.

Определитель равен нулю в следующих случаях:

а) все элементы одного столбца или строки соответствующей матрицы равны нулю;

б) все элементы столбца (строки) пропорциональны соответствующим элементам другого столбца (строки);

в) между строками или столбцами матрицы существует линейная зависимость, т.е. некоторый столбец может быть получен в результате сложения с определенными коэффициентами всех остальных столбцов.

Определитель произведения квадратных матриц равен произведению определителей этих матриц:

$$\text{Det } (AB) = \text{Det } (A) \text{ Det } (B).$$

Для всякой квадратной матрицы A , определитель которой не равен нулю, можно однозначно найти *обратную матрицу* A^{-1} , имеющую свойства $A^{-1}A = AA^{-1} = I$, $(A^{-1})^{-1} = A$.

Для произведений справедливо $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$. Кроме того, $(A^{-1})^{-1} = (A)^{-1}$.

Задача отыскания матрицы A^{-1} равносильна задаче отыскания решения системы линейных уравнений типа

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1,$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2,$$

.....

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n.$$

В матричной записи: $A\|x\| = \|b\|$, где A — матрица, составленная из коэффициентов a_{ik} . Решением этой системы будет, очевидно, являться $\|x\| = A^{-1}\|b\|$.

Дифференцирование и интегрирование матриц. Если элементы a_{ik} матрицы A являются функциями параметра t , то производной данной матрицы называется матрица, элементами которой служат производные от элементов исходной матрицы по данному параметру. Аналогично определяется интегрирование матриц.

Квадратичные формы. Приведение к каноническому виду. Квадратичной формой называется функция вида

$$\varphi = a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{22}x_2^2 + \dots = \sum_{i,k} a_{ik}x_ix_k,$$

где x_i — переменные величины (координаты) и a_{ik} — коэффициенты квадратичной формы φ . В матричной записи: $\varphi = \|\tilde{x}\|A\|x\|$, при этом матрица A всегда полагается симметричной.

Пусть переходим к новым переменным так, что

$$x_1 = b_{11}y_1 + b_{12}y_2 + \dots + b_{1m}y_m,$$

$$x_2 = b_{21}y_1 + b_{22}y_2 + \dots + b_{2m}y_m,$$

.....

$$x_n = b_{n1}y_1 + b_{n2}y_2 + \dots + b_{nm}y_m$$

(в общем случае $m \neq n$), или в матричном виде:

$$\|x\| = B\|y\|.$$

Такая замена переменных называется *линейным преобразованием координат*.

По правилу транспонирования матриц имеем $\|\tilde{x}\| = \|\tilde{y}\|\tilde{B}$. Заменяя строку $\|\tilde{x}\|$ и столбец $\|x\|$ в выражении $\varphi = \|\tilde{x}\|A\|x\|$ с помощью новых координат, получим:

$$\varphi = \|\tilde{y}\|\tilde{B}A B\|y\| = \|\tilde{y}\|A'\|y\|,$$

где $A' = \tilde{B}A B$ — преобразованная матрица квадратичной формы.

Квадратичная форма $\varphi = \tilde{x} \| A \| x$ с симметричной матрицей A с помощью линейного преобразования координат может быть приведена к

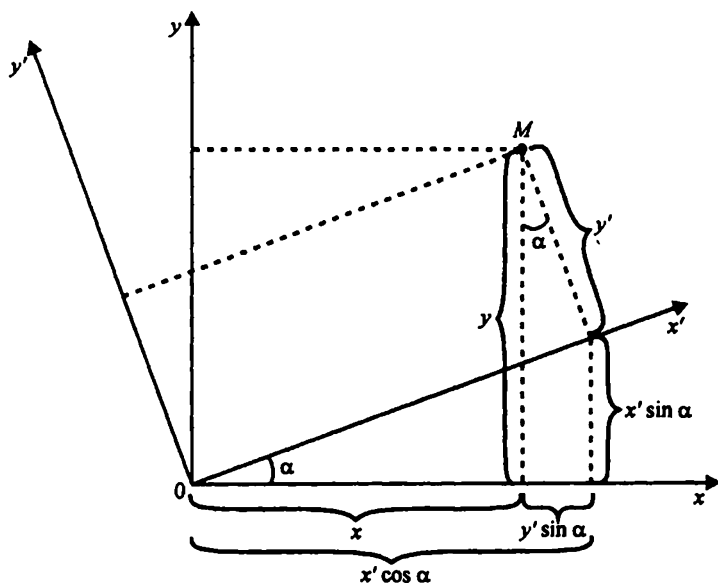
виду $\varphi = \sum_{i=1}^n \lambda_i y_i^2$, т.е. к сумме квадратов.

Это значит, что $A' = \tilde{B} A B = \Lambda$, где

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix} = [\lambda_i \delta_{ik}]$$

есть диагональная матрица, содержащая на диагонали числа $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$.

В квантовой химии будут встречаться только квадратичные формы с матрицами Λ , все элементы которых являются действительными числами. Для таких квадратичных форм приведение к сумме квадратов осуще-



ствляется так называемым *ортогональным* преобразованием, при котором имеет место соотношение $\tilde{B} = B^{-1}$, или $B = \tilde{B}^{-1}$, или $B\tilde{B} = I$. Такие матрицы связаны с заменой переменных, вызванной поворотом системы координат.

Рассмотрим следующий пример. Пусть некоторая точка M (рис. 6.1) имеет координаты x, y .

Повернем оси координат на угол α и получим новую систему координатных осей x', y' . Из простых тригонометрических соотношений видно, что старые и новые координаты должны быть связаны соотношением

$$x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha,$$

$$y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha,$$

или в матричном виде

$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}.$$

Матрица преобразования координат

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$$

является ортогональной. В самом деле, произведение ее на транспонированную к ней матрицу равно единичной матрице, т.е.

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = I.$$

В общем случае многих переменных ортогональное преобразование связано с поворотом осей многомерной системы координат.

Пользуясь определением ортогональной матрицы, с помощью правил произведения матриц можно легко показать, что сумма квадратов элементов любой строки или столбца такой матрицы равна единице, а сумма попарных произведений элементов для любой пары строк или столбцов — равна нулю. В таком случае говорят, что строки и столбцы матрицы *ортонормированы*.

Воспользовавшись соотношением $B\tilde{B} = I$ и умножая равенство $\tilde{B}AB = A$ слева на B , получим $B\tilde{B}AB = BA$, т.е. $AB = BA$.

Числа λ_i принято называть *собственными числами матрицы A*, а соответствующие им по номеру столбцы матрицы B, участвующей в преобразовании $\tilde{B}AB = \Lambda$, — *собственными векторами*.

Одним из наиболее простых методов вычисления собственных значений и собственных векторов симметричных матриц является метод, предложенный Якоби. Метод этот заключается в следующем. Не лежащие на главной диагонали элементы матрицы A последовательно приводятся к нулю с помощью поворота системы координат на угол α , определяемый из уравнения

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2a_{ik}}{a_{ii} - a_{kk}}.$$

Соответствующая матрица ортогонального преобразования координат образуется по правилу:

- 1) все элементы главной диагонали, кроме элементов, расположенных в строках с номерами i и k , равны единице;
- 2) элементы главной диагонали, расположенные в строках с номерами i и k , равны $\cos \alpha$;
- 3) элемент, расположенный в i -й строке и k -м столбце, равен $-\sin \alpha$;
- 4) элемент, расположенный в k -й строке и i -м столбце, равен $\sin \alpha$;
- 5) все остальные элементы равны нулю.

Применяя повторно такой поворот координатных осей, заключающийся в преобразовании $\tilde{B}AB$, где для каждого шага ортогональная матрица B строится по описанному способу, можно в конце концов обратить в нуль все элементы, не лежащие на главной диагонали. Оставшиеся на главной диагонали элементы будут совпадать с собственными числами матрицы A. Собственные векторы являются столбцами матрицы, получающейся в результате перемножения всех матриц соответствующих вращений. Описанный метод очень удобен при использовании ЭВМ.

Может случиться, что некоторые из чисел λ_i матрицы A окажутся одинаковыми. В таком случае говорят, что матрица A является *вырожденной*. Соответствующие одинаковым собственным числам λ_i собственные векторы отличаются некоторыми специфическими свойствами. Важнейшим является то, что они находятся только с точностью до ортогонального преобразования.

К этому вопросу еще вернемся в разделе о симметрии молекул.

Между собственными числами квадратной матрицы и ее элементами имеют место следующие соотношения:

$$\text{Sp } A = \sum_{k=1}^n \lambda_k ,$$

$$\text{Det } A = \prod_{k=1}^n \lambda_k .$$

Числа λ_i являются инвариантами матрицы и не меняются при любых ортогональных преобразованиях квадратичной формы.

След матрицы квадратичной формы не меняется при замене переменных. След произведения матриц не меняется при циклической перестановке порядка сомножителей, т.е., например, $\text{Sp}(ABC) = \text{Sp}(CAB) = \text{Sp}(BCA)$.

Очень просто проверить, что матрица-столбец производных от квадратичной формы $\Phi = \|\tilde{x}\|A\|x\|$ по всем переменным x , равна

$$\left\| \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right\| = 2A\|x\| ,$$

а аналогичная матрица-строка равна соответственно

$$\left\| \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right\| = 2\|\tilde{x}\|A .$$

Экстремальные свойства квадратичной формы. Поставим вопрос: при каких значениях элементов столбца $\|x\|$ квадратичная форма $\Phi = \|\tilde{x}\|A\|x\|$ имеет максимумы или минимумы (достигает экстремумов)?

Для определения экстремального значения любой функции многих переменных необходимо приравнять нулю частные производные от этой функции по всем ее аргументам. В результате получится система уравнений, решая которую мы найдем значения аргументов, отвечающие экст-

$$= [x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}] \lambda_i \begin{bmatrix} x_{1i} \\ x_{2i} \\ \dots \\ x_{ni} \end{bmatrix} = \lambda_i (x_{1i}^2 + x_{2i}^2 + \dots + x_{ni}^2) = \lambda_i.$$

Таким образом, λ_i как раз соответствуют экстремальным значениям квадратичной формы на сфере единичного радиуса. Эти же числа, как было показано выше, возникают на диагонали матрицы A при операции приведения квадратичной формы φ к сумме квадратов или дагонализации матрицы A . Поэтому задачи поиска экстремальных значений квадратичной формы на сфере единичного радиуса и приведения квадратичной формы к сумме квадратов являются в сущности тождественными. Очевидно при этом, что значения элементов $x_{1p}, x_{2p}, \dots, x_{np}$ совпадают со значениями элементов i -го столбца матрицы V при замене переменных, приводящей квадратичную форму к сумме квадратов.

В более сложном случае можно искать экстремумы квадратичной формы не на единичной сфере, а на поверхности второго порядка. Тогда уравнение связи $F(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ будет иметь вид

$$F = b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{nn}x_n^2 - 1 = 0. \quad (6.4)$$

Система уравнений для поиска условного экстремума будет следующей:

[illegible]

Первые n уравнений этой совокупности образуют систему линейных однородных алгебраических уравнений, которая, подобно системе (6.3), имеет дискретную последовательность решений λ_i , каждому из которых соответствует свой набор значений $x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}$. При этом равенство $b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{nn}x_n^2 - 1 = 0$ удовлетворяется автоматически для

каждого набора x_{1i} , x_{2i} и т.д. Кроме того, для разных наборов x_{1i} , x_{2i} , ... и x_{1j} , x_{2j} , ... имеют место соотношения

$$b_{11}x_{1i}x_{1j} + b_{12}x_{1i}x_{2j} + b_{21}x_{2i}x_{1j} + \dots + b_{nn}x_{ni}x_{nj} = 0. \quad (6.5)$$

Подробный анализ показывает, что вещественные значения λ_i получаются только в том случае, если поверхность второго порядка представляет собой многомерный эллипсоид. Это означает, в частности, что матрица В должна быть симметричной.

Можно показать, что рассмотренная только что экстремальная задача аналогична задаче о приведении двух квадратичных форм φ_1 и φ_2 с матрицами соответственно А и В одновременно к сумме квадратов. При этом матрица В становится единичной, а матрица А — диагональной с элементами λ_i . Или, другими словами, квадратичная форма $\varphi_1 = \sum_{i,j} a_{ij}x_i x_j$

принимает вид $\varphi_1 = \sum_i \lambda_i y_i^2$, а квадратичная форма $\varphi_2 = \sum_{i,j} b_{ij}x_i x_j$ об-

ращается в сумму квадратов $\varphi_2 = \sum_i y_i^2$. В общем случае одновременно

привести к сумме квадратов можно только две квадратичные формы, но не три или более.

Дифференциальные уравнения, операторы и их свойства. Рассмотрим уравнение

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\omega^2 y.$$

Это дифференциальное уравнение второго порядка с постоянным коэффициентом ω^2 имеет общее решение

$$y = C_1 \sin \omega x + C_2 \cos \omega x,$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования. Общее решение существует при любых конкретных значениях коэффициента ω^2 .

Наложим теперь дополнительные условия: $y=0$ при $x=0$ и $x=x_1$. Эта операция из всех возможных ω^2 выделит дискретный ряд $\omega^2 = \frac{n^2 \pi^2}{x_1^2}$

($n=1,2,3,\dots$). В самом деле, если $x=x_1$ и $y(x_1)=0$, то $\omega x_1 = \pi n$.

Уравнение $dy^2/dx^2 = -\omega^2 y$ можно переписать в другом виде, если воспользоваться понятием оператора. Напомним, что под оператором понимают символ действия, которое надо совершить над некоторой функцией. Если оператор $\hat{O} = d/dx$, то $\hat{O}^2 y = -\omega^2 y$. В дальнейшем будем использовать так называемые *линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы*.

Для линейных операторов, действующих на функцию f , выполняются правила:

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f = \hat{C}f \text{ или } \hat{C} = \hat{A} + \hat{B};$$

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

$$(\hat{A}\hat{B})f = \hat{A}(\hat{B}f);$$

$$\hat{A}(\alpha f) = \alpha(\hat{A}f) \quad (\alpha — \text{любое число}).$$

Оператор называется *самосопряженным (или эрмитовым)*, если выполняется равенство

$$\int f_1^* (\hat{O} f_2) dx = \int f_2 (\hat{O}^* f_1^*) dx,$$

где от функций требуется, чтобы $\hat{O}$ был определен на множестве функций f_1 и f_2 и они убывали до нуля на границе области интегрирования.

Последовательное действие операторов на функцию называется оператором произведения операторов и обозначается $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$. Например, производную $\partial^2 z / \partial x \partial y$ с помощью операторов $\hat{A} = \partial / \partial x$ и $\hat{B} = \partial / \partial y$ можно записать так: $\partial / \partial x (\partial / \partial y) f = \hat{A}\hat{B}f = \hat{C}f$. В данном случае $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. В общем случае, однако, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$.

Если обратить внимание на правила действия и свойства линейных операторов, то легко видеть глубокую аналогию с матрицами. Более того,

можно показать, что алгебра матриц полностью эквивалентна алгебре линейных операторов.

Если вернуться к началу параграфа и к задаче об определении значений ω^2 и соответствующих им функций, которые, очевидно, должны иметь при наложенных дополнительных ограничениях вид

$y_n = C_1 \sin \frac{\pi x}{x_1} n$, и воспользоваться операторными обозначениями, то получим:

$$\frac{d^2 y_n}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} y_n \right) = \hat{O}^2 y_n = \omega_n^2 y_n.$$

Эта запись эквивалентна уравнению $A \|b_i\| = \lambda_i \|b_i\|$ для матриц.

Подобно собственным числам матриц величины ω_n^2 называются собственными числами оператора $\hat{O}^2$, а аналогом собственных векторов $\|b_i\|$ являются собственные функции y_n . Рассмотренная выше задача является частным случаем задачи о собственных значениях и собственных функциях оператора $\hat{O}^2$. Собственные функции операторов, подобно собственным векторам симметричных матриц, обладают свойством ортогональности (напомним, что $\|\tilde{b}_i\| \|b_j\| = 0$ при $i \neq j$). Математическим выражением этой ортогональности является правило

$$\int y_n y_m dx = 0 \quad (n \neq m).$$

Близкая аналогия между матрицами и операторами приводит к двум формулировкам квантовой механики: операторной (Шрёдингера) и матричной (Гейзенберга).

Важнейшим свойством операторных и матричных уравнений на собственные значения является то, что между ними существует взаимно-однозначное соответствие: одно уравнение может быть сведено к другому. Наиболее простым является преобразование операторного уравнения к матричному. Покажем, как это можно сделать.

Пусть имеется операторное уравнение $\hat{O}\psi = \lambda\psi$. Представим функцию ψ в виде $\psi = \sum_k c_k \varphi_k$, где φ_k — некоторые базисные функции и c_k — числовые коэффициенты, подлежащие определению при решении уже матричного уравнения. Такое представление функции ψ может быть сделано точным, если в качестве функций φ_k выбран так называемый *полный набор* подходящих базисных функций. Хорошо известным представлением такого рода является разложение любой периодической функции в ряд Фурье (т.е. в ряд по гармоническим функциям). Если взять очень большое число базисных функций, то рассматриваемая периодическая функция может быть представлена суммой синусоидальных и косинусоидальных базисных функций с любой наперед заданной точностью. Если ограничиться сравнительно небольшим числом членов ряда, то такое представление будет приближенным.

Итак, пусть $\psi = \sum_k c_k \varphi_k$ и число базисных функций конечно. Предположим вначале, что все базисные функции ортонормированы, т.е. выполнено условие $\int \varphi_k \varphi_m dV = \delta_{km}$, а $\delta_{km} = \begin{cases} 1, & k = m, \\ 0, & k \neq m. \end{cases}$

Интегрирование ведется по всему пространству задания функций. Для простоты считаем все коэффициенты c_k действительными.

Выберем одно из возможных решений операторного уравнения ψ_n и λ_n . Перепишем уравнение, приняв собственную функцию в форме

$\psi_n = \sum_k c_k^{(n)} \varphi_k$ и подставив в операторное уравнение. Получим, считая,

что оператор $\hat{O}$ линеен:

$$\hat{O} \left(\sum_k c_k^{(n)} \varphi_k \right) = \sum_k c_k^{(n)} \hat{O} \varphi_k = \lambda_n \sum_k c_k^{(n)} \varphi_k.$$

Умножим это равенство слева на $\sum_k c_k^{(n)} \varphi_k$:

$$\sum_{k,m} c_k^{(n)} c_m^{(n)} \Phi_m \hat{O} \Phi_k = \lambda_n \sum_{k,m} c_k^{(n)} c_m^{(n)} \Phi_m \Phi_k .$$

Проинтегрируем далее правую и левую части равенства по всей области задания базисных функций с учетом их ортогональности. В результате будем иметь

$$\sum_{k,m} c_k^{(n)} c_m^{(n)} \hat{O}_{km} = \|\tilde{c}_n\| [\hat{O}] \|c_n\| = \lambda_n \sum_k c_k^{(n)2} = \lambda_n \|\tilde{c}_n\| \|c_n\| .$$

Здесь символом $[\hat{O}]$ обозначена матрица с элементами $o_{km} = \int \Phi_k \hat{O} \Phi_m dV$. Как было показано выше, для симметричной матрицы $[\hat{O}]$, если $c_k^{(n)}$ — элементы ее n -го собственного вектора, выполняются равенства

$$\|\tilde{c}_n\| [\hat{O}] \|c_n\| = \lambda_n \|\tilde{c}_n\| \|c_n\| ,$$

$$[\hat{O}] \|c_n\| = \lambda_n \|c_n\| .$$

Более того, в этом случае произведение $\|\tilde{c}_n\| \|c_n\| = I$ в силу ортогональных свойств собственных векторов симметричных матриц.

Отсюда следует, что операторное уравнение $\hat{O}\psi = \lambda\psi$ может быть заменено матричным $[\hat{O}] \|c\| = \lambda_n \|c\|$. Собственные числа этих двух уравнений будут совпадать, а собственные функции ψ_n операторного уравнения заменяются их представлениями $\psi_n = \sum_k c_k^{(n)} \Phi_k$ через линейную комбинацию базисных функций.

При очень большом числе базисных функций полученные разными способами решения будут совпадать. При ограничении наборе базисных функций решение матричного уравнения будет давать лишь приближенное решение операторного.

Изложенный выше метод сведения операторных уравнений к матричным получил название метода Релея — Ритца. В теории этого метода до-

казывается, что при расширении базиса решения стремятся к некоторому вариационному пределу, который и дает точные значения собственных чисел операторной задачи. Погрешность приближенного решения по Ритцу убывает (точнее, не возрастает) при добавлении новых базисных функций φ_k .

Задача отыскания решения операторного уравнения при замене его матричным аналогична задаче о диагонализации квадратичной формы или о поиске ее экстремумов на сфере единичного радиуса.

Если базисные функции не являются ортонормированными, то такая задача сводится к согласованной диагонализации пары квадратичных форм $A = \sum_{k,m} c_k c_m o_{km}$ и $B = \sum_{k,m} c_k c_m s_{km}$. Второй квадратичной форме

отвечает симметричная матрица S с элементами $s_{km} = \int \varphi_k \varphi_m dV$.

Задача может быть решена в три этапа. На первом этапе матрица S с помощью ортогональных преобразований приводится к диагональному виду $\Lambda_s = \tilde{C}_s S C_s$. На втором уже неортогональным преобразованием совершается переход к единичной матрице $I = \Lambda_s^{-1/2} \tilde{C}_s S C_s \Lambda_s^{-1/2}$. После этого таким же преобразованием матрица $[\hat{O}]$ сводится к новому виду: $[\hat{O}]' = \Lambda_s^{-1/2} \tilde{C}_s [\hat{O}] C_s \Lambda_s^{-1/2}$, а затем диагонализуется ортогональным преобразованием C : $\tilde{C} [\Lambda_s^{-1/2} \tilde{C}_s [\hat{O}] C_s \Lambda_s^{-1/2}] C = \Lambda$. В результате первая матрица приводится к единичному виду (получается новый ортонормированный базис), а матрица $[\hat{O}]$ — к диагональному Λ .

Получающиеся собственные числа такой пары матриц ($[\hat{O}]$ и S) и будут представлять собой приближенные собственные значения операторного уравнения $[\hat{O}]\psi = \lambda\psi$, а столбцы матрицы, равной произведению матриц $(C_s \Lambda_s^{-1/2} C)$ дадут коэффициенты в соответствующих линейных комбинациях базисных функций (c_k).

В квантовой химии операторные уравнения практически не решаются. Это связано с тем, что математически это оказывается либо чрезвычайно сложно, либо вообще невозможно. Найти же матричные элементы оператора в подходящем базисе, хотя тоже не очень просто, но все же сейчас возможно практически во всех случаях. Поэтому построение эквивалентных матриц удастся сделать всегда. Правда, приходится считать-

ся с тем, что из-за ограниченности числа базисных функций, получающиеся решения всегда являются лишь приближенными с той или иной степенью точности, причем эти решения при использовании метода Релея – Ритца всегда оказываются завышенными по сравнению с точными. Кроме того, если при решении операторного уравнения получается бесконечный набор функций ψ_n , то при переходе к матрицам этот набор всегда конечен.

§ 6.2. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

Невозможность точно решить уравнение Шрёдингера для электронных волновых функций заставляет искать пути его приближенного решения. В основе такого решения лежит вариационный принцип, согласно которому определяются экстремальные значения средней полной энергии системы $\bar{H}$ с помощью варьирования параметров пробной функции.

Ранее отмечалось, что пробная функция может быть выбрана по-разному, однако, с целью упрощения последующих вычислений, она выбирается линейно зависящей от вариационных параметров. Наибольшее распространение получила пробная функция в форме линейной комбинации атомных волновых функций (орбиталей), или сокращенно — функция в форме ЛКАО (см. гл. 1). Сейчас покажем подробнее, как эта функция составляется.

Для каждого атома в молекуле, основываясь на его электронной конфигурации в свободном состоянии, вводится одна (в простейшем случае) или несколько волновых функций. Центры этих атомных функций совмещаются с ядрами молекул. Например, в молекуле H_2 простейшая пробная функция выбирается в форме

$$\begin{aligned} \psi = c_1 \exp \left[-\xi \sqrt{(x - x_1)^2 + y^2 + z^2} \right] + \\ + c_2 \exp \left[-\xi \sqrt{(x - x_2)^2 + y^2 + z^2} \right], \end{aligned} \quad (6.6)$$

где c_1 и c_2 — варьируемые параметры; x, y, z — координаты электрона; x_1, x_2 — координаты ядер молекулы на оси x , которую мы проводим вдоль

связи Н-Н; ξ — параметры экспоненты, которые имеют физический смысл эффективных отношений Z/n , где Z — заряд ядра, n — главное квантовое число.

Заметим, что обычные расчеты проводятся именно с эффективными параметрами ξ , а не с чисто атомными отношениями Z/n . Причина этого заключается в приближенном характере волновых функций типа ЛКАО, которые и удается несколько «улучшить», подбирая дополнительно значения параметров ξ .

Функция $\exp\left[-\xi\sqrt{(x-x_1)^2+y^2+z^2}\right]$ представляет собой соответствующую $1s$ -состоянию водородоподобную атомную функцию, центр которой находится в точке x_1 . Аналогичный вид имеет функция во втором слагаемом. Выбор $1s$ -атомных функций в качестве базисных для ЛКАО продиктован тем соображением, что основное валентное состояние атома Н принадлежит к типу $1s$. Напомним, что вид водородоподобных функций приведен в §1.4, где показан результат решения уравнения Шредингера для атома водорода.

Выбор функции в форме (6.6) с использованием функций $1s$ -атомных состояний уже содержит в себе предположение о том, что образование молекулы происходит из невозбужденных атомов. Разумеется, комбинация (6.6) не может описать всех возможных ситуаций, и поэтому использование функции (6.6) позволяет получить лишь приближенные сведения об основном и первом возбужденном состояниях молекулы H_2 .

Рассмотрим в качестве второго примера молекулу ацетилена C_2H_2 (рис.6.2).

Ось x расположена вдоль оси молекулы. Учитывая, что в основном состоянии электроны атома водорода расположены на уровне $1s$, а в атомах углерода два электрона расположены на уровне $1s$, один электрон — на уровне $2s$ и три электрона — на уровне $2p$, запишем пробную волновую функцию в виде

$$\begin{aligned}\psi = & c_1 \exp(-\xi_{\text{H}}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{H}_1}|) + c_2 \exp(-\xi_{\text{C}}^{1s}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}|) + \\ & + c_3(x-x_{\text{C}_1}) \exp(-\xi_{\text{C}}^{2p}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}|) + c_4 y \exp(-\xi_{\text{C}}^{2p}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}|) + \\ & + c_5 z \exp(-\xi_{\text{C}}^{2p}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}|) + c_6 |\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}| \exp(-\xi_{\text{C}}^{2s}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\text{C}_1}|) +\end{aligned}$$

+ аналогичные члены с центрами в атомах H_2 и C_2 , (6.7)

где r , r_{H_1} и r_{C_1} — соответственно переменный радиус-вектор электрона и фиксированные радиус-векторы ядер водорода и углерода.

Здесь первое слагаемое содержит атомную функцию, отвечающую $1s$ -состоянию первого атома водорода, центрированную на этом атоме. Второе слагаемое содержит $1s$ -атомную функцию первого атома углерода. Третье, четвертое и пятое слагаемые содержат центрированные на первом атоме углерода, соответственно, атомные функции $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -состояний атома углерода; шестое слагаемое отвечает центрированной на первом атоме углерода водородоподобной функции типа $2s$.

Таким образом, в линейную комбинацию вводится по одной функции для атома водорода и по пяти функций для атомов углерода. Построенные таким образом ЛКАО, в которых фигурируют лишь атомные орбитали основного валентного состояния, называются функциями *минимального базиса*. Как правило, в подавляющем большинстве практических расчетов используется именно такой минимальный базис. На первый взгляд может показаться, что имеется противоречие, заключающееся в том, что атом углерода вносит в молекулу 6 электронов, а соответствующих функций вводится лишь пять. На самом деле никакого противоречия нет. Вводимые в базис ЛКАО атомные функции нужны для построения пространственных составляющих молекулярных орбиталей (МО) и соответствующих приближенных значений уровней энергии. Затем эти пространственные составляющие дополняются спинowymi с учетом того, что на каждом уровне энергии можно разместить не более двух электронов. Следовательно, прежде всего надо получить достаточно хорошую пространственную часть МО, а для этого в ней должны участвовать, как минимум, все различные АО, соответствующие основному состоянию соот-

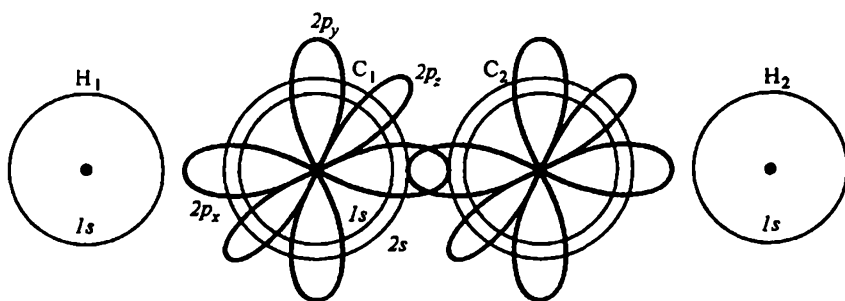


Рис. 6.2. Условное изображение АО на атомах в молекуле ацетилена

ветствующего атома. Число электронов, которые в соответствующих свободному атому состояниях размещаются по АО, не играет роли.

Параметры ξ в экспонентах подбираются путем сравнения результатов расчетов с экспериментом. Для соответствующих состояний ряда атомов параметры ξ (слэтеровские экспоненты) приведены в табл.6.1.

Следует отметить, что обычно с целью последующего упрощения получающихся интегралов в качестве атомных выбираются не водородоподобные, а так называемые слэтеровские функции. Именно они входят в выражения (6.6) и (6.7). Эти функции отличаются от водородоподобных тем, что радиальная часть их упрощена и имеет вид $F_n(r) = r^{n-1} e^{-\xi r}$, где n — главное квантовое число.

Такая замена не вносит существенной ошибки по сравнению с той, которая делается при выборе пробной функции в виде ЛКАО. Более того, сейчас употребляются так называемые гауссовы функции, в которых экспоненты зависят не от первой степени, а от квадрата расстояния от центра функции.

Выбор пробной функции в форме ЛКАО можно обосновать. Ограничимся приведением качественных соображений в пользу такой формы, пользуясь одноэлектронным приближением.

Для этого рассмотрим совокупность атомов, образующих данную молекулу, и окружим каждый атом сферой такого размера, чтобы на границах атомные функции основного состояния убывали практически до нуля. Расположим все атомы подобно их расположению в молекуле, но таким образом, чтобы указанные сферы лишь касались друг друга. Решение квантово-механической задачи для такой модели можно проводить, как указывалось в гл.1, разделив все пространство на участки (в данном случае на окружающие атомы сферы и промежутки между ними). Тогда в каждой области решение будет соответствовать данному набору атомных орбиталей.

При сближении атомов до истинных значений межатомных расстояний в молекуле окружающие атомы сферы и, следовательно, атомные волновые функции начнут перекрываться. Если это перекрывание еще невелико, то тогда по-прежнему можно принять общую волновую функцию в виде суммы атомных орбиталей, центрированных на ядрах атомов. Возникающую при этом ошибку можно несколько снизить, варьируя амплитуду атомных функций, т.е. умножая эти атомные функции на подходящие числовые коэффициенты. В результате приходим к функции в виде ЛКАО.

Из способа построения функции в форме ЛКАО видно, что она тем хуже будет передавать истинную волновую функцию системы, чем больше перекрываются атомные орбитали (АО) соседних атомов. Практика расчетов показывает, что именно приближенный характер пробной функции в форме ЛКАО является причиной одной из основных ошибок, возникающих при расчетах электронных уровней энергии многоатомной молекулы.

Точность пробной функции и результаты расчетов можно улучшить, вводя в рассмотрение большое число атомных орбиталей для каждого атома. Это связано с тем, что, во-первых, при увеличении числа АО в ЛКАО гибкость пробной функции увеличивается и, во-вторых, при сближении атомов серьезную роль начинает играть смешивание их возбужденных состояний. К сожалению, такое увеличение числа АО в ЛКАО (расширение базиса по сравнению с минимальным) практически нельзя осуществить в многоатомных молекулах из-за резкого возрастания общего объема необходимых вычислений.

Несмотря на указанные недостатки пробной функции в форме ЛКАО, с ее помощью удается получить вполне удовлетворительные результаты, поэтому основанный на этой функции метод получил широкое распространение.

Таблица 6.1. Показатели экспонент (слэтеровские параметры) для атомов первого и второго периодов таблицы Менделеева (по Рен-злу)

Атом	1s		2s		$2p_{\sigma} = 2p_{\pi}$
H	1,0	(1)			
He	1,6875	(2)			
Li	2,6875	(3)	0,6372	(0,5)	
Be	3,6847	(4)	0,9562	(1)	
B	4,6749	(5)	1,3382	(1,5)	1,2105
C	5,6726	(6)	1,6082	(2)	1,568
N	6,6652	(7)	1,9236	(2,5)	1,917
O	7,658	(8)	2,2461	(3)	2,2262
F	8,6501	(9)	2,5639	(3,5)	2,5498

Примечание. В скобках указаны значения Z/n и $(Z-2)/n$ (Z — заряд ядра, n — главное квантовое число).

Функции в форме ЛКАО имеют и ряд существенных достоинств, которые заключаются в их наглядности, простом физическом смысле всех получающихся матричных элементов и возможности поэтому использовать различные полуэмпирические методы, базирующиеся на разумной параметризации. Это важнейшее обстоятельство делает расчетные методы, основанные на ЛКАО, весьма удобными для решения многочисленных прикладных задач, выдвигаемых спектроскопической практикой.

§ 6.3. Приближение невзаимодействующих электронов

Рассмотрим задачу вычисления электронных состояний, пренебрегая кулоновским отталкиванием электронов. В этом случае все электроны располагаются в соответствии с принципом Паули на уровнях, отвечающих задаче о движении одного-единственного электрона в поле многих положительно заряженных ядер. Уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\hat{H}\psi = (\hat{T}_3 + U(r_{ia}))\psi = E\psi.$$

Задача решается в предположении, что все ядра неподвижны и фиксированы в положениях, соответствующих заданной равновесной конфигурации молекулы.

Найдем решение, добиваясь экстремальных значений средней полной энергии $\bar{H}$ с пробной функцией в форме ЛКАО, которую впредь будем записывать следующим образом:

$$\psi = \sum_k c_k \chi_k, \quad (6.8)$$

где χ_k — атомные волновые функции (АО). Подставляя ψ в выражение для $\bar{H} = \int \psi \hat{H} \psi dV$, получим

$$\bar{H} = \sum_k c_k^2 \int \chi_k \hat{H} \chi_k dV + \sum_{k,l} c_k c_l \int \chi_k \hat{H} \chi_l dV =$$

$$= \sum_k h_{kk} c_k^2 + \sum_{k,l} h_{kl} c_k c_l. \quad (6.9)$$

Здесь

$$\begin{aligned} h_{kk} &= \int \chi_k \hat{H} \chi_k dV, \\ h_{kl} &= \int \chi_k \hat{H} \chi_l dV. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Таким образом, $\bar{H}$ представляется квадратичной формой относительно переменных c_k с постоянными коэффициентами h_{kk} и h_{kl} , которые получили название *кулоновских и резонансных интегралов*.

В качестве дополнительного условия при отыскании экстремальных значений $\bar{H}$ введем условие нормировки пробной функции вида (6.8). Получим

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^2 dV = \sum_k c_k^2 \int \chi_k^2 dV + \sum_{k,l} c_k c_l \int \chi_k \chi_l dV = \\ &= \sum_k c_k^2 + \sum_{k,l} c_k c_l s_{kl}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Коэффициенты $s_{kl} = \int \chi_k \chi_l dV$ называются *интегралами перекрывания*. Если функции χ_k ортонормированы, то для каждого атома $s_{kk}=1$, а $s_{kl}=0$.

Нормировочное соотношение (6.11), так же как и $\bar{H}$, представляется квадратичной формой. Таким образом, задача сводится, как было указано в §6.1, к поиску экстремальных значений квадратичной формы (6.9) на эллипсоиде (6.11) или, что то же самое, к одновременному приведению двух квадратичных форм (6.9) и (6.11) к сумме квадратов — иначе, к одновременной диагонализации двух матриц с элементами h_{kl} и s_{kl} . Эти матрицы симметричны, т.е. $s_{kl}=s_{lk}$ и $h_{kl}=h_{lk}$. Первое очевидно из вида интегралов s_{kl} , а второе — из эрмитовости оператора $\hat{H}$ и убывания на бесконечности функций χ_k . Для возможности диагонализации такой пары матриц необходимо, чтобы все собственные числа матрицы S с элемента-

ми s_{kl} были положительными. При выборе пробной функции в форме ЛКАО это требование всегда выполняется.

В результате операции диагонализации двух матриц H и S найдем приближенные значения уровней энергии E_n и значения коэффициентов $c_k^{(n)}$ в ЛКАО. При этом будет выполняться также свойство ортогональности функций ψ_n с разными наборами $c_k^{(n)}$.

Рассмотрим некоторые важнейшие свойства матричных элементов h_{kl} и s_{kl} .

Прежде всего укажем, что соответствующие интегралы могут быть вычислены точно. Описание соответствующих математических процедур не входит в нашу задачу. Желаящие в качестве упражнения просто, количественно оценить значения таких интегралов могут воспользоваться приемом, который отличается простотой и легко программируется на персональных ЭВМ. Прием этот заключается в аппроксимации экспоненциальных (радиальных) частей АО и потенциала $1/r_{ia}$ суммой гауссовых экспонент. Удовлетворительная точность при этом достигается уже при аппроксимации, например, потенциала $1/r_{ia}$ 5–7 экспонентами.

Такая аппроксимация позволяет заменить функцию $1/r_{ia} = 1/\sqrt{(x-x_a)^2 + (y-y_a)^2 + (z-z_a)^2}$, в которой переменные x, y, z не разделяются, суммой функций вида

$$\begin{aligned} \exp\left\{-b\left[(x-x_a)^2 + (y-y_a)^2 + (z-z_a)^2\right]\right\} = \\ = \exp\left[-b(x-x_a)^2\right] \cdot \exp\left[-b(y-y_a)^2\right] \cdot \exp\left[-b(z-z_a)^2\right], \end{aligned}$$

где указанные переменные разделены. Коэффициент b определяется при аппроксимации. Аналогичное разделение переменных получается и в радиальных частях АО.

Если учесть, что все АО имеют вид произведения $f_1(x) \cdot f_2(y) \cdot f_3(z) \cdot F(r)$, где первые три сомножителя описывают угловую зависимость АО, то ясно, что аппроксимация оператора $1/r_{ia}$ и $F(r)$ (радиальной части АО) суммой гауссовых экспонент позволяет перейти от трехмерных интегралов к сумме произведений одномерных. Эти последние к тому же легко сводятся к табличным интегралам вида:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-bx^2 + cx) dx.$$

Забегая вперед, укажем, что описанный способ позволяет оценить и так называемые двухэлектронные интегралы.

Все интегралы h_{kl} и s_{kl} убывают с ростом расстояния между центрами АО, что иллюстрируется рис. 6.3 и 6.4. Сравнительно быстрое убывание интегралов s_{kl} с ростом расстояния между центрами АО позволяет в приближенных методах вообще считать все элементы матрицы S равными нулю, за исключением диагональных, равных единице. Это дает возможность ограничиться диагонализацией только одной матрицы.

Обратимся теперь к анализу физического смысла кулоновских и резонансных интегралов.

Рассмотрим кулоновский интеграл h_{kk} подробнее:

$$\begin{aligned} h_{kk} &= \int \chi_k \hat{H} \chi_k dV = \int \chi_k \left(\hat{T}_3 + U(r_{ia}) \right) \chi_k dV = \\ &= \int \chi_k \left(\hat{T}_3 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) \chi_k dV = \int \chi_k \left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} \right) \chi_k dV - \\ &- \sum_{a \neq a_k} \int \chi_k^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV. \end{aligned}$$

Первый член в этой формуле под знаком интеграла содержит оператор $\left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} \right)$, встречающийся в задаче о водородоподобном атоме. Индекс a_k означает, что выбирается ядро, на котором центрирована функция χ_k . Поэтому, если k -я атомная орбиталь выбирается водородоподобной, то

$$\int \chi_k \left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} \right) \chi_k dV = E_k,$$

где E_k — атомная энергия электрона в k -м состоянии. Если χ_k — слэтеровская орбиталь, то этот интеграл дает среднее значение полной энер-

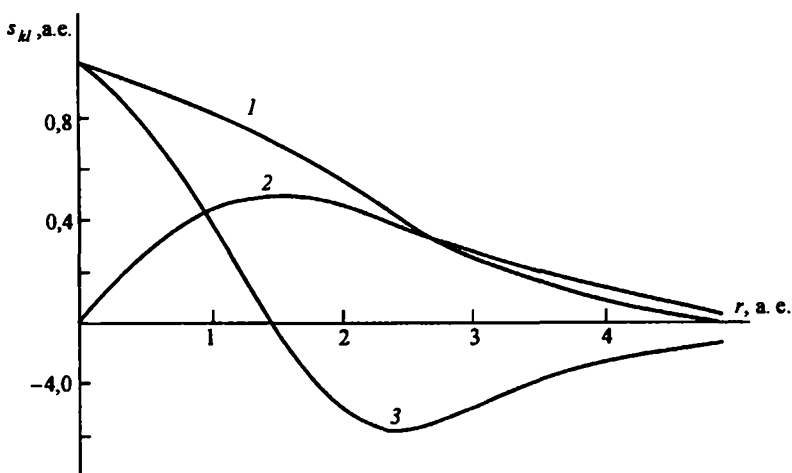


Рис. 6.3. Примеры зависимости интегралов перекрывания от расстояния между центрами атомных орбиталей:
интегралы вычислены при значениях слэтеровских параметров, равных 1,62. Кривая 1 относится к сочетанию функций $2p_y$, $2p_y$; кривая 2 – $2s, 2p_x$; кривая 3 – $2p_x$, $2p_x$. Ось x направлена по прямой, соединяющей центры АО

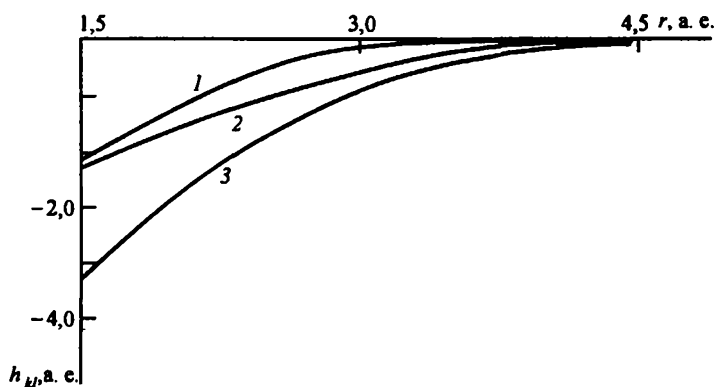


Рис. 6.4. Примеры зависимости двухцентровых резонансных интегралов от расстояния между центрами АО:
интегралы вычислены при значениях слэтеровских параметров, равных 1,62. Кривая 1 относится к сочетанию функций $2p_y$, $2p_y$; кривая 2 – $2s, 2p_x$; кривая 3 – $2p_x$, $2p_x$. Ось x направлена по прямой, соединяющей центры АО

гии электрона, распределенного около данного ядра по закону χ_k . Тогда E_k — чисто атомный параметр, являющийся константой в любой молекуле, если только вид ее сохраняется для данного сорта атомов.

Интеграл $\int \chi_k^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV$ имеет смысл средней потенциальной энергии

электростатического притяжения отрицательного заряда, непрерывно распределенного в пространстве около ядра с индексом a_k по закону, задаваемому функцией χ_k^2 , к другому ядру с индексом a , имеющему заряд Z_a . Очевидно, что при больших расстояниях между ядрами a_k и a , интеграл должен быть просто равен величине $Z_a / r_{a_k a}$, где $r_{a_k a}$ — расстояние между ядрами. Эту оценку легко получить, если учесть, что интегрирование фактически дает вклад в результат лишь в той области пространства, где функция χ_k^2 существенно отлична от нуля. Если указанная область мала по сравнению с расстоянием до a -го ядра, то можно считать $r_{ia} \cong r_{a_k a}$, т.е.

$$\int \chi_k^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \approx \frac{Z_a}{r_{a_k a}} \int \chi_k^2 dV = \frac{Z_a}{r_{a_k a}}$$

для нормированных к единице АО χ_k .

В сложной молекуле тогда

$$h_{kk} = E_k - \sum_{a \neq a_k} \int \chi_k^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \approx E_k - \sum_{a \neq a_k} \frac{Z_a}{r_{a_k a}}. \quad (6.12)$$

Очевидно, что h_{kk} содержит неизменную для любой молекулы значение E_k (если АО и сорт атома сохраняются) и зависящую от вида молекулы часть

$$- \sum_{a \neq a_k} \frac{Z_a}{r_{a_k a}}.$$

При этом, если рассматривать ряд молекул, содержащих одну и ту же атомную группировку, то в пределах этой группировки все интегралы,

входящие в h_{kk} , будут сохраняющимися, влияние же окружения — относительно малым. Это обстоятельство открывает путь построения *полуэмпирической теории* электронных состояний молекул, принадлежащих одному классу.

Обратимся теперь к анализу резонансных интегралов

$h_{kl} = \int \chi_k \hat{H} \chi_l dV$. Среди них могут встретиться интегралы двух типов: с функциями $\chi_k \chi_l$, центрированными на одном и том же ядре и на разных ядрах.

Интегралы первого типа можно упростить, если воспользоваться водородоподобными АО. Тогда, выделяя в операторе $\hat{H}$ часть, отвечающую задаче о водородоподобном атоме $\left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_{kl}}}{r_{ia_{kl}}} \right)$, где a_{kl} — индекс

ядра, на котором центрированы функции $\chi_k \chi_l$, можно записать:

$$\begin{aligned} h_{kl} &= \int \chi_k \left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_{kl}}}{r_{ia_{kl}}} \right) \chi_l dV - \sum_{a \neq a_{kl}} \int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV = \\ &= \int \chi_k E_l \chi_l dV - \sum_{a \neq a_{kl}} \int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV = - \sum_{a \neq a_{kl}} \int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Здесь учтено, что водородоподобные АО одного атома ортогональны, и поэтому первое слагаемое обращается в нуль.

Интегралы $\int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV$, подобно ранее рассмотренным частям ку-

лоновских интегралов, имеют смысл электростатических энергий притяжения отрицательного заряда, распределенного по закону $\chi_k \chi_l$ около ядра с индексом a_{kl} , ко всем остальным ядрам. Однако, в отличие от кулоновских, эти интегралы не равны нулю только в тех случаях, когда расстояние от ядра a_{kl} до других ядер мало по сравнению с областью, где произведение $\chi_k \chi_l$ отлично от нуля. В самом деле, если это условие не

выполняется, то из-за ортогональности функций χ_k и χ_l можно записать:

$$\int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \approx \frac{Z_a}{r_{a_{kl}a}} \int \chi_k \chi_l dV = 0.$$

Учитывая все сказанное о резонансных интегралах первого типа, можно в приближенных расчетах принять их равными нулю.

Рассмотрим теперь резонансные интегралы второго типа, т.е. такие, которые содержат АО, центрированные на разных ядрах. Для этого введем вспомогательный интеграл:

$$h_{kl} = \int (\chi_k + \chi_l) \hat{H} (\chi_k + \chi_l) dV. \quad (6.14)$$

Тогда для резонансного интеграла h_{kl} получим

$$h_{kl} = \frac{1}{2} (h'_{kl} - h_{kk} - h_{ll}) = h_{lk}. \quad (6.15)$$

Вид и смысл кулоновских интегралов h_{kk} и h_{ll} нам уже известен. Распишем подробнее интеграл h'_{kl} , выделяя в операторе $\hat{H}$ часть, содержащую атомные члены с индексами a_k и a_l :

$$\begin{aligned} h'_{kl} = \int (\chi_k + \chi_l) \left(\hat{T}_3 - \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} - \frac{Z_{a_l}}{r_{ia_l}} \right) (\chi_k + \chi_l) dV - \\ - \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \int (\chi_k + \chi_l)^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Первое слагаемое в этой сумме имеет смысл средней полной энергии электрона в состоянии $(\chi_k + \chi_l)$ в поле двух центров с индексами k и l . Если χ_k и χ_l — атомные волновые функции, то сумма $\chi_k + \chi_l$ есть не что иное, как приближенное изображение одной из возможных молекулярных орбиталей двухатомной молекулы или связи, а сам интеграл представляет собой энергию E_{kl} электрона, соответствующую этой орбитали.

Второе слагаемое в (6.16) имеет смысл суммы энергий электростатического притяжения отрицательного заряда, распределенного по закону $(\chi_k + \chi_l)^2$, ко всем остальным ядрам. Для тех ядер, расстояние до которых больше области локализации функции $(\chi_k + \chi_l)^2$, электростатические интегралы приблизительно равны $\frac{Z_a}{r_{kl,a}}$, где $r_{kl,a}$ — расстояние до данного ядра от центра тяжести заряда $(\chi_k + \chi_l)^2$. Его можно во многих случаях считать расположенным в центре промежутка между ядрами k и l . Тогда

$$h'_{kl} = E_{kl} - \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \int (\chi_k + \chi_l)^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \approx E_{kl} - \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \frac{Z_a}{r_{kl,a}}. \quad (6.17)$$

Таким образом [см. (6.15)],

$$\begin{aligned} h_{kl} &= \frac{1}{2} (h'_{kl} - h'_{kk} - h'_{ll}) = \frac{1}{2} \left(E_{kl} - E_k - E_l + \right. \\ &+ \int \chi_k^2 \frac{Z_{a_l}}{r_{ia_l}} dV + \int \chi_l^2 \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} dV + \\ &+ \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \int (\chi_k^2 + \chi_l^2) \frac{Z_a}{r_{ia}} dV - \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \int (\chi_k + \chi_l)^2 \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \Big) = \\ &= \frac{1}{2} \left(E_{kl} - E_k - E_l + \int \chi_k^2 \frac{Z_{a_l}}{r_{ia_l}} dV + \int \chi_l^2 \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} dV - \right. \\ &\left. - 2 \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV \right) \approx \end{aligned}$$

$$\approx \frac{1}{2} \left(E_{kl} - E_k - E_l + \int \chi_k^2 \frac{Z_{a_l}}{r_{ia_l}} dV + \int \chi_l^2 \frac{Z_{a_k}}{r_{ia_k}} dV - \right. \\ \left. - 2s_{kl} \sum_{a \neq a_k \neq a_l} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right). \quad (6.18)$$

Здесь учтено, что для всех случаев, когда расстояние до данного ядра с индексом a больше области локализации произведения $\chi_k \chi_l$, $\frac{Z_a}{r_{ia}}$ можно вынести за знак интеграла $\int \chi_k \chi_l \frac{Z_a}{r_{ia}} dV$.

Выше было сказано, что интегралы перекрывания s_{kl} для разных центров быстро убывают с ростом расстояния между центрами. Поэтому последний член в формуле (6.18) для большинства резонансных интегралов обращается в нуль.

Формула (6.18) показывает, что в интеграле h_{kl} в тех случаях, когда в ряду молекул группировка атомов a_k и a_l сохраняется и используются те же самые АО, выделяется постоянная часть, которую можно в полуэмпирических теориях ввести в качестве параметра. Интересно, что так как $s_{kl} < 1$, то влияние окружения на интеграл h_{kl} будет даже меньшим, чем на интеграл h_{kk} , т.е. его значение будет более стабильным в ряду молекул, чем значение кулоновского интеграла.

Электростатические части интегралов h_{kk} и h_{kl} не играют в них очень большой роли. Поэтому при сравнении величин h_{kk} и h_{kl} ими можно пренебречь. Тогда

$$2h_{kl} \approx E_{kl} - E_k - E_l.$$

Заметим, что состояние с функцией $(\chi_k + \chi_l)$, которое обеспечивает повышенную вероятность пребывания электрона в межъядерной области, выгоднее при движении его в поле двух центров, чем состояние, когда электрон локализован около одного либо другого ядра, что подтверждается количественными расчетами. Поэтому должно быть

$$|E_{kl}| \geq |E_k + E_l|,$$

причем, как обычно $E_k, E_p, E_{kl} < 0$. Именно за счет этого обстоятельства появление резонансных интегралов снижает общую энергию молекулы по сравнению с системой невзаимодействующих атомов.

Как уже указывалось в начале параграфа, в результате приведения квадратичной формы для $\bar{H}$ к сумме квадратов найдется набор экстремальных значений E_n . Число этих значений будет равно числу АО в ЛКАО. Каждое такое экстремальное значение соответствует одному из приближенных решений уравнения Шрёдингера при заданном расположении ядер. Обычно это расположение принимается соответствующим равновесной конфигурации молекулы в основном электронном состоянии. Для каждого E_n получим:

$$E_n = \sum \left(c_k^{(n)} \right)^2 h_{kk} + \sum_{k,l} c_k^{(n)} c_l^{(n)} h_{kl}. \quad (6.19)$$

В символической матричной форме можно записать следующим образом

$$E_n = \|\tilde{c}\|^{(n)} H \|c\|^{(n)}, \quad (6.20)$$

где H — симметричная матрица с элементами h_{kk} и h_{kl} , $\|\tilde{c}\|^{(n)}$ и $\|c\|^{(n)}$ — строковая и столбцовая матрицы с элементами $c_k^{(n)}$.

Если молекула содержит несколько электронов, то их общее состояние будет описываться волновой функцией в форме детерминанта. В него будут входить найденные в результате решения задачи о движении одного электрона в поле ядер волновые функции, набор которых определяется выбранной электронной конфигурацией. Энергия конфигурации с индексом m может быть найдена при подстановке соответствующего детерминанта в выражение для $\bar{H}$. Легко видеть, что эта энергия ε_m равна

$$\varepsilon_m = \sum_n \sigma_n^{(m)} E_n = \sum_n \sigma_n^{(m)} \|\tilde{c}\|^{(n)} H \|c\|^{(n)}, \quad (6.21)$$

где числа заполнения σ_n для каждой конфигурации могут принимать значения 0, 1 и 2, в соответствии с тем, что на данный одноэлектронный уровень с функцией ψ_n можно либо вообще не помещать электрон, либо

поместить один, либо два (с противоположными спинами). Различие энергий двух многоэлектронных состояний будет определяться лишь наборами $\sigma_n^{(m)}$, которые, таким образом, играют роль своеобразных квантовых чисел.

Формула (6.21) может быть записана в удобной для практических вычислений матричной форме:

$$\varepsilon_m = \text{Sp} \left(\Sigma^{(m)} \tilde{C} H C \right) = \text{Sp} \left(C \Sigma^{(m)} \tilde{C} H \right) = \text{Sp} \left(P^{(m)} H \right), \quad (6.22)$$

где Sp - шпур (след) произведения матриц (см. §6.1); $\Sigma^{(m)}$ — диагональная матрица с элементами $\sigma_n^{(m)}$; $P^{(m)} = C \Sigma^{(m)} \tilde{C}$ — так называемая матрица плотности данного многоэлектронного состояния; C — матрица, n -е столбцы которой содержат элементы $c_k^{(n)}$ в порядке нумерации АО (матрица C представляет собой матрицу собственных векторов пары матриц H и S).

Выясним физический смысл матрицы плотности. Для этого учтем, что плотность вероятности распределения одного электрона в состоянии ψ_n определяется уравнением

$$\rho_n = \psi_n^2 = \sum_k \left(c_k^{(n)} \right)^2 \chi_k^2 + \sum_{k,l} c_k^{(n)} c_l^{(n)} \chi_k \chi_l. \quad (6.23)$$

Общая плотность совокупности невзаимодействующих электронов, очевидно, будет равняться сумме плотностей всех электронов с учетом заполнения одноэлектронных состояний, т.е.

$$\rho^{(m)} = \sum_n \sigma_n^{(m)} \rho_n. \quad (6.24)$$

Воспользовавшись матричной символикой, можно по аналогии с (6.21) и (6.22) выражение (6.24) записать в форме

$$\rho^{(m)} = \text{Sp} \left(\Sigma^{(m)} \tilde{C} A C \right) = \text{Sp} \left(C \Sigma^{(m)} \tilde{C} A \right) = \text{Sp} \left(P^{(m)} A \right). \quad (6.25)$$

где A — симметричная матрица с элементами $a_{kk} = \chi_k^2$ и $a_{kl} = \chi_k \chi_l$. Стало быть, $\rho^{(m)}$ определяется значением $P^{(m)}$, так как элементы матрицы A

от электронного состояния не зависят и в этом смысле являются постоянными.

С учетом распределения электронов по состояниям ψ_n можно составить детерминантные волновые функции, характеризуя каждое волновое состояние не только пространственной частью, но и спиновой составляющей. Поскольку взаимодействие электронов пока не рассматривается, то ясно, что детерминантные функции, отличающиеся лишь спиновыми составляющими одноэлектронных состояний, будут соответствовать одному и тому же значению энергии. Такую ситуацию будем называть *вырождением по спину*.

Каждая детерминантная функция с заданным набором пространственных и спиновых одноэлектронных состояний называется *электронной конфигурацией*. Принято различать заполненные электронные оболочки (конфигурации) и незаполненные.

Под заполненными оболочками понимаются такие, когда в каждом состоянии находятся два электрона с противоположными спинами. Такие конфигурации не обладают вырождением по спину.

Незаполненными оболочками (конфигурациями) называются такие, которые содержат состояния ψ_n , занятые только одним электроном. В этом случае в зависимости от направления спина и числа однократно занятых состояний ψ_n получим ту или иную степень вырождения, соответствующую набору всех возможных сочетаний ориентаций спинов в однократно занятых состояниях. Например, если имеется только одно однократно заполненное состояние ψ_n , то возможны две конфигурации с проекциями спинов $1/2$ и $-1/2$. Если таких состояний два, то возможны четыре конфигурации (рис.6.5). Взаимодействие электронов полностью или частично снимает это вырождение.

§ 6.4. Элементы симметрии многоатомных молекул

Важнейшим понятием в теории строения многоатомных молекул является их симметрия. Введем определение элементов и операций симметрии.

Центр симметрии. Рассмотрим некоторую область пространства V . Выделим вне ее некоторую точку A . Проведем через нее и произвольную точку B пространства V прямую, на которой отложим точку B' так, что расстояние $AB=AB'$ (рис.6.6). Если подобную операцию проделать для точки C и для других точек пространства V , то получится подобное ему пространство V' . В этом случае говорят, что пространство V симметрично пространству V' относительно центра симметрии, совпадающего с точкой A .

Если центр симметрии совместить с началом координат, то координаты точек пространства V' можно определить из координат точек пространства V простой переменной знака. Такая операция называется *инверсией* относительно центра симметрии.

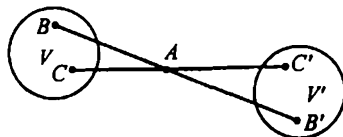


Рис. 6.6. Симметрия относительно центра

Плоскость симметрии. Выделим теперь вне пространства V некоторую плоскость. Проведем через произвольную точку A пространства V прямую, перпендикулярную к плоскости, и отложим на ней точку A' , расстояние от которой до плоскости будет равно расстоянию точки A до той же плоскости (рис.6.7). Если подобным образом поступить со всеми точками пространства V , то получим пространство V' , симметричное пространству V относительно выбранной плоскости. Такая плоскость называется *плоскостью симметрии*.

Если координатные оси выбраны таким образом, что одна из них, например, ось x , будет перпендикулярна к плоскости симметрии, а начало координат лежит в этой плоскости, то тогда координаты всех точек пространства V' можно определить из координат симметрично располо-

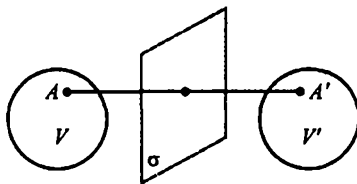


Рис. 6.7. Симметрия относительно плоскости

женных точек области V лишь изменением знака координаты x . Такая операция называется операцией отражения в плоскости.

Ось симметрии. Если некоторая область V' пространства или несколько областей (V' , V'' , ...) получаются из исходной области пространства V поворотом вокруг оси на угол, кратный $2\pi/p$, то говорят, что эти области симметричны относительно оси симметрии C_p порядка p (рис.6.8).

Можно записать матрицу операции симметрии, если ось z системы координат совместить с осью симметрии, в форме

$$\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{p} & -\sin \frac{2\pi}{p} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{p} & \cos \frac{2\pi}{p} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6.26)$$

Последним элементом симметрии является так называемая зеркально-поворотная ось S_p , которая совмещает операцию поворота вокруг оси и отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Если все пространство молекулы удастся разбить на отдельные участки, находящиеся в определенных симметричных соотношениях, то говорят, что молекула обладает симметрией. Совокупность соответствующих этой молекуле элементов симметрии (центр, плоскость, ось симметрии) характеризует точечную группу симметрии молекулы. Группа называется точечной, если при всех возможных операциях симметрии хотя бы одна точка пространства остается неизменной. Возможные для молекул точечные группы приведены в табл.6.2.

Принято разделять все молекулы, обладающие элементами симметрии, на молекулы низшей, средней и высшей симметрии. К совокупности молекул низшей симметрии относятся молекулы, имеющие только плоскости симметрии, центр симметрии и оси второго порядка; в молекулах средней симметрии допускается одна ось третьего порядка и выше; в молекулах высшей симметрии может быть несколько осей выше второго порядка. Наличие в молекуле элементов симметрии приводит к ряду весьма важных следствий.

Прежде всего, ясно, что в равновесном положении в различных областях пространства молекулы, переходящих друг в друга при операциях симметрии, свойственных данной молекуле, электронная плотность дол-

C_2
 C_3
 i
 $S_6; C_3 (\parallel S_6)$
 σ
 $C_3; 2\sigma_v$
 $C_3; 3\sigma_v$
 $C_4; C_2 (\parallel C_4); 4\sigma_v$
 $C_6; C_3 (\parallel C_6); C_2 (\parallel C_6); 6\sigma_v$
 $3C_2 (C_2^{(1)} \perp C_2^{(2)} \perp C_2^{(3)})$
 $C_3; 3C_2 (C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)} \perp C_3)$
 $C_2; \sigma_h; i$
 $C_2; \sigma_h; S_3 (\parallel C_3)$
 $3C_2 (C_2^{(1)} \perp C_2^{(2)} \perp C_2^{(3)}); S_4 (\parallel C_2); 2\sigma_d (\parallel S_4)$
 $C_3; 3C_2 (\perp C_3); S_6 (\parallel C_3); i; 3\sigma_d$
 $3C_2 (C_2^{(1)} \perp C_2^{(2)} \perp C_2^{(3)}); 3\sigma (\sigma^{(1)} \perp \sigma^{(2)} \perp \sigma^{(3)}); i$
 $C_3; 3C_2 (\perp C_3); 3\sigma_v; \sigma_h$
 $C_4; 4C_2 (\perp C_4); 4\sigma_v; \sigma_h; C_2 (\parallel C_4); S_4 (\parallel C_4); i$
 $C_6; 6C_2 (\perp C_6); 6\sigma_v; \sigma_h; C_2 (\parallel C_6); C_3 (\parallel C_6); S_6 (\parallel C_6); i$
 $3C_2 (C_2^{(1)} \perp C_2^{(2)} \perp C_2^{(3)}); 4C_3$
 $3C_2 (C_2^{(1)} \perp C_2^{(2)} \perp C_2^{(3)}); 4C_3; 6\sigma; 3S_4 (\parallel C_2)$

сь порядка p ; S_p — зеркально-поворотная ось порядка p ; i —
 ось симметрии; σ_v — плоскость симметрии, параллельная
 плоскости симметрии, перпендикулярная к оси симметрии; σ_d —
 плоскость симметрии, перпендикулярная к оси симметрии; σ_d —
 плоскость, пополам угол между осями второго порядка; $C_p (\perp C_1)$
 перпендикулярная к оси симметрии $C_{p'}$; $C_p (\parallel C_{p'})$ — ось симм-
 сью $C_{p'}$

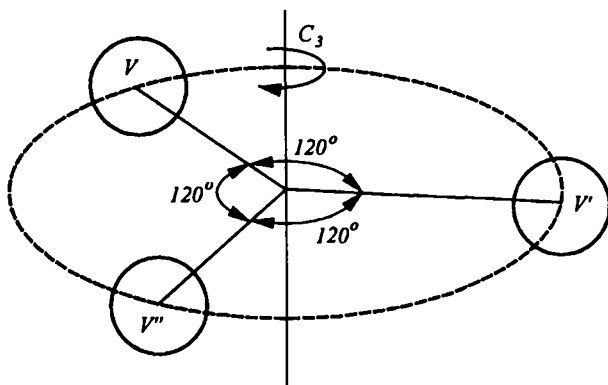


Рис. 6.8. Симметрия относительно оси третьего порядка

жна быть одинаковой. Это значит, что квадрат волновой функции, который эту плотность определяет, не должен меняться при переходе из одной симметричной области в другую. Стало быть, например, для двух точек с координатами x, y, z и x', y', z' , симметричных относительно центра или плоскости, должно быть

$$\psi^2(x, y, z) = \psi^2(x', y', z'),$$

$$\psi(x, y, z) = \pm \psi(x', y', z').$$

Операция замены в функции координат некоторой точки пространства координатами точки, симметричной относительно данного элемента симметрии, называется *операцией симметрии*. Этой операции может быть сопоставлен соответствующий оператор симметрии. Тогда можно сказать, что при действии на функцию оператора симметрии, отвечающего элементу симметрии второго порядка, собственная функция либо остается неизменной, либо меняет свой знак на противоположный. В первом случае функция называется *симметричной* относительно данного элемента симметрии, а во втором — *антисимметричной*. Значение квадрата волновой функции при действии на нее оператора симметрии не изменяется. К этому выводу можно также прийти из соображений инвариантности $\bar{H}$ и подынтегрального выражения в интеграле нормировки при операциях симметрии.

При наличии элементов симметрии третьего и более высокого порядков уже имеется три или более симметричных точек, для которых значе-

ния квадратов волновых функций должны остаться неизменными. При этом, если при действии операторов симметрии второго порядка координаты точек преобразуются парами, т.е. координата x одной точки переходит в координату x' другой точки, координата y одной точки переходит в координату y' другой точки и т.д., то при операции вращения вокруг оси, например, третьего порядка, совмещенной с осью z , сразу пара координат x и y переходит в пару координат x' и y' другой точки. Одновременно пара координат x' и y' переходит в пару координат x'' и y'' третьей симметричной точки, а ее координаты — в координаты x и y первой точки. Таким образом происходит совместное одновременное преобразование координат в разных точках пространства.

Как можно показать, при наличии в молекуле элементов симметрии третьего и более высокого порядков появятся вырожденные решения, т.е. такие значения энергии молекулы, которым соответствуют две или более собственных функции. В этом случае плотность состояния определяется суммой квадратов вырожденных волновых функций, и требование неизменности значения функции плотности состояния в симметричных точках пространства молекулы приводит к требованию инвариантности суммы квадратов волновых функций вырожденного состояния относительно соответствующей операции симметрии.

Симметрия волновых функций имеет большое значение при вычислении разного рода интегралов, встречающихся в квантово-химических расчетах. Основное требование при этом заключается в том, чтобы подынтегральное выражение не менялось при всех операциях симметрии, допускаемых молекулой. В противном случае интеграл обращается в нуль.

Отсюда, в частности, следует, что $s_{nm} = \int \psi_n \psi_m dV = 0$ и

$h_{nm} = \int \psi_n \hat{H} \psi_m dV = 0$, если функции ψ_n и ψ_m принадлежат разным типам симметрии, т.е. при действии операторов симметрии меняются по-разному. Равенство нулю первого интеграла очевидно, а равенство нулю второго интеграла связано с тем, что действие оператора $\hat{H}$ на функцию не меняет ее симметрии.

При решении квантовой задачи вариационным методом использование в качестве базисных функций Φ_k , обладающих определенной симметрией, дает возможность существенно упростить задачу благодаря обращению большого числа матричных элементов s_{nm} и h_{km} в нуль.

§ 6.5. Симметризованные ЛКАО. Гибридизация

В этом параграфе рассмотрим важный вопрос о построении волновых электронных функций, обладающих свойствами симметрии.

Как уже указывалось ранее (см. § 6.4), если молекула обладает элементами симметрии, то ее собственные функции должны вполне определенным образом преобразовываться при всех операциях симметрии, соответствующих элементам второго порядка, электронные собственные функции должны быть симметричными либо антисимметричными.

Выясним, каким способом могут быть построены симметризованные функции (будем их называть молекулярными орбиталями симметрии — МОС), если пользоваться в качестве основы ЛКАО.

Введем понятия эквивалентных атомов и АО. Эквивалентными атомами в симметричной молекуле будем называть такие атомы одного сорта, которые переходят друг в друга при всех операциях симметрии молекулы либо остаются неизменными. Так, например, эквивалентными являются два атома водорода и два атома углерода в ацетилене, четыре атома водорода в этилене и метане и т.д.

В методе ЛКАО на каждом атоме центрируются свои АО. Назовем эквивалентными такие АО эквивалентных атомов, которые без изменений переходят друг в друга при всех операциях симметрии молекулы. Такими эквивалентными АО будут, очевидно, любые орбитали типа s , так как они обладают сферической симметрией и включают только радиальную часть. Конечно, при этом подразумевается, что экспоненциальные множители в АО для эквивалентных атомов выбираются одинаковыми. Гораздо сложнее происходит с АО типов p , d и т.д. Эти АО включают не только радиальные части, но и угловые и зависят от ориентации своих локальных осей координат по отношению к декартовым осям координат, общим для всей молекулы. Далеко не всегда поэтому, а скорее как исключение, можно выбрать такую ориентацию АО типов p , d для эквивалентных атомов, чтобы АО соответствовали требованию эквивалентности. К счастью, эта проблема во многих случаях разрешается, если перейти от обычных АО (водородоподобных или слэтеровских) к линейным комбинациям центрированных на одном атоме АО, которые будут обладать свойством эквивалентности относительно элементов симметрии молекулы.

Построенные таким образом новые атомные орбитали называются *гибридными АО (ГАО)*. О некоторых их свойствах уже говорилось в гл. 1. Отмечалось, в частности, что они обладают резко выраженной направленностью, что приводит к повышению электронной плотности в промежутке между двумя атомами связи, а это как раз является важным условием образования устойчивой геометрической конфигурации молекулы.

Рассмотрим более подробно способ построения гибридных орбиталей на нескольких частных, но тем не менее имеющих большое распространение примерах.

sp-Гибридизация. Пусть имеем некоторый атом с одной *s*- и одной *p_x*-орбиталью, расположенной вдоль оси *x* (рис. 6.9). Ставится задача построить такие две гибридные орбитали, которые были бы эквивалентны относительно центра симметрии, совмещенного с атомом, плоскости симметрии, перпендикулярной оси *x* или оси симметрии второго порядка, также перпендикулярной оси *x*. Функция *p_x* этим свойством не обладает, так как меняет знак при отражении в плоскости или повороте вокруг оси.

Составим две новые гибридные функции (ГАО) или линейные комбинации исходных

$$\begin{aligned}\chi_1^{(\Gamma)} &= c_{1s}\chi_s + c_{1p}\chi_{p_x}, \\ \chi_2^{(\Gamma)} &= c_{2s}\chi_s + c_{2p}\chi_{p_x}\end{aligned}\quad (6.27)$$

и потребуем, чтобы гибридные АО были нормированными, ортогональными и симметричными относительно плоскости и оси симметрии. Имеем

$$\begin{aligned}1 &= \int (\chi_1^{(\Gamma)})^2 dV = c_{1s}^2 \int \chi_s^2 dV + c_{1p}^2 \int \chi_{p_x}^2 dV + \\ &+ 2c_{1s}c_{1p} \int \chi_s \chi_{p_x} dV = c_{1s}^2 + c_{1p}^2; \\ 1 &= \int (\chi_2^{(\Gamma)})^2 dV = c_{2s}^2 + c_{2p}^2; \\ 0 &= \int \chi_1^{(\Gamma)} \chi_2^{(\Gamma)} dV = c_{1s}c_{2s} + c_{1p}c_{2p}.\end{aligned}\quad (6.28)$$

Здесь учтено, что функции χ_s и χ_p , принадлежащие одному центру, нормированы и ортогональны.

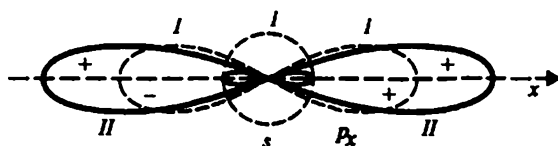


Рис. 6.9. Негибридные s - и p_x -АО (I) и гибридные sp -орбитали (II), симметричные относительно элемента второго порядка

Требование симметрии относительно плоскости, перпендикулярной к оси x , означает, что

$$\chi_1^{(\Gamma)}(x) = \chi_2^{(\Gamma)}(-x)$$

или

$$c_{1s}\chi_s(x) + c_{1p}\chi_{p_x}(x) = c_{2s}\chi_s(-x) + c_{2p}\chi_{p_x}(-x). \quad (6.29)$$

Так как $\chi_s(x) = \chi_s(-x)$ и $\chi_{p_x}(x) = -\chi_{p_x}(-x)$, то отсюда заключаем, что должно быть

$$c_{1s} = c_{2s} \text{ и } c_{1p} = -c_{2p}.$$

Воспользовавшись уравнениями (6.28), найдем тогда

$$0 = c_{1s}^2 - c_{1p}^2, \text{ или } c_{1s} = \pm c_{1p} = 1/\sqrt{2} \quad (6.30)$$

(чтобы выполнялась нормировка).

Искомые симметричные ГАО будут иметь вид

$$\begin{aligned} \chi_1^{(\Gamma)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_s + \chi_{p_x}), \\ \chi_2^{(\Gamma)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_s - \chi_{p_x}). \end{aligned} \quad (6.31)$$

Форма их показана на рис. 6.9. Видно, что они обладают направленными свойствами, причем максимумы $(\chi_1^{(\Gamma)})^2$ и $(\chi_2^{(\Gamma)})^2$ смещены по отношению к атому соответственно вправо и влево.

Если рассмотреть линейную симметричную группировку атомов АВА с гибридными орбиталями рассмотренного типа на атоме В, то такие ор-

битали обеспечат большую электронную плотность на связи АВ, чем обычные.

sp^2 -Гибридизация. Рассмотрим способ построения трех эквивалентных ГАО на одном центре с симметрией C_{3h} , т.е. симметричных относительно оси третьего порядка и плоскости, перпендикулярной к ней. Такие орбитали могут быть построены из одной s -АО и двух p_x - и p_y -АО. Подобные гибридные АО встречаются в плоских симметричных молекулах типа A_3B (рис. 6.10) или атомных группировках, имеющих локальную симметрию этого вида.

Выберем расположение p_x - и p_y -АО, как показано на рис. 6.10. Ставится задача: построить три эквивалентные ГАО, отвечающие симметрии C_{3h} , т.е. лежащие в одной плоскости (xy) и переходящие друг в друга при вращении вокруг оси третьего порядка, перпендикулярной чертежу, или при отражениях в плоскостях, проходящих через эту ось и прямые a, b, c , расположенные под углами в 120° ($2\pi/3$) друг к другу.

Находим ГАО в форме ЛКАО вида

$$\chi_i^{(\Gamma)} = c_{is}\chi_s + (c_{ip_x}x + c_{ip_y}y)f_p(r) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (6.32)$$

Здесь учтено, что радиальные части p -АО одинаковы и сами p -орбитали представляются произведениями

$$\begin{aligned} \chi_{p_x} &= x f_p(r), \\ \chi_{p_y} &= y f_p(r), \end{aligned} \quad (6.33)$$

где $f_p(r)$ — радиальные части АО.

Условия нормировки и ортогональности ГАО запишутся следующим образом (учтено, что АО ортонормированы):

$$\begin{aligned} 1 &= c_{is}^2 + c_{ip_x}^2 + c_{ip_y}^2, \\ 0 &= c_{is}c_{js} + c_{ip_x}c_{jp_x} + c_{ip_y}c_{jp_y} \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots; i \neq j). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Воспользуемся теперь условием эквивалентности ГАО. Для этого рассмотрим три эквивалентные точки, лежащие на пересечении прямых a, b и c и окружности единичного радиуса (см. рис. 6.10). Координаты этих точек соответственно: $(1, 0)$; $(-1/2, \sqrt{3}/2)$; $(-1/2, -\sqrt{3}/2)$. Гибридные АО в этих точках должны быть равны друг другу. Сравнивая их последовательно друг с другом и учитывая, что s -составляющие $f_p(r)$ не меняются

при переходе от одной рассматриваемой точки к другой, найдем, приравняв коэффициенты при радиальных частях АО и ГАО:

$$\begin{aligned} c_{1s} &= c_{2s} = c_{3s} = c_s, \\ c_{1p_x} &= -\frac{1}{2}c_{2p_x} + \frac{\sqrt{3}}{2}c_{2p_y} = -\frac{1}{2}c_{3p_x} - \frac{\sqrt{3}}{2}c_{3p_y}. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Отсюда $c_{2p_x} = c_{3p_x}$; $c_{2p_y} = -c_{3p_y}$.

Используя затем условие нормировки второй ГАО и ее ортогональности третьей ГАО [см.(6.34)], получим:

$$\begin{aligned} c_s^2 + c_{2p_x}^2 + c_{2p_y}^2 &= 1, \\ c_s^2 + c_{2p_x}^2 - c_{2p_y}^2 &= 0, \end{aligned}$$

т.е. $c_{2p_y} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, (6.36)

$$c_s^2 + c_{2p_x}^2 = \frac{1}{2}.$$

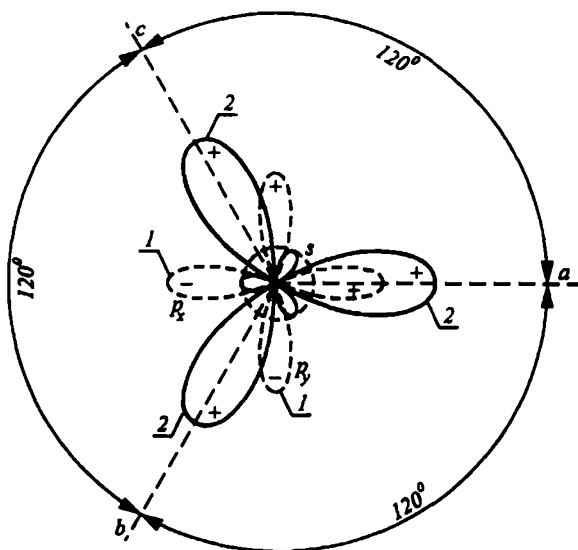


Рис. 6.10. Негибридные s -, p_x - и p_y -АО (1) и симметризованные гибридные орбитали (2): ось третьего порядка проходит перпендикулярно чертежу через атом

Далее заметим, что p_y -АО антисимметрична относительно оси x , и ее вклад в ГАО, направленную вдоль оси x (или прямой a), обязательно внесет антисимметрию в такую ГАО. Так как нам требуется построить симметричную относительно плоскости σ_a ГАО, то следует считать $c_{1p_y} = 0$.

Из условия нормировки и ортогональности первой и второй ГАО получим, учитывая формулы (6.36),

$$\begin{aligned} c_s^2 + c_{1p_x}^2 &= 1, \\ c_s^2 + c_{2p_x}^2 &= \frac{1}{2}, \\ c_s^2 + c_{1p_x} c_{2p_x} &= 0. \end{aligned} \quad (6.37)$$

С другой стороны, пользуясь уравнением (6.35), имеем

$$2c_{1p_x} + c_{2p_x} = \sqrt{3}c_{2p_y},$$

или, возводя в квадрат,

$$4c_{1p_x}^2 + c_{2p_x}^2 + 4c_{1p_x} c_{2p_x} = \frac{3}{2},$$

или

$$4c_{1p_x}^2 + c_{2p_x}^2 - 4c_s^2 = \frac{3}{2}.$$

Это вместе с выражениями (6.37) дает новую систему уравнений относительно квадратов искомых коэффициентов:

$$\begin{aligned} c_s^2 + c_{1p_x}^2 &= 1, \\ c_s^2 + c_{2p_x}^2 &= \frac{1}{2}, \\ 4c_{1p_x}^2 + c_{2p_x}^2 - 4c_s^2 &= \frac{3}{2}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Решая ее, найдем

$$c_s^2 = \frac{1}{3}; c_{1p_x}^2 = \frac{2}{3}; c_{2p_x}^2 = \frac{1}{6}. \quad (6.39)$$

Нетрудно убедиться, что всем требованиям, предъявляемым к ГАО, удовлетворяет следующее решение:

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad c_{1p_x} = \sqrt{2/3}; \quad c_{2p_x} = -\frac{1}{\sqrt{6}}; \quad c_{1p_y} = 0;$$

$$c_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad c_{3p_x} = -\frac{1}{\sqrt{6}}; \quad c_{3p_y} = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Окончательно, для ГАО получим

$$\chi_1^{(\Gamma)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_s + \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_{p_x},$$

$$\chi_2^{(\Gamma)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_y}, \quad (6.40)$$

$$\chi_3^{(\Gamma)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_y}.$$

Вид ГАО показан на рис. 6.10.

sp³-Гибридикация. Рассмотрим теперь последний случай построения четырех эквивалентных ГАО, отвечающих симметрии T_d . Такие атомные орбитали встречаются, например, у атома углерода в молекуле метана CH_4 .

Оси координат и расположения *s*- и *p*-АО показаны на рис. 6.11,а. Гибридные орбитали направим к вершинам куба (рис. 6.11,б). Вершины куба, в которые «направлены» ГАО, являются эквивалентными точками и имеют координаты: (a, a, a) ; $(-a, -a, a)$; $(-a, a, -a)$; $(a, -a, -a)$; ($2a$ — сторона куба). Гибридные АО строим из *s*- и трех (p_x -, p_y -, p_z -) атомных орбиталей с коэффициентами c_{is} , c_{ip_x} , c_{ip_y} , c_{ip_z} . Условия ортогональности и нормировки дадут

$$\begin{aligned} c_{is}^2 + c_{ip_x}^2 + c_{ip_y}^2 + c_{ip_z}^2 &= 1 \quad (i = 1, 2, 3, 4); \\ c_{is}c_{js} + c_{ip_x}c_{jp_x} + c_{ip_y}c_{jp_y} + c_{ip_z}c_{jp_z} &= 0 \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (6.41)$$

Сравнивая значения ГАО в вершинах куба по аналогии со случаем sp^2 -гибридизации, получим:

$$\begin{aligned} c_{1s} &= c_{2s} = c_{3s} = c_{4s} = c_s, \\ ac_{1p_x} + ac_{1p_y} + ac_{1p_z} &= -ac_{2p_x} - ac_{2p_y} + ac_{2p_z} = \\ &= -ac_{3p_x} + ac_{3p_y} - ac_{3p_z} = -ac_{4p_x} - ac_{4p_y} - ac_{4p_z}. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Эти равенства удовлетворяются, если считать

$$\begin{aligned} c_{1p_x} &= -c_{2p_x} = -c_{3p_x} = c_{4p_x} = c_{p_x}, \\ c_{1p_y} &= -c_{2p_y} = c_{3p_y} = -c_{4p_y} = c_{p_y}, \\ c_{1p_z} &= c_{2p_z} = -c_{3p_z} = -c_{4p_z} = c_{p_z}. \end{aligned}$$

Учитывая формулу (6.41) получим:

$$\begin{aligned} c_s^2 + 3c_{p_x}^2 &= 1, \\ c_s^2 - c_{p_x}^2 - c_{p_y}^2 + c_{p_z}^2 &= 0, \\ c_s^2 - c_{p_x}^2 + c_{p_y}^2 - c_{p_z}^2 &= 0, \\ c_s^2 + c_{p_x}^2 - c_{p_y}^2 - c_{p_z}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Решая (6.43), найдем

$$c_s^2 = \frac{1}{4}; \quad c_{p_x}^2 = c_{p_y}^2 = c_{p_z}^2 = \frac{1}{4}.$$

Стало быть, искомые гибридные АО должны быть следующими:

$$\begin{aligned} \chi_1^{(\Gamma)} &= \frac{1}{2}\chi_s + \frac{1}{2}\chi_{p_x} + \frac{1}{2}\chi_{p_y} + \frac{1}{2}\chi_{p_z}, \\ \chi_2^{(\Gamma)} &= \frac{1}{2}\chi_s - \frac{1}{2}\chi_{p_x} - \frac{1}{2}\chi_{p_y} + \frac{1}{2}\chi_{p_z}, \end{aligned}$$

$$\chi_3^{(\Gamma)} = \frac{1}{2}\chi_s - \frac{1}{2}\chi_{p_x} + \frac{1}{2}\chi_{p_y} - \frac{1}{2}\chi_{p_z}, \quad (6.44)$$

$$\chi_4^{(\Gamma)} = \frac{1}{2}\chi_s + \frac{1}{2}\chi_{p_x} - \frac{1}{2}\chi_{p_y} - \frac{1}{2}\chi_{p_z}.$$

Рассмотренные три случая обычно дают возможность построить эквивалентные ГАО для всех углеводородов, общая и локальная симметрия которых сводится к подобным типам. Однако в тех случаях, когда имеем симметрию, включающую ось четвертого порядка (например, с группой C_{4h}), построить эквивалентные гибридные орбитали только из АО s - и p -типа уже не удастся. Приходится включать АО типа d , а иногда и более сложные. Так обстоит дело в комплексных соединениях. При этом способ построения ГАО остается прежним, хотя выкладки, разумеется, усложняются.

Теперь необходимо выяснить, каким образом могут быть построены молекулярные орбитали симметрии, если пользоваться ГАО. Чтобы было более понятно, продемонстрируем это на примере молекулы этилена.

Введем базис АО, состоящий из $1s$ -орбиталей, центрированных на атомах водорода, sp^2 -орбиталей, центрированных на атомах углерода и ориентированных в плоскости молекулы так, что одна из ГАО направлена по оси $C=C$, и двух p_z -орбиталей, центрированных также на атомах углерода. Условно расположение АО показано на рис. 6.12.

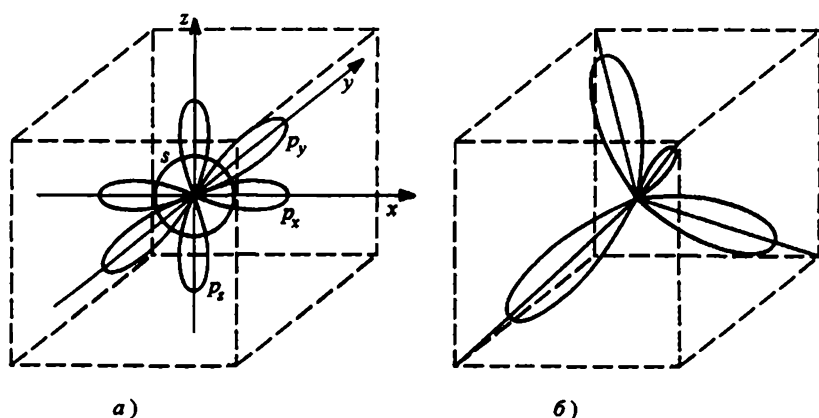


Рис. 6.11. Негибридные s -, p_x -, p_y -, p_z -АО (а) и симметризованные гибридные орбитали (б): для упрощения рисунка «малые лепестки» гибридных орбиталей не показаны

Все $1s$ -орбитали атомов водорода эквивалентны, так как переходят одна в другую при операциях симметрии, допустимых в молекуле. Напомним, что молекула этилена принадлежит к группе симметрии V_h и имеет центр симметрии, три взаимно перпендикулярные оси симметрии второго порядка, пересекающиеся в центре симметрии и три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Все эти элементы симметрии показаны на рис. 6.12.

Эквивалентными являются также четыре ГАО атомов углерода (помеченные номерами 1,2,3,4) и две ГАО углерода, помеченные индексами 5 и 6. Атомные орбитали углерода типа p_z эквивалентными не являются. Этот недостаток можно устранить, введя sp_z -гибридные орбитали, «смешав» p_z -состояние с дополнительными $3s$ -АО. Можно, однако, поступить и иначе.

Вернемся к группам эквивалентных орбиталей и посмотрим, какими свойствами будут обладать матричные элементы s_k и h_k при наличии в молекуле эквивалентных орбиталей. Из наглядных соображений следует, что все кулоновские интегралы $h_{kk} = h_N$ для эквивалентных орбиталей будут одинаковыми и, кроме того, должно быть $h_{N_1, N_2} = h_{N_3, N_4} = h'_N$; $h_{N_1, N_3} = h_{N_2, N_4} = h''_N$; $h_{N_1, N_4} = h_{N_2, N_3} = h'''_N$. (Заметим, что хотя резонансные интегралы для удаленных АО очень малы и ими обычно пренебрегают, однако сейчас мы будем их учитывать.)

Часть матрицы H , относящейся к s -орбиталям атомов водорода, будет, следовательно, иметь вид

$$\begin{bmatrix} h_N & h'_N & h''_N & h'''_N \\ h'_N & h_N & h'''_N & h''_N \\ h''_N & h'''_N & h_N & h'_N \\ h'''_N & h''_N & h'_N & h_N \end{bmatrix}. \quad (6.45)$$

Можно заметить, что симметрия молекулы отразилась в появлении одинаковых элементов в матрице H . Аналогичную структуру будет иметь матрица S для группы тех же АО.

Все сказанное в равной степени относится и к группе из ГАО с номерами 1, 2, 3 и 4 эквивалентных атомов углерода (см. рис. 6.12). В самом деле, для ГАО могут быть получены формулы, совершенно аналогичные (6.12), (6.13), (6.18), с заменой лишь E_k средней энергией ГАО или линейной комбинацией E_k для всех АО, входящих в гибридную. Вообще же

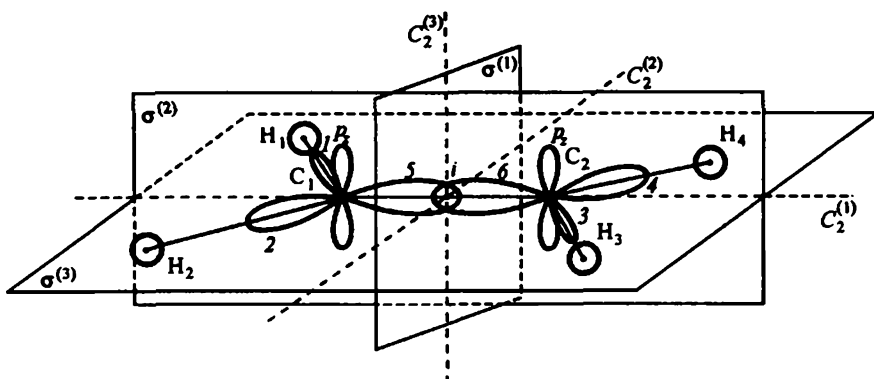


Рис. 6.12. Гибридные АО в молекуле этилена: группы эквивалентных АО образуют четыре s-орбитали атомов водорода (1, 2, 3 и 4 – sp^2 -орбитали атомов углерода; 5, 6 – sp^2 -орбитали атомов углерода)

нетрудно выразить h_{kk} и h_{kl} интегралы ГАО через линейные комбинации интегралов, входящих в них АО.

Матрица H для ГАО с номерами 5 и 6 будет иметь вид:

$$\begin{bmatrix} h_C & h'_C \\ h'_C & h_C \end{bmatrix}, \quad (6.46)$$

где h_C — кулоновский интеграл ГАО 5 атома углерода и h'_C — резонансный интеграл орбиталей 5 и 6. Аналогичную структуру имеет и матрица S. Важнейшим следствием этого является то, что такие матрицы могут быть приведены к диагональному виду с помощью стандартных преобразований исходного базиса вне зависимости от численного значения матричных элементов. Укажем без доказательства, что, если перейти к новому базису вида

$$\begin{aligned} \Phi_{1H}^{(s)} &= \frac{1}{2}\chi_{1s,H_1} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_2} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_3} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_4}, \\ \Phi_{2H}^{(s)} &= \frac{1}{2}\chi_{1s,H_1} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_2} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_3} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_4}, \\ \Phi_{3H}^{(s)} &= \frac{1}{2}\chi_{1s,H_1} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_2} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_3} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_4}, \\ \Phi_{4H}^{(s)} &= \frac{1}{2}\chi_{1s,H_1} + \frac{1}{2}\chi_{1s,H_2} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_3} - \frac{1}{2}\chi_{1s,H_4} \end{aligned} \quad (6.47)$$

(аналогично для четырех эквивалентных ГАО с номерами 1, 2, 3, 4 атомов углерода), то

$$\varphi_{1C}^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{C_3}^{(\Gamma)} + \chi_{C_6}^{(\Gamma)}),$$

$$\varphi_{2C}^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{C_3}^{(\Gamma)} - \chi_{C_6}^{(\Gamma)}),$$

где χ_{1s, H_1} — АО атомов водорода и $\chi_{C_3}^{(\Gamma)}, \chi_{C_6}^{(\Gamma)}$ — ГАО атомов углерода, то тогда все недиагональные элементы в матрице (6.45) и аналогичной ей матрице для ГАО с номерами 1, 2, 3, 4 атомов углерода и недиагональные элементы в матрице (6.46) исчезнут. Исчезнут также и многие матричные элементы в тех частях матриц H и S , которое содержат интегралы s_{kl} и h_{kl} , включающие АО и ГАО разных эквивалентных групп.

Чтобы понять это, рассмотрим, как ведут себя функции $\varphi^{(s)}$ по отношению к операциям симметрии, допускаемым молекулой. Начнем с простейших $\varphi_{1C}^{(s)}$ и $\varphi_{2C}^{(s)}$. Из вида ГАО $\chi_{C_3}^{(\Gamma)}$ и $\chi_{C_6}^{(\Gamma)}$ можно сразу заключить, что значение функции $\varphi_{1C}^{(s)}$ не будет меняться ни при одной операции симметрии, допускаемой молекулой этилена. Поэтому она является полностью симметричной. Функция $\varphi_{2C}^{(s)}$ меняет знак при отражении в плоскости $\sigma^{(1)}$, при повороте вокруг осей второго порядка $C_2^{(2)}$ и $C_2^{(3)}$ и при инверсии относительно центра симметрии, т.е. при действии тех операций, которые ставят функцию $\chi_{C_3}^{(\Gamma)}$ на место функции $\chi_{C_6}^{(\Gamma)}$ и наоборот. Таким образом, относительно этих элементов симметрии орбиталь $\varphi_{2C}^{(s)}$ антисимметрична.

Рассмотрим теперь орбитали для атомов водорода. При действиях операции симметрии эквивалентные АО будут меняться местами. Видно, что при этом функция $\varphi_{1H}^{(s)}$ не изменится и будет, следовательно, полностью симметричной.

Функция $\varphi_{2H}^{(s)}$ изменит знак при отражении в плоскости $\sigma^{(2)}$, повороте вокруг осей $C_2^{(1)}$ и $C_2^{(3)}$, т.е. будет относительно этих элементов антисимметричной. При других операциях симметрии она не меняет знак и является по отношению к ним симметричной.

Функция $\varphi_{3H}^{(s)}$ антисимметрична относительно плоскости $\sigma^{(2)}$, осей $C_2^{(1)}$. Относительно других элементов она симметрична.

Функция $\varphi_{4H}^{(s)}$ антисимметрична относительно плоскости $\sigma^{(1)}$, центра симметрии, осей $C_2^{(2)}$ и $C_2^{(3)}$. Относительно других элементов симметрии эта функция симметрична.

Аналогичная ситуация будет и для функций, построенных по правилу (6.47) из четырех эквивалентных ГАО с номерами 1, 2, 3, 4 атомов углерода.

Функции с индексом (s) , оказывается, ведут себя вполне определенным образом по отношению к операциям симметрии молекулы. Будем называть их поэтому *молекулярными орбиталями симметрии* (МОС). Такие МОС могут быть построены во всех случаях, когда молекула обладает хотя бы одним элементом симметрии.

Из приведенного примера видно, что различные орбитали симметрии для одной группы эквивалентных АО или ГАО отличаются тем свойством, что, если взять любую пару из них, то обязательно найдется хотя бы один такой элемент симметрии, относительно которого одна МОС из пары будет симметричной, а вторая — антисимметричной. Такой элемент симметрии делит все пространство задания функций на две симметричные части, в которых произведения функций равны и различаются лишь знаком. Поэтому для таких функций интеграл $\int \varphi_1^{(s)} \varphi_2^{(s)} dV$, взятый по всему пространству, должен быть равен нулю. Будут равны нулю также и интегралы типа $\int \varphi_1^{(s)} \hat{H} \varphi_2^{(s)} dV$.

В самом деле, оператор энергии $\hat{H}$ является всегда полносимметричным и его действие на некоторую функцию свойств симметрии этой функции не меняет. Оператор $\hat{H} = \hat{T}_s + \hat{U}$ содержит потенциальную часть, которая сохраняется неизменной при любых операциях симметрии и ум-

ножение на которую изменить свойства симметрии функции $\varphi_2^{(s)}$ не может, и кинетическую часть, в которой производится двойное дифференцирование функции $\varphi_2^{(s)}$. Выясним, что произойдет при двойном дифференцировании. Если функция $\varphi_2^{(s)}$ симметрична относительно какого-нибудь элемента симметрии, то это означает, что если в некоторой области «слева» от элемента симметрии функция возрастает, то в симметричной области «справа» от него она должна убывать. У антисимметричной функции имеет место обратное. Тогда первая производная в симметричных областях «справа» и «слева» от элемента симметрии в первом случае будет иметь разные знаки, а во втором — одинаковые. Таким образом, однократное дифференцирование приводит к изменению четности функции. Стало быть, повторное дифференцирование эту четность восстановит.

К этому же выводу можно прийти и базируясь просто на определении частной производной как предела отношения разности функций при двух близких значениях аргумента к разности аргументов и применяя к соответствующим выражениям правила преобразования функции при операциях симметрии. Поэтому подынтегральное выражение в интеграле

$\int \varphi_1^{(s)} \hat{H} \varphi_2^{(s)} dV$ должно вести себя совершенно подобно произведению

$\varphi_1^{(s)} \varphi_2^{(s)}$ в смысле отношения к операциям симметрии молекулы. Стало быть, в тех случаях, когда из-за симметрии МОС интеграл

$\int \varphi_1^{(s)} \varphi_2^{(s)} dV = 0$, то и интеграл $\int \varphi_1^{(s)} \hat{H} \varphi_2^{(s)} dV = 0$. Сказанное, очевидно,

верно и в том случае, когда МОС $\varphi_1^{(s)}$ и $\varphi_2^{(s)}$ относятся к разным группам эквивалентных АО или ГАО. Если же $\varphi_1^{(s)}$ и $\varphi_2^{(s)}$ имеют одинаковый тип симметрии, то такие интегралы отличны от нуля.

Отсюда можно сделать очень важный вывод: если в качестве базиса в пробной функции воспользоваться не АО или ГАО, а МОС, то выражение для $\bar{H}$ примет вид суммы квадратичных форм, каждая из которых содержит только коэффициенты c_k при МОС одного типа. Аналогичный вид будет иметь и квадратичная форма условия ортогональности. Задача приведения $\bar{H}$ к сумме квадратов сведется тогда к задаче приведения к сум-

ме квадратов ряда квадратичных форм для функций каждого типа симметрии или диагонализации ряда матриц H и S меньшего порядка. Тогда имеется возможность существенно упростить решение полной задачи.

В рассмотренном выше случае для молекулы этилена вместо матриц H и S десятого порядка (исключая p_z -функции) надо диагонализировать две матрицы второго и две матрицы третьего порядков.

Обратимся теперь к рассмотрению p_z -АО для двух атомов углерода. Эти орбитали антисимметричны относительно плоскости, и поэтому они не смешиваются со всеми остальными АО и МОС этилена. Сами по себе две такие АО не эквивалентны, но из них все же можно построить две МОС:

$$\begin{aligned}\varphi_1^{(s)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{p_z}^{(1)} + \chi_{p_z}^{(2)}), \\ \varphi_2^{(s)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{p_z}^{(1)} - \chi_{p_z}^{(2)}).\end{aligned}\tag{6.49}$$

Первая МОС $\varphi_1^{(s)}$ будет антисимметричной относительно плоскости молекулы $\sigma^{(3)}$, осей $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$ и центра симметрии. Вторая МОС $\varphi_2^{(s)}$ будет антисимметричной относительно плоскостей $\sigma^{(3)}$, $\sigma^{(1)}$ и оси $C_2^{(3)}$, т.е. эти функции будут обладать всеми признаками МОС.

Введение МОС, как уже указывалось, позволяет разбить все волновые функции на группы по признаку общности поведения при операциях симметрии молекулы. Для каждой группы решается своя квантово-механическая задача.

Важным классом молекул являются линейные и плоские. Для этих молекул все функции разбиваются на симметричные и антисимметричные относительно оси молекулы или плоскости. Первые принято называть σ -функциями, а вторые — π -функциями. В соответствии с этим следует выбирать АО и МОС.

Общая задача разделяется на задачу о σ - и π -составляющих и соответственно σ - и π -электронах.

§ 6.6. Метод наложения конфигураций

До сих пор при решении задачи о движении электронов в многоатомной молекуле учитывали только взаимодействие электронов с ядрами и отбрасывали ту часть оператора Шрёдингера, которая соответствовала отталкиванию электронов друг от друга. В данном параграфе изложим принципы решения электронной задачи с учетом электрон-электронного взаимодействия.

Рассмотрим сначала способ, основанный на поиске решений в форме линейных комбинаций детерминантных функций, каждая из которых является одним из возможных решений уравнения Шрёдингера без учета электрон-электронного взаимодействия. Способ построения подобных детерминантов подробно изложен выше. Остановимся на общих принципах получения решения в форме линейных комбинаций детерминантных функций.

Для этого предположим, что нами найдены точные функции, соответствующие задаче о движении одного-единственного электрона в поле неподвижных ядер. Вообще мы не знаем сейчас точного способа решения этой задачи. Однако, например, выбирая пробную функцию в форме достаточно длинных линейных комбинаций атомных орбиталей, можно, как указывалось, получить довольно хорошее приближение к точному решению. Поэтому такое предположение, при котором в состав детерминанта входят точные волновые функции, соответствующие задаче об электронном движении без учета электрон-электронного взаимодействия, является вполне приемлемым.

Рассмотрим ряд детерминантных функций, каждая из которых содержит определенный набор одноэлектронных волновых функций. В каждом одноэлектронном состоянии размещен один электрон. Будем употреблять для определенности спин-орбитали, т.е. функции, которые содержат пространственную и спиновую части. Для сокращения записей, однако, не будем выписывать отдельно пространственные и спиновые части, ограничившись одним символом ϕ_m . Каждый из таких детерминантов является собственной функцией уравнения Шрёдингера, записанного без учета электрон-электронного взаимодействия. Если составить подобные детерминанты для всех возможных или очень большого числа собственных функций, то тогда решение уравнения с дополнительными чле-

нами, учитывающими электрон-электронное взаимодействие, может быть получено в форме линейных комбинаций исходных детерминантных функций. Каждая такая детерминантная функция выражает одну из возможных конфигураций электронов. Поэтому подобный метод поиска точного решения называется *методом наложения конфигураций*.

Если имеется m одноэлектронных пространственных орбиталей, то из них можно построить $2m$ спин-орбиталей. В задаче о движении n электронов количество всевозможных детерминантов должно определяться числом всевозможных размещений всех n электронов на $2m$ спин-орбиталях, т.е. равняться числу сочетаний из $2m$ элементов по n , а именно,

$$C_{2m}^n = \frac{(2m)!}{n!(2m-n)!}. \text{ Уже при } m=4 \text{ и } n=2 \text{ получаем } C_{2m}^n = \frac{8!}{2!6!} = 28. \text{ С ростом } m \text{ и } n \text{ количество детерминантов растет очень быстро.}$$

К счастью, задача значительно упрощается, если учесть ортогональность детерминантных собственных функций по спину, а также ограничиться уточнением значений лишь для определенной небольшой группы электронных уровней энергии. Коэффициенты c_k в линейных комбинациях детерминантов

$$\psi = \sum_k c_k \Phi_k \quad (6.50)$$

могут быть определены с помощью вариационной процедуры. При подстановке пробной функции в форме линейных комбинаций детерминантов в уравнении Шрёдингера возникает снова задача о поиске экстремальных значений квадратичной формы на сфере единичного радиуса:

$$\bar{H} = \sum_{k,n} c_k c_n \int \Phi_k \hat{H} \Phi_n dV. \quad (6.51)$$

В самом деле, интегралы вида $\int \Phi_k \Phi_n dV$, соответствующие ранее рассмотренным интегралам перекрывания, равняются нулю, если под знак интеграла входят разные детерминантные функции, и единице, если под знак интеграла входят одинаковые детерминантные функции. Пока полагаем, что каждая детерминантная функция является одной из собственных функций многоэлектронной задачи без учета электрон-электронного взаимодействия. Это непосредственно следует из ортогональности всех возможных детерминантных функций, что, в свою очередь, автоматичес-

ки выполняется, если детерминантные функции образуются из функций, являющихся собственными функциями задачи о движении одного электрона в поле многих неподвижных ядер.

Таким образом, задача поиска экстремальных значений квадратичной формы

$$\bar{H} = \sum_{k,n} c_k c_n \int \Phi_k \hat{H} \Phi_n dV$$

сводится к диагонализации матрицы H с элементами

$$h_{kn} = \int \Phi_k \hat{H} \Phi_n dV = \int \Phi_k \hat{h} \Phi_n dV + \int \Phi_k \hat{g} \Phi_n dV.$$

В этой формуле символом $\hat{h}$ обозначена одноэлектронная часть, т.е. та часть полного гамильтониана молекулы, которая соответствует движению одного электрона в поле ядер. В раскрытом виде это выражение равно

$$\hat{h} = \sum_i \hat{T}_3(i) + \sum_i \left(\sum_a U(r_{ia}) \right) = \sum_i \hat{h}(i).$$

Символом $\hat{g}$ обозначена сумма

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i,j} U(i,j),$$

которая соответствует кулоновскому отталкиванию электронов.

Рассмотрим сначала ту часть матричных элементов, которая включает только операторы, соответствующие кинетической энергии электронов и притяжению электронов к ядрам, т.е. интегралы вида $\int \Phi_k \hat{h} \Phi_n dV$. Если детерминантная функция составлена из решений одноэлектронной задачи с учетом распределения электронов по состояниям, то она сама является решением задачи с оператором $\hat{h}$. Тогда $\hat{h} \Phi_n = E_n \Phi_n$ и $\int \Phi_k \hat{h} \Phi_n dV = E_n \int \Phi_k \Phi_n dV = 0$ при $k \neq n$ и E_n при $k=n$. Таким образом,

из-за ортогональности детерминантных собственных функций все одно-электронные части недиагональных матричных элементов будут равняться нулю.

Прежде чем перейти к дальнейшему изложению, посмотрим, какую роль играют спиновые части в спин-орбиталях, образующих детерминантные функции.

Если расписать детерминант подробно, то каждый его член будет представлять собой произведение спин-орбиталей. Так как спин-орбитали в свою очередь представляются произведением пространственной и спиновой частей, то, собирая вместе пространственные и спиновые части спин-орбиталей, получим для каждого члена в детерминанте произведение пространственных функций и спиновых функций, т.е. произведение вида $\prod_k \varphi_k(i) \prod_k s_k(i)$, где φ_k и s_k — пространственные и спиновые части спин-орбиталей. Различные слагаемые в детерминантной функции будут отличаться перестановкой индексов i электронов. Если рассмотреть матричные элементы между любыми детерминантными функциями оператора $\hat{A}$, действующего только на пространственные части собственных функций (к таким операторам относятся все операторы, с которыми здесь имеем дело, в частности, операторы $\hat{H}$, $\hat{\mu}$ и т.д.), то такие матричные элементы будут представляться линейными комбинациями членов вида:

$$\prod_k \varphi_k''(i) \hat{A} \prod_k \varphi_k'(i) \prod_k s_k''(i) s_k'(i) dV. \quad (6.52)$$

Штрихи относятся к комбинирующим детерминантным функциям. При вычислении матричных элементов пространственные части спин-орбиталей интегрируются, а по спиновым переменным для одинаковых индексов электронов проводится суммирование.

Если при этом спиновые состояния для двух электронных конфигураций (детерминантов) оказываются разными, то всегда при любой перестановке индексов электронов в спиновых частях спин-орбиталей одно из произведений спиновых составляющих обратится в нуль. Два одно-электронных состояния, отличающиеся проекциями спина, ортогональны, что и проявляется формально в обращении в нуль в этом случае суммы, взятой по спиновым переменным в формуле (6.52).

Все матричные элементы матрицы $\hat{H}$ при решении задачи методом наложения конфигураций, отвечающие парам комбинирующих детерминантных собственных функций с разными общими спинами, будут равны нулю.

Отсюда следует, что при решении задачи методом наложения конфигураций (в форме линейной комбинации детерминантов) необходимо пользоваться лишь конфигурациями с одинаковым общим спином.

Это правило обращения в нуль матричных элементов между детерминантными функциями сохраняется без изменений и в тех случаях, когда детерминанты строятся с помощью орбиталей самосогласованного типа (см. §6.8).

Полная задача о вычислении экстремальных значений квадратичной формы $\bar{H}$ в результате разбивается на ряд задач для каждого возможного спинового состояния. При этом соответственно уменьшается число детерминантных функций в линейной комбинации.

При построении линейной комбинации детерминантов необходимо, строго говоря, чтобы полная электронная функция была собственной функцией и оператора квадрата спина. Это приводит к дополнительным ограничениям, на которых останавливаться не будем.

Обратимся теперь к вычислению матричных элементов между детерминантными функциями для двухэлектронных частей оператора Шрёдингера, т.е. матричных элементов вида

$$\int \Phi' \hat{g} \Phi'' dV = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \Phi' \frac{1}{r_{ij}} \Phi'' dV, \quad (6.53)$$

где Φ' и Φ'' — детерминантные функции, построенные из ортонормированных спин-орбиталей. С целью большей наглядности всех выкладок рассмотрим частный случай трех электронов, размещенных на тройках спин-орбиталей, отвечающих двум различным электронным конфигурациям. Для сокращения записи обозначим эти спин-орбитали символами a', b', c' (для первой конфигурации) и a'', b'', c'' (для второй конфигурации).

Для матричного элемента взаимодействия конфигураций получим тогда

$$\int \Phi' \hat{g} \Phi'' dV = \frac{1}{6} \int [a'(1)b'(2)c'(3) + c'(1)a'(2)b'(3) +$$

$$\begin{aligned}
& +b'(1)c'(2)a'(3) - b'(1)a'(2)c'(3) - c'(1)b'(2)a'(3) - \\
& - a'(1)c'(2)b'(3)] \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \times \\
& [a''(1)b''(2)c''(3) + c''(1)a''(2)b''(3) + \dots] dV_1 dV_2 dV_3 .
\end{aligned} \tag{6.54}$$

Множитель $1/6$ возникает из-за условия нормировки детерминантной функции ($N = 1/\sqrt{n!}$, где n — число спин-орбиталей). Выделим в (6.54) слагаемое, содержащее $1/r_{12}$, и сгруппируем члены в детерминантах следующим образом:

$$\begin{aligned}
& \{[a'(1)b'(2) - b'(1)a'(2)]c'(3) + [c'(1)a'(2) - a'(1)c'(2)]b'(3) + \\
& + [b'(1)c'(2) - c'(1)b'(2)]a'(3)\} = \\
& = [d'(1,2)c'(3) + e'(1,2)b'(3) + f'(1,2)a'(3)]
\end{aligned} \tag{6.55}$$

(аналогично для второго детерминанта). Тогда для первого слагаемого в соотношении (6.54), содержащего множитель $1/r_{12}$, найдем:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{6} \left[\int d'(1,2)d''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int c'(3)c''(3) dV_3 + \right. \\
& + \int e'(1,2)e''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int b'(3)b''(3) dV_3 + \\
& + \int f'(1,2)f''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int a'(3)a''(3) dV_3 + \\
& + \int d'(1,2)e''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int c'(3)b''(3) dV_3 + \\
& + \int e'(1,2)d''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int b'(3)c''(3) dV_3 + \\
& \left. + \int d'(1,2)f''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \int c'(3)a''(3) dV_3 + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int f'(1,2)d''(1,2)\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 \int a'(3)c''(3)dV_3 + \\
& + \int e'(1,2)f''(1,2)\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 \int b'(3)a''(3)dV_3 + \\
& + \left. \int f'(1,2)e''(1,2)\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 \int a'(3)b''(3)dV_3 \right]. \quad (6.56)
\end{aligned}$$

Если комбинирующие электронные состояния содержат различные и ортогональные орбитали (ортогональность автоматически достигается, если в качестве таких орбиталей использовать собственные функции одноэлектронной задачи), то выражение (6.56) обратится в нуль.

Этот вывод сохраняется и в более общем случае и позволяет сформулировать правило, согласно которому отличны от нуля матричные элементы взаимодействия конфигураций, отличающихся друг от друга не более чем двумя спин-орбиталями. Если $a' = a''$, но $b' \neq b''$ и $c' \neq c''$ (причем, конечно, $a' \neq b' \neq c'$ и $a'' \neq b'' \neq c''$), то выражение (6.56) упрощается и принимает вид:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{6} \int f'(1,2)f''(1,2)\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 = \\
& = \frac{1}{6} \int [b'(1)c'(2) - c'(1)b'(2)]\frac{1}{r_{12}}[b''(1)c''(2) - c''(1)b''(2)]dV_1dV_2 = \\
& = \frac{1}{6} \int [b'(1)b''(1)c'(2)c''(2) + c'(1)c''(1)b'(2)b''(2)]\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 - \\
& - \frac{1}{6} \int [b'(1)c'(2)b''(1)c''(2) + c'(1)c''(1)b'(2)b''(2)]\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2 = \\
& = \frac{1}{3} \int [b'(1)b''(1)c'(2)c''(2) + b'(1)c''(1)c'(2)b''(2)]\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2. \quad (6.57)
\end{aligned}$$

Здесь учтено, что произведения спин-орбиталей в квадратных скобках отличаются только перестановкой индексов электронов и при интегрировании дадут одинаковые значения интегралов.

Если $a' = a''$, $b' = b''$, но $c' \neq c''$, то выражение (6.56) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} \left[\int e'(1,2) e''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \int f'(1,2) f''(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \right] = \\ & = \frac{1}{3} \int [c'(1) c''(1) a'(2) a''(2) - c'(1) a'(2) a''(1) c''(2)] \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \\ & + \frac{1}{3} \int [b'(1) b''(1) c'(2) c''(2) - b'(1) c'(2) c''(1) b''(2)] \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (6.58) \end{aligned}$$

Для диагонального элемента матрицы H , когда в двух детерминантах все спин-орбитали по парам одинаковы, т.е. $a' = a'' = a$, $b' = b'' = b$ и $c' = c'' = c$, выражение (6.56) станет равным

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} \left[\int d^2(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \int e^2(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \int f^2(1,2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \right] = \\ & = \frac{1}{3} \int [a^2(1) b^2(2) - a(1) b(1) a(2) b(2)] \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \\ & + \frac{1}{3} \int [a^2(1) c^2(2) - a(1) c(1) a(2) c(2)] \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \\ & + \frac{1}{3} \int [b^2(1) c^2(2) - b(1) c(1) b(2) c(2)] \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (6.59) \end{aligned}$$

Первые интегралы в каждом слагаемом (6.59) получили название *кулоновских двухэлектронных интегралов*. По своему смыслу они соответствуют кулоновской энергии отталкивания двух одноименных зарядов, распределенных в пространстве с плотностями, передаваемыми функциями соответственно a^2 , b^2 и c^2 . Вторые интегралы в каждом слагаемом получили название *обменных*. Они возникают из-за требования антисимметрии полной электронной функции.

Поскольку наряду с интегрированием надо еще провести суммирование по проекциям спинов электронов, то, если спин-орбитали, входящие

в обменный интеграл имеют противоположные спины, то такой обменный интеграл должен обращаться в нуль.

Выше было произведено вычисление одного слагаемого в полном матричном элементе, отвечающего множителю $1/r_{12}$. Вычисление двух других членов, содержащих множители $1/r_{13}$ и $1/r_{23}$, можно провести совершенно аналогичным образом, комбинируя слагаемые в детерминантах так, чтобы выделялась функция, содержащая индекс второго электрона (если интеграл содержит множитель $1/r_{13}$) и первого (если интеграл содержит множитель $1/r_{23}$). Например, для члена, содержащего $1/r_{13}$, запишем детерминант в форме:

$$\{[a'(1)c'(3) - c'(1)a'(3)]b'(2) + [c'(1)b'(3) - b'(1)c'(3)]a'(2) + [b'(1)a'(3) - a'(1)b'(3)]c'(2)\}. \quad (6.60)$$

Формула (6.60) в точности совпадает с формулой (6.55), если переменить индексы электронов. Поскольку такая операция на величинах соответствующих интегралов отразиться не должна, то это означает, что в результате получим значения составляющих матричного элемента, тождественно равные найденным выше для составляющей с множителем $1/r_{12}$. Все сказанное остается верным и для слагаемого, содержащего оператор $1/r_{23}$.

Суммирование трех одинаковых выражений приведет к исчезновению множителя $1/3$, и окончательно на основании формул (6.57) – (6.59) получим следующие выражения для двухэлектронной части отличных от нуля матричных элементов между детерминантами:

$$\int \left[b'(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} b''(1)c''(2) - b'(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} c''(1)b''(2) \right] dV_1 dV_2, \quad (6.61)$$

если $a' = a'' = a$, $b' \neq b''$ и $c' \neq c''$;

$$\begin{aligned} & \int \left[a(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} a(1)c''(2) - a(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} a(2)c''(1) \right] dV_1 dV_2 + \\ & + \int \left[b(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} b(1)c''(2) - b(1)c'(2) \frac{1}{r_{12}} b(2)c''(1) \right] dV_1 dV_2, \quad (6.62) \end{aligned}$$

если $a' = a'' = a$, $b' = b'' = b$ но $c' \neq c''$;

$$\begin{aligned} & \int \left[a^2(1) \frac{1}{r_{12}} b^2(2) - a(1)b(1) \frac{1}{r_{12}} a(2)b(2) \right] dV_1 dV_2 + \\ & + \int \left[a^2(1) \frac{1}{r_{12}} c^2(2) - a(1)c(1) \frac{1}{r_{12}} a(2)c(2) \right] dV_1 dV_2 + \\ & + \int \left[b^2(1) \frac{1}{r_{12}} c^2(2) - b(1)c(1) \frac{1}{r_{12}} b(2)c(2) \right] dV_1 dV_2, \end{aligned} \quad (6.63)$$

если $a' = a'' = a$, $b' = b'' = b$ и $c' = c'' = c$.

Формулы типа (6.61) – (6.63) остаются верными и в общем случае детерминантов произвольного порядка. Пользуясь такими формулами, можно найти матричные элементы для взаимодействия детерминантов (конфигураций) для любого конкретного случая. Чем длиннее будут выбраны линейные комбинации детерминантов, т.е. чем большее число членов в них войдет, тем точнее будет решение. Здесь имеется кажущаяся аналогия с линейными комбинациями атомных орбиталей, но следует иметь в виду, что атомные орбитали не являются решениями уравнения Шрёдингера для молекулы, в то время как детерминанты являются такими решениями, хотя и в частном случае отсутствия электрон-электронного взаимодействия. Поэтому можно ожидать, что при значительном увеличении числа детерминантных функций в линейных комбинациях получим результаты, сколь угодно приближающиеся к точным. Разумеется, при практических вычислениях приходится ограничивать число членов в линейных комбинациях детерминантов, и поэтому можно найти только приближенное решение.

Каждый отдельный детерминант соответствует вполне определенной энергии невзаимодействующих электронов или вполне определенной энергии электронной конфигурации. При учете электрон-электронного взаимодействия новые значения энергии оказываются относительно близкими к значениям энергий электронных конфигураций без учета взаимодействия электронов. Поэтому, если хотим с помощью приема наложения конфигураций получить точные значения энергий и собственных функций для каких-то состояний молекулы, то необходимо брать линейную комбинацию детерминантных функций нулевого приближения (т.е. такого,

в котором не учитывается электрон-электронное взаимодействие), которые по своим энергиям оказываются близкими к энергии уточняемого состояния.

Можно показать, что, если в линейную комбинацию ввести функции, отвечающие энергетическим состояниям, далеким от исходного, то их вклад оказывается малым. Это и создает возможность в реальных практических случаях ограничивать длину линейных комбинаций детерминантных функций, если ставится задача вычисления энергий и собственных функций с учетом электрон-электронного взаимодействия только для отдельных энергетических состояний. По целому ряду причин, о которых будем говорить ниже, такие вычисления обычно проводятся только для низших энергетических состояний (основного и ближайших возбужденных). При этом в линейную комбинацию детерминантов вводятся только такие конфигурации, которые обладают одинаковым полным спином.

§ 6.7. Спиновые вырождения. Мультиплеты

Представим себе, что в некоторой молекуле все внутренние орбитали заполнены парами электронов с противоположными спинами, а две внешние орбитали имеют по одному электрону. Такое состояние соответствует возбужденному состоянию одного из электронов. Тогда в зависимости от направления проекции спина получим четыре возможных электронных конфигурации, которые условно показаны на рис. 6.13.

Для первой и второй конфигураций проекции полного спина равны соответственно плюс и минус единице, а для третьей и четвертой конфигураций проекции спинов равняются нулю.

Если не учитываются электрон-электронные взаимодействия, то энергия молекулы во всех этих конфигурациях будет одна и та же. Таким образом, имеем случай четырехкратного вырождения, которое будем называть вырождением по спину. Ограничимся случаем четырех электронов, расположенных на трех уровнях энергии.

Для решения задачи с учетом электрон-электронного взаимодействия составим линейную комбинацию всех четырех детерминантных функций для конфигураций, представленных на рис. 6.13. Спин-орбитали, соответствующие электронным конфигурациям, изображенным на этом рисунке, будут иметь вид:

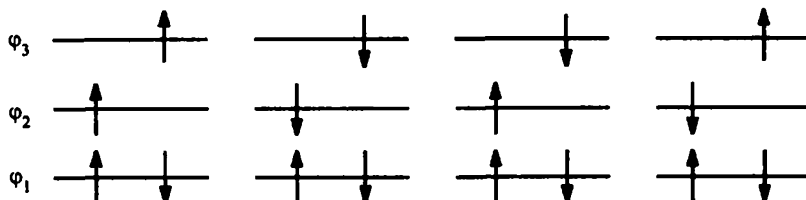


Рис. 6.13. Условное изображение распределения спинов четырех электронов по трем пространственным состояниям

для первой конфигурации

$$\varphi_1(1)\alpha(1); \varphi_1(2)\beta(2); \varphi_2(3)\alpha(3); \varphi_3(4)\alpha(4);$$

для второй

$$\varphi_1(1)\alpha(1); \varphi_1(2)\beta(2); \varphi_2(3)\beta(3); \varphi_3(4)\beta(4);$$

для третьей

$$\varphi_1(1)\alpha(1); \varphi_1(2)\beta(2); \varphi_2(3)\alpha(3); \varphi_3(4)\beta(4);$$

для четвертой

$$\varphi_1(1)\alpha(1); \varphi_1(2)\beta(2); \varphi_2(3)\beta(3); \varphi_3(4)\alpha(4).$$

Здесь символом φ обозначена пространственная составляющая спин-орбитали и символами α и β — спиновые составляющие; α отвечает проекции спина $+1/2\hbar$ и β — проекции спина $-1/2\hbar$. В скобках представлены индексы электронов для их одной возможной перестановки. Первые две конфигурации имеют проекцию полного спина, равную соответственно $+1$ и -1 в единицах $\hbar$. Проекция спина третьей и четвертой конфигураций равна нулю.

Для двухэлектронных частей диагональных элементов матрицы H при использовании линейной комбинации детерминантных функций на основании формулы (6.63) получим:

$$\begin{aligned} g_{11} = g_{22} = & \int \varphi_1^2(1)\varphi_1^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \int \varphi_1^2(1)\varphi_2^2(3) \frac{1}{r_{13}} dV_1 dV_3 + \\ & + \int \varphi_1^2(1)\varphi_3^2(4) \frac{1}{r_{14}} dV_1 dV_4 + \int \varphi_1^2(2)\varphi_2^2(3) \frac{1}{r_{23}} dV_2 dV_3 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int \varphi_1^2(2) \varphi_3^2(4) \frac{1}{r_{24}} dV_2 dV_4 + \int \varphi_2^2(3) \varphi_3^2(4) \frac{1}{r_{34}} dV_3 dV_4 - \\
& - \int \varphi_1(1) \varphi_2(3) \varphi_1(3) \varphi_2(1) \frac{1}{r_{13}} dV_1 dV_3 - \\
& - \int \varphi_1(1) \varphi_3(4) \varphi_1(4) \varphi_3(1) \frac{1}{r_{14}} dV_1 dV_4 - \\
& - \int \varphi_2(3) \varphi_3(4) \varphi_2(4) \varphi_3(3) \frac{1}{r_{34}} dV_3 dV_4 = \\
& = J_{11} + 2J_{12} + 2J_{13} + J_{23} - K_{12} - K_{13} - K_{23}. \quad (6.64)
\end{aligned}$$

Здесь введены обозначения $J_{nm} = \int \varphi_n^2(1) \varphi_m^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$ — для кулоновского интеграла и $K_{nm} = \int \varphi_n(1) \varphi_m(2) \varphi_n(2) \varphi_m(1) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$ — для обменного интеграла и учтено, что значения этих интегралов не зависят от индексов электронов.

С целью сокращения записи обозначим:

$$J_{11} + 2J_{12} + 2J_{13} + J_{23} - K_{12} - K_{13} = J - K.$$

Тогда

$$g_{11} = J - K - K_{23}.$$

Для элементов g_{33} и g_{44} получим:

$$g_{33} = g_{44} = J_{11} + 2J_{12} + 2J_{13} + J_{23} - K_{12} - K_{13} = J - K. \quad (6.65)$$

Поскольку проекции полных спинов первой, второй и третьей (четвертой) конфигураций различны, то недиагональные элементы $g_{12} = g_{13} = g_{14} = g_{23} = g_{24} = 0$

Конфигурации третья и четвертая отличаются двумя спин-орбиталями (для третьей конфигурации имеем состояния $\varphi_2\alpha$ и $\varphi_3\beta$, а для четвертой — состояния $\varphi_2\beta$ и $\varphi_3\alpha$). Поэтому матричный элемент h_{34} должен вычисляться по формуле (6.61) и оказывается равным

$$h_{34} = g_{34} = - \int \varphi_2(1) \varphi_3(1) \varphi_2(2) \varphi_3(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = -K_{23}. \quad (6.66)$$

Таким образом, матрица H для данного случая взаимодействия четырех конфигураций имеет вид:

$$H = \begin{bmatrix} E + J - K - K_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E + J - K - K_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E + J - K & -K_{23} \\ 0 & 0 & -K_{23} & E + J - K \end{bmatrix}, \quad (6.67)$$

где E — энергия конфигураций без учета электрон-электронного взаимодействия.

В матрице (6.67) блок в правой нижней части имеет структуру $\begin{bmatrix} a & b \\ b & a \end{bmatrix}$

и диагонализируется стандартным преобразованием $C = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ так,

что матрица $\begin{bmatrix} a & b \\ b & a \end{bmatrix}$ переходит в матрицу $\begin{bmatrix} a+b & 0 \\ 0 & a-b \end{bmatrix}$. Пользуясь этим, найдем для энергий и собственных функций четырех состояний с учетом электрон-электронного взаимодействия следующие выражения:

$$\begin{aligned} E_1 &= E + J - K - K_{23}, \quad \psi_1 = \Phi_1, \quad S_z^{(1)} = 1; \\ E_2 &= E + J - K - K_{23}, \quad \psi_2 = \Phi_2, \quad S_z^{(2)} = -1; \\ E_3 &= E + J - K - K_{23}, \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 + \Phi_4), \quad S_z^{(3)} = 0; \\ E_4 &= E + J - K + K_{23}, \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_4), \quad S_z^{(4)} = 0. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Здесь Φ_n — соответствующие детерминантные функции нулевого (без учета электрон-электронного взаимодействия) приближения.

Видно, что $E_1 = E_2 = E_3 = E_{\text{тр}}$ и $E_4 = E_{\text{сингл}} > E_{\text{тр}}$. Получается трехкратно вырожденное состояние (триплет) и невырожденное состояние (синглет). Собственные функции триплета имеют проекции полного спина $S_z = +1, -1$ и 0, а собственная функция синглета имеет проекцию полного спина, равную нулю. Результат $E_{\text{сингл}} > E_{\text{тр}}$ является частным случаем так называемого *правила Хунда*, согласно которому электронные состояния с большим спином имеют меньшую энергию, чем состояния с меньшим спином и той же электронной конфигурацией.

Мы рассмотрели частный случай, соответствующий частично заполненным оболочкам. Такие незаполненные оболочки получаются в том случае, когда в ранее полностью заполненной оболочке один электрон возбуждается и переходит в следующее возможное энергетическое состояние. Стало быть, синглет и триплет в данном случае являются возбужденными электронными состояниями для нашей системы.

Обычно полагается, что в основном состоянии нейтральной молекулы на всех спин-орбиталях размещены пары электронов с противоположными спинами. Всякое перемещение электронов на более высокую спин-орбиталь отвечает их возбуждению. Синглетное и триплетное состояния встречаются чаще всего именно потому, что они получаются при возбуждении всего одного электрона, для чего требуется не очень большая энергия. При очень сильных воздействиях на молекулу или многократном возбуждении возможно более сложное распределение электронов по состояниям. В этом случае вырождения по спину возрастают и могут появиться, наряду с триплетными, и состояния с большей кратностью вырождения — мультиплеты.

Решение задачи о мультиплетном расщеплении и в более сложном случае по своей логике ничем не отличается от рассматриваемого выше. Единственно, что надо делать, это брать большее число детерминантов в линейной комбинации. Существует правило, на доказательстве которого не будем останавливаться. Оно гласит, что если спиновые состояния соответствуют спину S , то тогда мультиплетность определяется формулой $2S+1$. Таким образом, для спинового состояния, равного единице, получим триплеты; для спинового состояния, равного, например, двум — пятикратное вырождение и т.д.

Если имеется всего одна оболочка с одним единственным электроном, то тогда получим дублетное состояние. Эти дублетные состояния являются типичными для систем с так называемыми открытыми оболочками. Под открытыми оболочками будем понимать наличие одиночного не спаренного электрона. Такие оболочки возникают, в частности, в заряженных молекулах.

§ 6.8. Метод самосогласованного поля

Описанный метод решения задачи с учетом электрон-электронного взаимодействия является одним из возможных. Можно поступить несколько иначе, с самого начала выбирая орбитали детерминантных функций та-

ким образом, чтобы они хотя бы частично учитывали электрон-электронное взаимодействие. Тогда для достижения хорошего результата в методе конфигурационного взаимодействия (КВ) таких детерминантных функций потребуется меньше. Такой метод построения орбиталей в одной детерминантной функции с частичным учетом электрон-электронного взаимодействия получил название *метода Хартри—Фока*. Этот метод имеет несколько отличную формулировку в зависимости от того, имеем ли мы дело с закрытыми оболочками, т.е. такими электронными конфигурациями, в которых на каждой орбитали находится по два электрона с противоположными спинами и полными спинами, следовательно, равными нулю, или с открытыми оболочками, т.е. такими электронными конфигурациями, в которых наряду с орбиталями, содержащими два электрона с противоположными спинами, имеются орбитали, содержащие по одному электрону.

Рассмотрим более простой случай закрытых оболочек. Так как практическое решение хартри-фоковской задачи обычно выполняется с помощью линейной комбинации атомных орбиталей (так называемого метода Рутана), то мы с самого начала будем предполагать, что все орбитали, входящие в состав детерминантных функций, представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей. Как уже говорилось, на первом этапе необходимо добиться, чтобы линейные комбинации атомных орбиталей стали ортогональными. Это достигается составлением и последующей диагонализацией матрицы S , содержащей элементы вида

$$s_{kl} = \int \chi_k \chi_l dV,$$

которые называются интегралами перекрывания. После такой диагонализации можно провести нормировку, и тогда найдутся электронные орбитали в форме

$$\varphi_m^{(0)} = \sum_k c_{mk}^{(0)} \chi_k, \quad m = 1, 2, 3, \dots, n.$$

Эти орбитали обладают свойством ортонормированности. Какие бы в дальнейшем пути решения задачи ни избрали, если только будем стремиться все время каждому электрону приписывать свою спин-орбиталь или каждой паре электронов свою пространственную орбиталь, все равно должны выдержать требование, чтобы получающиеся при этом функ-

ции $\Phi_m = \sum_k c_{mk} \chi_k$, входящие в детерминант, остались взаимно ортогональными и нормированными. Это, в свою очередь, означает, что любое дальнейшее преобразование функции базисного набора $\Phi_m^{(0)}$, построенного как ортогонализованная линейная комбинация атомных орбиталей, должно совершаться с помощью ортогональной матрицы, которую обозначим Ω .

Ранее такая ортогональная матрица получалась в результате диагонализации симметричной матрицы $[h]$, отвечающей задаче о движении одного электрона в поле всех ядер, предварительно преобразованной к ортонормированному базису с функциями $\Phi_m^{(0)}$ в виде ЛКАО.

Если хотим и при решении многоэлектронной задачи с учетом уже электрон-электронных взаимодействий воспользоваться сходным приемом, то надо вместо h выбрать такой оператор, который содержал бы в качестве искомой по-прежнему функцию только одного электрона, но учитывал бы электрон-электронные взаимодействия. Это можно сделать, если «закрепить» все спин-орбитали всех электронов, кроме одной, и решать, таким образом, задачу о движении одного электрона в поле ядер и фиксированном поле всех остальных электронов. Первоначально такая идея была высказана Хартри, а затем строго сформулирована Фоком.

Чтобы составить искомое уравнение движения электрона, найдем вначале среднее значение оператора электрон-электронного взаимодействия для состояний, описываемых одной детерминантной функцией.

Оператор электрон-электронного взаимодействия (отталкивания) равен $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$, где суммирование ведется по всем параметрам индексов

электронов. Среднее значение этого оператора при использовании детерминантной функции формально будет вычисляться подобно вычислению двухэлектронной части диагонального элемента в матрице H в методе наложения конфигураций (см. §6.6). Тогда для случая многих электронов найдем:

$$\bar{g} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\int \Phi_i^2(1) \Phi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 - \right.$$

$$- \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \varphi_i(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \Big]. \quad (6.70)$$

Совершенно тот же результат получим, если разобьем все электроны на пары, соответствующие всем сочетаниям из n электронов по два, найдем средние значения их операторов взаимодействия и просуммируем результаты по всем сочетаниям электронов.

Действительно, средняя энергия взаимодействия пары электронов должна быть равна

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{1}{r_{12}} \right)} &= \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \left(\text{Det} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{bmatrix} \right)^2 dV_1 dV_2 = \\ &= \int \varphi_1^2(1) \varphi_2^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 - \int \varphi_1(1) \varphi_2(1) \varphi_1(2) \varphi_2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2, \quad (6.71) \end{aligned}$$

где φ_1 и φ_2 — спин-орбитали. Первый член в формуле (6.71) всегда отличен от нуля, а второй только для спин-орбиталей с одинаковыми проекциями спинов. Первый член соответствует кулоновскому взаимодействию электронов, а второй — обменному. Не вдаваясь в подробное рассмотрение второго члена, заметим, что обменное взаимодействие получается как следствие требования антисимметрии волновой функции.

Опираясь на выражение (6.71), введем понятия кулоновского $\hat{J}_j$ и обменного $\hat{K}_j$ операторов. Их действия на некоторую функцию f определим следующим образом:

$$\hat{J}_j f(1) = \left(\int \varphi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_2 \right) f(1), \quad (6.72)$$

$$\hat{K}_j f(1) = \left(\int \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} f(2) dV_2 \right) \varphi_j(1). \quad (6.73)$$

Следовательно, действие кулоновского оператора на функцию $f(1)$ заключается просто в умножении этой функции на интеграл $\int \varphi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_2$, а действие обменного оператора заключается в замене одной функции

Φ_j в произведении $\Phi_j \Phi_j = \Phi_j^2$ на f , а функции f на Φ_j и умножении последней на интеграл

$$\int \Phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} f(2) dV_2.$$

Легко видеть, что эти операторы эрмитовы и линейны, т.е., в частности, действие этих операторов на сумму функций равно сумме действий операторов на каждое слагаемое.

Обменный оператор не имеет классического аналога и не встречается в обычных гамильтонианах. Появление этого оператора характерно для рассматриваемой нами задачи, которая приобретает некоторые новые черты. В дальнейшем будем пользоваться оператором обменного взаимодействия, составляя с его учетом уравнение в частных производных вида

$\hat{F}\psi = E\psi$, т.е. уравнение, подобное уравнению Шрёдингера, но только с оператором $\hat{F}$, включающим обычный одноэлектронный оператор, отвечающий задаче о движении одного электрона в поле ядер, кулоновский и обменный операторы для двухэлектронного взаимодействия.

Покажем, каким образом может быть получено уравнение с оператором $\hat{F}$ (уравнение Хартри—Фока) и какой вид должен иметь этот оператор для так называемых закрытых и открытых оболочек.

Будем исходить из предположения, что состояние каждого отдельного электрона может быть описано своей спин-орбиталью и что вся многоэлектронная функция имеет вид детерминанта Слэтера.

Выберем любой электрон, например, с индексом j . Запишем гамильтониан уравнения Шрёдингера, отвечающего задаче о движении этого электрона в поле всех ядер и электронов, каждому из которых приписана своя спин-орбиталь ϕ_i ($i \neq j$). Учитывая полученное выше выражение для энергии взаимодействия пары электронов и пользуясь операторами обменного и кулоновского взаимодействий, получим:

$$\hat{H}_j = \hat{h} + \sum_{i \neq j} (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (6.74)$$

Если выбрать другой электрон, то получится такое же уравнение, но уже с другим индексом j . Зависимость гамильтониана от номера выбранного электрона можно убрать, если учесть, что

$$\hat{J}_1 \varphi_1(1) = \left(\int \varphi_1^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_2 \right) \varphi_1(1) = \hat{K}_1 \varphi_1(1),$$

$$\hat{J}_2 \varphi_2(1) = \left(\int \varphi_1^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_2 \right) \varphi_2(1) = \hat{K}_2 \varphi_2(1)$$

и т.д. Таким образом, $(\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_j = 0$. Именно это свойство разности кулоновского и обменного операторов позволяет исключить взаимодействие электрона с самим собой. Такое «взаимодействие» неизбежно возникает, если ограничиваемся только кулоновскими операторами: не трудно видеть, что тогда возник бы вопрос об отталкивании одной части отвечающего одному электрону зарядового облака от другой.

Если прибавить к оператору (6.74) член $(\hat{J}_j - \hat{K}_j)$, то очевидно, что ничего с гамильтонианом не произойдет (член $(\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ общее действие оператора $\hat{H}_j$ на любую функцию не меняет, так как обращает эту функцию всегда в нуль), за исключением одного: зависимость от индекса j в сумме $\sum_{i \neq j} (\hat{J}_i - \hat{K}_i)$ исчезнет и суммирование будет уже производиться

по всем электронам. В таком случае не имеет смысла и сохранять индекс j у оператора $\hat{H}$. Гамильтониан оказывается одним и тем же вне зависимости от номера одного электрона из всей совокупности электронов молекулы.

Теперь обратим внимание на один очень важный момент. Оператор

$$\hat{h} + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i), \text{ который теперь обозначим как } \hat{F} \text{ и будем называть опе-}$$

ратором Хартри—Фока, в точности по своему виду отвечает оператору новой задачи, а именно задачи о движении электрона с индексом $(N+1)$ в поле всех ядер и в поле всех размещенных по своим спин-орбиталям N электронов молекулы (усредненном поле всех электронов молекулы).

Такая задача является одноэлектронной и может быть решена с помощью тех же приемов, что и задача о движении одного электрона в поле всех ядер молекулы. В результате будет найден набор некоторых орто-

нормированных функций φ_i . Как этим набором можно распорядиться, рассмотрим ниже, а сейчас отметим следующее.

Когда рассматривается взаимодействие двух электронов, необходимо учитывать не только пространственные части их орбиталей, но и спин-овые. Если спин-овые функции двух взаимодействующих электронов одинаковые, то обменный член присутствует, а если они разные, то этот член исчезает. Кулоновский член присутствует всегда. При решении задачи о движении $(N+1)$ -го электрона в поле всех ядер и других электронов также нужно принимать во внимание спин этого электрона. Проекция спина становится безразличной, если имеем так называемую закрытую оболочку, когда каждой пространственной части спин-орбитали соответствуют два электрона. Разумеется, в согласии с принципом Паули, проекции спин-ов таких двух электронов должны быть противоположными.

Легко видеть, что в этом случае оператор Хартри—Фока для задачи о движении лишнего электрона в поле всех ядер и электронов молекулы будет иметь вид

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{N/2} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (6.75)$$

(суммирование ведется по всем индексам пространственных частей спин-орбиталей) независимо от того, какое направление проекции спина приписывается выбранному электрону.

Такой оператор получил название оператора Хартри—Фока для закрытых оболочек. Очевидно, что закрытые оболочки можно построить только тогда, когда число электронов в молекуле четное. Если же число электронов нечетное, то хотя бы на одной из орбиталей будет находиться лишь один электрон.

После решения одноэлектронной задачи с оператором $\hat{F}$ и определения его собственных значений $\bar{F}_i$ и функций φ_i можно легко найти, что среднее значение энергии имеет вид:

$$\bar{H} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \bar{F}_i + \sum_{i=1}^{N/2} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (6.76)$$

Член $2 \sum \bar{F}_i$ полностью по своей структуре подобен выражению $2 \sum \bar{h}_i = \bar{H}^{(0)}$, т.е. средней энергии n электронов, находящихся в поле ядер и размещенных по парам на $n/2$ пространственных орбиталях:

$$\bar{H}^{(0)} = 2 \sum_i \int \phi_i \hat{h} \phi_i dV.$$

Оператор $\hat{F}$ подобно оператору $\hat{H}$ является дифференциальным и по своему физическому смыслу отвечает задаче о движении одного электрона в поле всех ядер и усредненном поле всех электронов, причем поле этих электронов полагается фиксированным.

В такой постановке задача отыскания соответствующих собственных значений и собственных функций сводится к решению уравнения

$$\hat{F}\psi = E\psi, \quad (6.77)$$

что при использовании функции в форме ЛКАО может быть выполнено методами, совершенно аналогичными рассмотренным выше. Получающиеся при этом элементы f_{kl} матрицы Хартри-Фока будут включать в себя рассмотренные ранее кулоновские и резонансные интегралы и дополни-

тельные члены, связанные с оператором $\sum_{i=1}^{N/2} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)$. Эти члены будут равны

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N/2} \int \chi_k(1) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \chi_l(1) dV = \\ & = \sum_{i=1}^{N/2} \int \chi_k(1) 2 \|\tilde{c}\|^{(i)} \|\chi(2)\| \|\tilde{\chi}(2)\| \|c\| \chi_l(1) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 - \\ & - \sum_{i=1}^{N/2} \int \chi_k(1) 2 \|\tilde{c}\|^{(i)} \|\chi(2)\| \|\tilde{\chi}(1)\| \|c\| \chi_l(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^{N/2} \int \chi_k(1) \text{Sp}[\text{PS}(2,2)] \chi_l(1) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 - \\
&- \sum_{i=1}^{N/2} \int \chi_k(1) \text{Sp}[\text{PS}(2,1)] \chi_l(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2, \quad (6.78)
\end{aligned}$$

где матрица P — матрица плотности, $S(2,2)$ — квадратная матрица с элементами $s_{nm}^{(2,2)} = \chi_n(2)\chi_m(2)$ и $S(2,1)$ — квадратная матрица с элементами $s_{nm}^{(2,1)} = \chi_n(2)\chi_m(1)$.

Поскольку в уравнении (6.77) матрица плотности полагается заданной, то в результате решения его найдутся такие собственные функции, при которых квадратичная форма с матрицей F достигает экстремальных значений. Далее заметим, что оператор $\sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)$ не является дифференциальным и как таковой не обладает экстремальными свойствами. Стало быть, экстремальные свойства $\hat{H}$ определяются экстремальностью оператора $\hat{F}$. Функции ϕ_i , соответствующие экстремумам оператора $\hat{F}$, должны быть поэтому близкими к функциям, экстремумам $\bar{H}$. Стало быть, минимизация $\bar{H}$ связана с минимизацией $\bar{F}$ и может быть сведена к последней.

На первом этапе элементы матрицы S для построения матрицы плотности P могут быть взяты на основании решения задачи с оператором $\hat{h}$. Затем с такой матрицей плотности $P^{(0)}$ находится решение задачи Хартри—Фока, и найденная вновь матрица плотности используется для построения новых элементов f_{kl} матрицы Хартри—Фока. Процесс этот повторяется до тех пор, пока $P^{(k)} \approx P^{(k+1)}$. Тогда говорят, что достигнуто самосогласованное решение. Хотя, насколько нам известно, нет доказательства того, что процесс этот всегда сходится, однако многочисленные решения задачи описанным способом на ЭВМ показывают, что самосогласованное решение, как правило, действительно достигается. При этом, поскольку окончательное решение получается в результате диагонализации квадратичной формы с матрицей Хартри—Фока, то все найденные таким образом собственные функции в форме ЛКАО будут ортогональными и нормированными.

Метод поиска одноэлектронных орбиталей по способу самосогласованного поля (ССП) получил большое распространение из-за своей относительной простоты, довольно высокой точности и удобства при использовании ЭВМ. Главные трудности при этом возникают из-за необходимости вычисления большого числа (порядка n^4 для n -атомных орбиталей)

интегралов вида $\int \chi_k(1) \chi_l(1) \chi_m(2) \chi_p(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$, для которых атомные функции центрированы на разных ядрах.

В приближенных методах учитывается, что этот интеграл равен нулю, если один из центров существенно удален от другого, так как функции χ_k заметно отличаются от нуля только в окрестности данного атома.

Если пары функций χ_k и χ_l находятся близко друг к другу и пары функций χ_m , χ_p также близки, но сами пары удалены одна от другой, то интеграл может быть приближенно представлен в форме

$$\int \chi_k(1) \chi_l(1) \chi_m(2) \chi_p(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \frac{s_{kl} s_{mp}}{r_{kl,mp}}, \quad (6.79)$$

где s_{kl} , s_{mp} — соответствующие интегралы перекрывания и $r_{kl,mp}$ — расстояние между серединами прямых, соединяющих центры χ_k , χ_l и χ_m , χ_p . Приведем еще две оценки:

$$\int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \frac{1}{r_{kl}}, \quad (6.80)$$

$$\int \chi_k^2(1) \chi_l(2) \chi_m(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \frac{s_{kl}}{r_{klm}}, \quad (6.81)$$

где r_{klm} — расстояние от центра функции χ_k до середины отрезка, соединяющего центры функций χ_l и χ_m .

Существует несколько приемов вычисления двухэлектронных многоцентровых интегралов. Для оценки этих интегралов можно применить простой способ, основанный на описанной в §6.3 аппроксимации функции $1/r_{12}$ суммой гауссовых экспонент. Это приводит к разделению переменных в интеграле (получаются вместо шестикратных интегралов про-

изведения двухкратных, которые в свою очередь разделяются на однократные дальнейшей заменой переменных). Несмотря на все упрощения, вычисление большого числа двухэлектронных интегралов занимает очень много времени даже на ЭВМ высокого класса. Поэтому в упрощенных методах предпочтительным является путь оценки интегралов по приближенным формулам.

Если молекула обладает пространственной симметрией, то матрица F может быть приведена к блочному виду с помощью перехода к орбиталям симметрии совершенно так же, как это делалось раньше для матриц H и S . В самом деле, как видно из формулы (6.78), при наличии симметрии матрица F должна иметь ту же структуру, что и матрицы H и S .

Найденные методом ССП одноэлектронные орбитали являются, как можно показать, наилучшими, поэтому именно с их помощью целесообразно в дальнейшем строить детерминантные функции, соответствующие отдельным электронным конфигурациям. При этом матричные элементы между детерминантными функциями, построенными из самосогласованных орбиталей, обладают многими свойствами, рассмотренными в §6.2.

Различия составляют лишь элементы $\int \Phi_k \hat{h} \Phi_n dV$, которые уже не равны нулю для случая $\Phi_k \neq \Phi_n$, так как самосогласованные орбитали не являются решениями уравнения $\hat{h}\Phi = E\Phi$. Однако они равны нулю всегда, когда конфигурации Φ_k и Φ_n отличаются более чем двумя орбиталями.

К сожалению, поиск самосогласованных решений для открытых оболочек, т.е. таких оболочек, в которых одноэлектронные орбитали не заняты полностью, существенно осложняется. Общая идея заключается в следующем. Рассмотрим снова задачу о движении «лишнего» электрона в поле всех ядер и усредненном поле всех электронов. Пусть этот электрон имеет спиновую составляющую α . Число электронов в молекуле, которые имеют такую же спиновую составляющую, равно m . Пронумеруем соответствующие начальные функции соответствующих спин-орбиталей по индексам i от 1 до m .

Гамильтониан рассматриваемой задачи будет, очевидно, иметь вид:

$$\hat{F}^{(\alpha)} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N \hat{J}_i - \sum_{i=1}^m \hat{K}_i^{(\alpha)}.$$

Во втором члене кулоновские операторы суммируются по всем электронам, так как кулоновское взаимодействие со спином не связано.

Введем наряду с оператором $\hat{F}^{(\alpha)}$ и оператор $\hat{F}^{(\beta)}$, отвечающий задаче о движении «лишнего» электрона, спиновая составляющая которого равна β .

Тогда

$$\hat{F}^{(\beta)} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N \hat{J}_i - \sum_{i=m+1}^N \hat{K}_i^{(\beta)}.$$

Суммирование в третьем члене проводится по всем спин-орбиталям, занятым электронами с проекцией спина $s_z = -1/2$.

Решим теперь одноэлектронную задачу с оператором $\hat{F}^{(\alpha)}$. В результате найдется совокупность собственных чисел $E_j^{(\alpha)}$ и функций $\phi_j^{(\alpha)}$. Примем эти функции в качестве пространственных частей одноэлектронных спин-орбиталей и разместим по ним все электроны. Используем такое распределение при построении гамильтониана $\hat{F}^{(\beta)}$ и решим затем задачу о движении «лишнего» электрона в поле ядер и заданном поле всех электронов уже при условии, что спин лишнего электрона описывается β -функцией.

Обратим теперь внимание на то, что операторы $\hat{F}^{(\alpha)}$ и $\hat{F}^{(\beta)}$ имеют общую часть $\hat{h} + \sum_{i=1}^N \hat{J}_i$, а операторы $\sum_{i=1}^m \hat{K}_i^{(\alpha)}$ и $\sum_{i=m+1}^N \hat{K}_i^{(\beta)}$ обычно не сильно отличаются друг от друга, так как большинство орбитальных состояний заполняются двумя электронами с противоположными спинами.

Поэтому последовательное применение вышеописанной процедуры, как правило, приводит к таким двум решениям, которые уже мало отличаются друг от друга. Такое общее решение и принимается в качестве самосогласованного.

§ 6.9. Приближенные выражения для матричных элементов оператора Хартри—Фока. Возможность построения полумпирической теории электронных оболочек

В предыдущих параграфах были рассмотрены общие методы вычисления уровней энергии и матрицы плотности для электронных оболочек многоатомных молекул. В принципе, проведение подобных расчетов может обеспечить получение достаточно точных результатов, хорошо коррелирующих с экспериментом. Однако практическое выполнение всех расчетов наталкивается на очень серьезные вычислительные трудности.

Помимо необходимости решения системы уравнений высокой степени (причем, в случае методов самосогласования, многократного решения), необходимо еще вычислять громадное число разнообразных интегралов, которые входят в выражения для соответствующих матричных элементов операторов. Особенно велико оно для двухэлектронных интегралов. Как уже указывалось, это число пропорционально n^4 , где n — количество базисных атомных орбиталей, введенных в расчет. Если молекула обладает симметрией, то многие из этих интегралов будут одинаковыми подобно тому, как были одинаковыми одноэлектронные кулоновские и резонансные интегралы. Однако и в этом случае общее число различных интегралов оказывается для сложных молекул чрезмерно большим. На вычисление даже одного шестимерного интеграла затрачивается заметное машинное время, что делает выполнение расчетов по описанной в предыдущих параграфах схеме для достаточно сложных молекул, представляющих реальный интерес для химии, всегда затруднительным даже при наличии мощных вычислительных машин.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Все вычисление ведется с использованием волновой функции в виде линейной комбинации атомных орбиталей, а при ограниченном базисном наборе такая функция уже вносит существенную ошибку во все последующие вычисления. Заметное улучшение точности результатов требует существенного (на порядок и больше) увеличения базиса по сравнению с минимальным. Но даже и в этом случае для сложных систем может оказаться (и часто оказывается), что точно проведенный расчет плохо согласуется с экспериментом. К сожалению, современное состояние решения многоэлектронной задачи таково, что невозможно с самого начала оценить ошибку, которая будет вне-

сена в окончательный результат при использовании того или иного приближения. Поэтому при производстве всех подобных расчетов всегда нужно иметь в виду реальную опасность их плохого согласования с экспериментом. Использование теории электронных оболочек для интерпретации и предсказания спектров в сложных молекулах дает эффект только тогда, когда эти расчеты делаются достаточно быстро и когда можно опробовать большое число различных вариантов, дающих определенную базу для последующих размышлений. Такое требование массовости расчетов в соединении с требованиями, выдвигаемыми принципом дополнителности и переходом к модельным представлениям, приводит к необходимости упрощений самой теории и замены ее точных вариантов приближенными, базирующимися на введении эмпирических параметров.

Остановимся на этом вопросе подробнее.

Рассмотрим отдельно кулоновский и обменный двухэлектронные интегралы в выражении для средней энергии $\bar{H}$. Эти интегралы имеют вид

$$\int \varphi_i^2(1) \varphi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

$$\int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \varphi_i(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

В выражение для кулоновского интеграла входят квадраты волновых функций φ_i^2 и φ_j^2 , которые определяют плотности размазанных облаков электронов, находящихся на орбиталях с индексами i и j . Поскольку максимальная электронная плотность сосредоточена в основном в окрестности ядер и распределение ее в этой области с точностью до постоянных коэффициентов передается квадратами атомных орбиталей, то, по-видимому, не сделаем слишком большой ошибки, если в выражении для распределения плотности заряда, соответствующего электроинному облаку, оставим только члены, содержащие квадраты атомных волновых функций. Тогда интеграл

$$\int \varphi_i^2(1) \varphi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \int \left(\sum_k c_{ik} \chi_k(1) \right)^2 \left(\sum_l c_{jl} \chi_l(2) \right)^2 \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

приближенно может быть заменен интегралом

$$\begin{aligned} & \int \left(\sum_k c_{ik}^2 \chi_k^2(1) \right) \left(\sum_l c_{jl}^2 \chi_l^2(2) \right) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ & = \sum_{kl} c_{ik}^2 c_{jl}^2 \int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned}$$

Другими словами, сохраняется только так называемые одно- и двух-центровые кулоновские двухэлектронные интегралы. Трехцентровые и четырехцентровые интегралы, содержащие под знаком интеграла произведение более чем двух различных АО, исчезают.

Физический смысл двухцентровых интегралов заключается в следующем. Каждый из них, имеющий вид

$$\int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

передает энергию электростатического взаимодействия двух единичных зарядов, распределенных в пространстве с плотностями χ_k^2 и χ_l^2 . Ясно, что если в ряду молекул, содержащих данную структурную группировку, пользоваться стандартными значениями атомных орбиталей, то при неизменности геометрического строения этой группировки в этом ряду значения соответствующих интегралов вида

$$\int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

отвечающих атомам данной группировки, будут являться константами. Если расстояние между центрами атомных орбиталей k и l достаточно велико, то такие интегралы допускают оценку

$$\int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \frac{1}{r_{kl}}.$$

Следовательно, значения их убывают с ростом расстояния между центрами орбиталей. В приближенных теориях можно поэтому сохранить такие интегралы только для ближайших атомов, в пределе атомов для одной связи.

Рассмотрим теперь обменный интеграл. Перепишем его в форме

$$\begin{aligned} & \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \varphi_i(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ & = \int \left(\sum_k c_{ik} \chi_k(1) \right) \left(\sum_l c_{jl} \chi_l(1) \right) \left(\sum_m c_{im} \chi_m(2) \right) \left(\sum_p c_{jp} \chi_p(2) \right) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned}$$

Оставляя в этом интеграле также только члены, содержащие квадраты волновых функций одного центра, получим:

$$\begin{aligned} & \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \varphi_i(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \\ & \approx \int \left(\sum_k c_{ik} c_{jk} \chi_k^2(1) \right) \left(\sum_l c_{il} c_{jl} \chi_l^2(2) \right) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ & = \sum_{kl} c_{ik} c_{jk} c_{il} c_{jl} \int \chi_k^2(1) \chi_l^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2, \end{aligned}$$

т.е. возникают выражения, подобные рассмотренным ранее. Исчезают трех- и четырехцентровые интегралы.

Снова появляются сохраняющиеся значения интегралов для атомов, образующих неизменяющую группировку. Такие интегралы могут быть либо, как кулоновские и резонансные, которые также обладают свойством локальности, раз и навсегда вычислены и протабулированы, либо определены из эксперимента с помощью решения так называемой обратной спектральной задачи и затем использованы для построения матричных элементов и, следовательно, расчетов электронных состояний в ряду молекул, содержащих данную аддитивную группировку.

Введенные выше приближенные выражения для кулоновского и обменного интегралов в двухэлектронной части соответствуют сохранению двухэлектронных кулоновских членов лишь в диагональных элементах

матрицы Хартри—Фока. В самом деле, в этом случае соответствующие интегралы имеют вид

$$\int \chi_i^2(1) \phi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \sum_k c_{jk}^2 \int \chi_i^2(1) \chi_k^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

(включая $k=l$), т.е. содержат лишь произведения квадратов АО. Недиagonalные же элементы матрицы F содержат в кулоновской части члены

вида $\int \chi_k(1) \chi_l(1) \phi_m^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$ и не могут быть приведены к виду,

содержащему произведения квадратов АО.

Обменные члены в диагональных элементах матрицы Хартри-Фока будут содержать выражения вида

$$\int \chi_k(1) \phi_j(2) \phi_j(1) \chi_k(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx c_{jk}^2 \int \chi_k^2(1) \chi_k^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

если по-прежнему ограничиться лишь интегралами, содержащими лишь квадраты АО. Интегралы такого вида будут сохранять свое значение в ряду молекул, содержащих стандартные АО. Фактически обменные интегралы в диагональные элементы матрицы F можно не вводить, так как они будут иметь ту же форму, что и кулоновские двухэлектронные, и будут вычитаться из последних, просто уменьшая значения кулоновских членов.

В недиагональных хартри-фоковских элементах обменным членам будут соответствовать выражения

$$\int \chi_k(1) \phi_j(2) \phi_j(1) \chi_m(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx c_{jk} c_{jm} \int \chi_k^2(1) \chi_m^2(2) \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

если сохранить лишь члены, содержащие квадраты АО.

Таким образом, выражение плотности электронного заряда суммой квадратов атомных орбиталей приводит к весьма существенному упрощению вида матричных элементов в самосогласованной задаче (разумеется, подобные упрощения могут быть сделаны и при вычислении матричных элементов в методе наложения конфигураций), что дает возможность проводить соответствующие расчеты для сложных молекул в реальном масштабе времени. Сходное приближение с небольшими вариациями в деталях лежит в основе всех наиболее распространенных мето-

дов расчета сложных систем. При этом, как уже указывалось, производится упрощение вычислений остающихся интегралов, входящих в матричный элемент, и отбрасывание или оценка по приближенным формулам остальных интегралов, входящих в выражения для матричных элементов.

По этому пути и развиваются методы так называемых *полуэмпирических способов* расчета электронных оболочек многоатомных молекул.

Эти методы можно разделить на две группы: методы, в которых не делается предварительного разбиения всех электронов на подгруппы π - и σ -электронов, и методы, в которых предварительно вся задача об электронных уровнях энергии делится на задачи для σ -электронов и π -электронов. Поскольку сам факт введения σ - и π -электронов связан с симметрией волновой функции, то ясно, что π -электронное приближение может быть использовано с наибольшим эффектом для линейных и плоских молекул. Такое приближение во многих случаях с хорошей точностью может быть применено для молекул, содержащих отдельные участки, близкие к плоским или линейным.

Число разработанных к настоящему времени полуэмпирических квантово-химических методов довольно велико. Их описание и разбор не входит в нашу задачу. Многие из этих методов базируются на приближении *нулевого дифференциального перекрывания* (НДП), которое приводит к тому, что обращаются в нуль все интегралы, содержащие произведения АО χ_i и χ_j , относящиеся к разным атомам даже одной связи. Исключения составляют «кинетические» интегралы типа $\int \chi_i \hat{T} \chi_j dV$, которые в расчетной схеме сохраняются.

Названия методов обычно даются по первым буквам, обозначающим выбранное приближение. Например, название ППДП/2 означает полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием; версия вторая.

Аббревиатура МЧПДП/2 означает модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием.

Все полуэмпирические методы параметризуются, во-первых, с учетом расчета определенных свойств молекул, а, во-вторых, химических элементов, которые входят в эти молекулы. В табл. 6.3 эти элементы показаны для различных методов. Некоторые результаты, характеризующие точность полуэмпирических расчетов, приведены в табл. 6.4.

Значение полуэмпирических теорий заключается в том, что они позволяют, во-первых, производить достаточно сложные расчеты за сравнительно короткий промежуток времени на электронно-вычислительных машинах среднего класса и, кроме того, что особенно важно, с помощью

разумного подбора параметров, определяемых на основании эксперимента, компенсировать ошибки самой теории, связанные с разнообразными допущениями, лежащими в ее основе. К сожалению, вычисление различных параметров молекул таких, как уровни энергии, дипольные моменты, силовые постоянные связей и т.д. при использовании даже самых совершенных полуэмпирических методов расчета требуют, как показывает практика, введения несколько различных по своим численным значениям систем параметров. Таким образом, для решения каждой такой задачи приходится подбирать заново систему параметров, которая и оказывается применимой как для молекул данного класса, так и для анализа того свойства, которое было положено в основу их коррекции. В этом заключается принципиальная слабость всех полуэмпирических методов, употребляемых в квантовой механике многоатомных молекул.

В последнее время приобретают распространение методы, которые можно было бы назвать гибридными. В этих методах часть интегралов, входящих в соответствующие матричные элементы такие, как одноэлектронные, двухэлектронные одноцентровые и некоторые другие, вычисляется точно, а остальные интегралы оцениваются и задаются в параметрической форме. Есть основание ожидать, что на этом пути удастся получить лучшие результаты и подобрать такую систему параметров, которая будет годиться для гораздо более широкого круга молекул и для описания различных их свойств.

Этими замечаниями ограничимся, так как подробный анализ различных приближенных методов не входит в нашу задачу.

Выше были рассмотрены принципы, лежащие в основе методов квантовой химии, которые получили название *полуэмпирических*. Если никаких упрощений в вычислениях матричных элементов не делать, а просто все строго математически вычислять, то получатся методы, называемые *ab initio* (с самого начала). То, что в этих последних методах математически вся задача решается достаточно строго, порождает взгляд на эти методы как на точные и, в этом смысле, предпочтительные по сравнению с полуэмпирическими.

Действительно, методы *ab initio* явно не связаны с выбором тех или иных атомных параметров, что и обеспечивает им достаточно широкую область применения. Однако не следует забывать, что решаемая при этом задача (о движении электронов в поле неподвижных ядер) сама по себе является модельной. Никакие математические ухищрения ничего здесь поделать не могут. Непосредственное сравнение результатов расчета с теми или иными экспериментами всегда обнаруживает неустранимые расхождения. Чтобы приблизить результаты теоретических расчетов к экс-

Таблица 6.3. Звездочками помечены атомы, для которых были найдены параметры методов

Атом	ППДП/2	ППДП /М	ППДП /3	МПДП	AM1
H	*	*	*	*	*
Li	*	*		*	*
Be	*				
B	*			*	*
C	*	*	*	*	*
N	*	*	*	*	*
O	*	*	*	*	*
F	*	*	*	*	*
Na	*	*		*	*
Mg	*	*			
Al	*			*	*
Si	*		*	*	*
P	*		*	*	*
S	*	*	*	*	*
Cl	*	*	*	*	*
K	*	*		*	*
Zn				*	*
Ca	*	*			
Ge	*			*	*
As	*				
Se	*				
Br	*	*		*	*
Rb		*		*	*
Sn				*	*
I	*				
Hg				*	*
Pb				*	*

Таблица 6.4. Результаты вычислений стандартных теплот образования и геометрических параметров молекул методом МЧПДП/З^a (по Дьюару)

Соединение	$\Delta H_{обр}$, ккал/моль	Длина связи, Å	Валентный угол, град
Этан	-19,8 (-20,2)	C-H 1,108 (1,10) C-C 1,486 (1,53)	CCH 112 (111)
<i>транс</i> -Бутен-2	-6,3 (3,0)	C ¹ -H 1,111 C ² -H 1,103 C ¹ -C ² 1,464 (1,52) C ¹ -C ³ 1,346 (1,33)	CCC 129 (123) HC ¹ C ² 114 HC ² C ³ 117
Неопентан	-14,6 (-40,3)	C-H 1,11 (1,12) C-C 1,53 (1,53)	—
<i>транс</i> -Бутадиен	39,9 (26,1)	C ² -H 1,10 C ¹ -C ² 1,46 (1,52) C ¹ -C ³ 1,34 (1,33)	CCC 131 (123)
Аллен	42,0 (45,9)	C-H 1,09 (1,08) C-C 1,31 (1,30)	HCC 118 (118)
Циклопентан	-27,9 (-18,4)	C-H 1,11 (1,11) C-C 1,52 (1,54)	
Циклопентадиен	41,7 (39,4)	C ¹ -H 1,11 C ² -H 1,10 C ³ -H 1,10 C ¹ -C ² 1,51 (1,50) C ² -C ³ 1,35 (1,34) C ³ -C ⁴ 1,49 (1,49)	C ² C ³ C ⁴ 109 (109) C ² C ¹ C ⁵ 103 (102)
Циклогексан "кресло"	-36,6 (-29,5)	C-H 1,12 (1,11) C-C 1,52 (1,52)	CCCC 62 (55)
Кубан	139,8 (148,7)	C-H 1,11 C-C 1,56 (1,55)	—

^a В скобках приведены экспериментальные данные

периментальным данным, приспособивая расчет, например, к решению геометрических проблем, прибегают к варьированию базисных функций, т.е., фактически, включают снова полуэмпирические элементы.

Поэтому методы *ab initio* и методы, традиционно относимые к полуэмпирическим, не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга в точном соответствии с общим принципом дополнительности и его следствиями, о которых говорилось в гл.2.

Таблица 6.5. Сравнительная характеристика полуэмпирических всевалентных квантово-химических методов

Метод	Параметризуемое свойство	Свойства	
		хорошо воспроизводимые	плохо воспроизводимые
ППДП/2	Электронная плотность	Дипольные моменты, длины связей, валентные углы, силовые константы, ЯМР корреляции	Теплоты образования, потенциалы ионизации, электронное сродство, спектр
ППДП/С	Спектр	Спектр	Теплоты образования
ЧПДП	Спиновые плотности	Спиновые плотности, константы синглет-триплетных взаимодействий, геометрия	Теплоты образования, потенциалы ионизации, электронное сродство, спектр
МЧПДП	Потенциал атом-атомного взаимодействия	Теплоты образования, потенциалы ионизации, длины связей, валентные углы, дипольные моменты, стабильность свободных радикалов, теплоты реакций	Спектр

Выбор того или иного метода должен диктоваться решаемой задачей, и отдавать во всех случаях предпочтение только одному из возможных подходов нельзя.

Глава 7

ПУТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 7.1. Поверхности реакций и их свойства

До сих пор рассматривались вопросы, связанные с описанием и расчетом свойств индивидуальных молекул, и простейшие факторы, влияющие на ход химических реакций. Сейчас перейдем к изучению важнейшей проблемы о механизме реакций общего вида, т.е. таких, при которых из начальных продуктов получают отличающиеся от них конечные. Начнем с наглядного описания, соответствующего в основной части представлениям классической физики.

Пусть имеем изначально два химических объекта А и В, способных вступить в химическую реакцию с образованием двух новых продуктов (молекул) С и D. Вообразим, что нам удалось снять фильм, показывающий весь процесс превращения объектов А и В в С и D. Что бы мы увидели?

Очевидно, что на первом этапе должно произойти сближение молекул А и В до таких расстояний, когда сама химическая реакция становится возможной. Если объекты А и В имеют сложную геометрическую форму, как это обычно и бывает для реальных молекул, то ясно, что не всякое сближение приведет к химической реакции, а только вполне определенное: реакционный центр одной молекулы должен подойти близко к реакционному центру подходящего типа другой. Если это условие достигнуто, то произойдет химическая реакция, т.е. такое перестроение атомов молекул А и В и переход их от одного объекта к другому, которое и приведет к появлению молекул С и D. После того, как эти два новых продукта образовались, они должны разойтись в пространстве. Весь этот процесс можно совершенно строго математически отразить с помощью соответствующей системы координат. При выборе такой системы надо с самого начала учесть, что трансляция реагирующих молекул в пространстве без изменений их относительного расположения и повороты рассматриваемой пары вокруг некоторой общей оси никак на ходе реакции не отразятся подобно тому, как движение изображения реагирующих молекул в воображаемом фильме никак на представление о реакции не повлияет,

если будем смещать оптическую ось проекционного аппарата или поворачивать его вокруг этой оси. Отсюда получаем, что при выборе координатной системы надо исключить с самого начала трансляции и совокупные вращения объектов. Это можно сделать, если в качестве координат принять, например, расстояния между всеми парами атомов молекул А и В. Если пронумеровать все эти атомы индексами от 1 до N и пометить этими индексами, то тогда взаимное расположение атомов до начала реакции и после нее может быть охарактеризовано совокупностью чисел l_{12} , l_{13} , l_{23} и т.д., где l_{12} — мгновенное расстояние между атомами 1 и 2, l_{23} — между атомами 2 и 3 и т.д. В математике такая совокупность чисел образует вектор в многомерном пространстве, определяемом выбранными координатами. Мгновенное состояние рассматриваемых объектов изображается точкой в таком пространстве.

Чтобы все стало более наглядным, представим, что имеются 4 атома, которые вначале образуют разные молекулы (атомы 1 и 2 и 3-4). Пусть все действие развивается только на оси x . Введем в качестве координат расстояния 1-2, 2-3, 3-4, 1-3, 1-4, 2-4. Неважно, что при этом получаются так называемые «лишние» координаты (всего система из 4 материальных точек, способных двигаться вдоль оси x , имеет 3 независимых внутренних степени свободы).

Пусть вначале, как указывалось выше, молекулы образовывались атомами 1-2 и 3-4. Тогда соответствующие координаты l_{12} и l_{34} должны быть отнесены к их внутренним степеням свободы, а остальные к внешним, так как они будут меняться при движении пар атомов 1-2 и 3-4 как целых при сближениях и удалениях молекул относительно друг друга.

Представим теперь, что молекулы сблизились, реакция произошла и заключается она в том, что получились две новые молекулы с атомами 1, 3 и 2, 4. Тогда уже координаты 1-3 и 2-4 надо рассматривать как внутренние, а координаты 1-2, 1-4, 2-3, 3-4 — как внешние. Независимо, однако, от этого по-прежнему вся система, состоящая из атомов 1, 2, 3 и 4 будет полностью описываться одной и той же совокупностью координат. Весь процесс реакции от начального сближения объектов до перехода атомов из одной молекулы в другую и далее удаления новых объектов друг от друга происходит непрерывно во времени. Значит и многомерный вектор с компонентами l_{12} , l_{23} и т.д. будет непрерывной функцией времени. Точка в многомерном пространстве, соответствующая такому вектору, будет непрерывно перемещаться. Проходимый ею путь (траекторию движения системы в многомерном пространстве выбранных координат) можно назвать *траекторией химической реакции*. Достаточно ясно, что в случае трехмерного пространства и сложной геометрической формы начальных

реагирующих молекул и конечных продуктов траектории химической реакции будут различными в зависимости от стартовых условий, т.е. начального взаимного расположения реагирующих молекул и характера их движения.

Пока не будем акцентировать на этом внимание. Для нас сейчас важно только то, что понятие траектории химической реакции можно ввести всегда для любых систем и реакций.

Теперь учтем, что в каждый конкретный момент времени (или для каждой точки траектории химической реакции) система должна обладать вполне определенным внутренним запасом энергии (трансляционные и вращательные, как целое, степени свободы исключены самим выбором системы координат). Значит, энергия эта должна быть функцией положения точки на траектории реакции. Другими словами, $E = E(l_{12}, l_{13}, l_{23}, \dots)$.

Если бы имелись лишь две степени свободы (две независимые координаты l_{12} и l_{23}), то функцию E можно было бы наглядно изобразить в виде рельефа или контурной карты в координатах E (вертикальная ось) и l_{12} и l_{23} (две взаимно перпендикулярные горизонтальные оси). Ход химической реакции передавался бы тогда в виде некоторой кривой на таком рельефном представлении (рис.7.1).

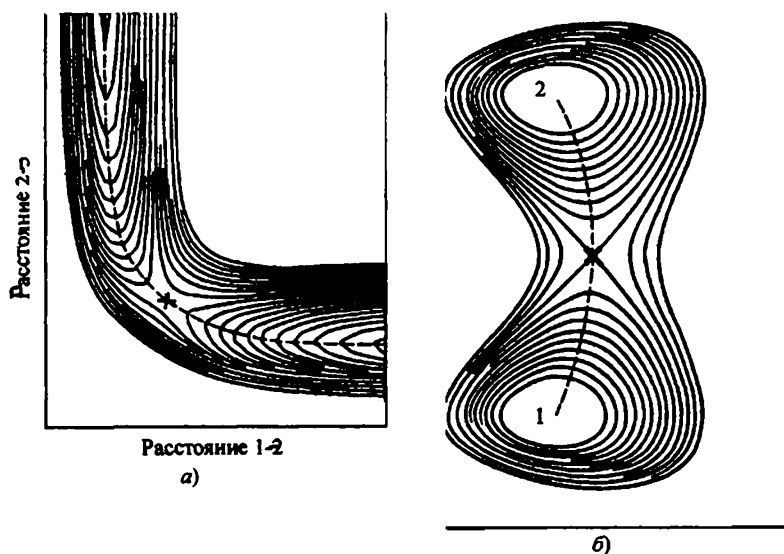


Рис. 7.1. Изображение хода химической реакции, при которой атом 1 замещает атом 2 в исходной молекуле 2-3 (а); (б) демонстрирует ход мономолекулярной реакции изомеризации

Если теперь предположить, что при химических реакциях выполняется довольно общее в физике правило, согласно которому природа всегда выберет такой путь преобразования системы, при котором затрачивается наименьшая энергия, то путь химической реакции от начального состояния к конечному будет определяться минимальным значением работы вдоль траектории движения.

Получение минимального значения интеграла с помощью вариации различных траекторий реакции сводится к весьма распространенной в физике вариационной задаче. Частным случаем такой задачи является, например, определение пути следования светового луча в неоднородной среде от точки A к точке B на основе так называемого принципа Ферма. Согласно этому принципу, свет распространяется по пути, соответствующему наименьшему времени прохождения его от A к B . Нас сейчас не интересует собственно математическая процедура. Она достаточно хорошо разработана в математике. Гораздо более важным является вопрос о том, какие принципы должны быть положены в основу самого расчета поверхности E .

В самом деле, эта поверхность будет определяться не только тем, как взаимодействуют между собой молекулы в процессе реакции, но и тем, какую суммарную относительную кинетическую энергию имеют молекулы при старте. Чтобы сделать задачу более определенной, надо пойти на дальнейшие упрощения, вообще говоря, далеко не обоснованные. Одним из них является допущение о равенстве нулю начальной кинетической энергии реагирующих молекул. Но и этого недостаточно, чтобы сделать задачу реально разрешимой хотя бы для не очень сложных случаев. Поэтому делается еще и предположение о том, что и во всех точках траектории реакции кинетическая энергия относительного движения реагирующих частиц близка к нулю, т.е. движение вдоль траектории реакции совершается бесконечно медленно. При таком, в общем-то достаточно сильном, предположении можно при построении поверхности $E=E(l_{12}, l_{13}, l_{23}, \dots)$ принимать во внимание только электронные энергии реагирующих объектов, т.е. свести задачу к построению адиабатической потенциальной поверхности (она в этом случае называется *поверхностью реакции*) подобно тому, как это делалось при определении равновесной геометрии сложной многоатомной молекулы.

Теперь представим себе, что вначале имелось два не взаимодействующих объекта, неподвижных друг относительно друга. Если эти объекты находились в своих основных состояниях, то этому будет соответствовать некоторый минимум на поверхности $E=E(l_{12}, l_{13}, l_{23}, \dots)$. Пусть для сближения реагирующих молекул надо затратить некоторую энергию.

Сами молекулы при сближении могут деформироваться и выходить из состояний с минимальными энергиями. В результате произойдет «подъем» системы по поверхности $E=E(l_{12}, l_{13}, l_{23}, \dots)$. В конечном счете образуются два новых объекта С и D. Если после реакции обе новые молекулы будут находиться в основных энергетических состояниях и обладать нулевой кинетической энергией относительного движения, то можно сказать, что в результате химической реакции система из одного минимума поверхности $E=E(l_{12}, l_{13}, l_{23}, \dots)$ перешла в другой.

Таким образом, вся задача исследования возможного хода химических реакций между любыми объектами сводится к определению путей химической реакции в зависимости от стартовых условий и конкретных свойств реагирующих систем.

Конечно, при этом многое теряется, и поэтому путь химической реакции нельзя рассматривать слишком уж буквально. Его вычисление может указать на некоторую тенденцию, наиболее вероятный ход реакции при заданных начальных расположениях молекул и т.д. Ни в коем случае нельзя получающиеся математические результаты абсолютизировать. Физическая модель явления оказывается все же слишком грубой. Не следует забывать также, что в рассмотренной модели совсем не учитывается «третий» фактор — внешняя среда. Между тем, хорошо известно, что именно она во многом и определяет конечный результат наиболее типичных химических преобразований.

Тем не менее, в целом ряде случаев соответствующие расчеты приводят к весьма интересным результатам. Ниже приведены некоторые конкретные примеры. Однако, прежде рассмотрим вопрос о том, как перейти от формальных математических заключений к наглядным физическим (или химическим, ибо природа этого разделения не знает).

Представим теперь, что нам удалось решить задачу о наиболее выгодном с точки зрения затрат энергии переходе из одного минимума поверхности химической реакции к другому (разумеется, если при этом пришлось преодолевать некоторый энергетический барьер, то надо затратить энергию, полученную от постороннего источника, т.е. внешней среды).

Как установить, что же в результате получилось? Одна объединенная система (реакция присоединения) или две или несколько молекул или ионов? Ведь в результате расчетов найдем только положение точки на пути реакции.

Ответ на этот вопрос следующий. Точки на потенциальной поверхности и, в частности, такая, которая отвечает некоторому новому минимуму, характеризуется вектором с компонентами l_{12} , l_{13} и т.д. Зная все эти значения, которые соответствуют расстояниям между всеми парами ато-

мов, всегда, очевидно, можно вполне однозначно (если не считать трансляций и поворотов всех объектов как целого одновременно вокруг одной общей оси) расположить все атомы относительно друг друга. Если в результате реакции образуется единая молекула, то все расстояния между соседними атомами не будут превосходить типичные межатомные расстояния. Если же в результате реакции получилось, например, две новых молекулы, то образуется как бы две группы атомов, разделенных достаточно большим промежутком. Каждая из таких совокупностей атомов будет находиться в состоянии минимальной энергии. Внутреннюю энергию каждой совокупности атомов можно рассчитать обычными методами квантовой химии. Если, далее, полная энергия точки минимума на поверхности реакции будет с хорошей точностью равна просто сумме внутренних энергий получившихся совокупностей атомов, то можно с уверенностью заключить, что в результате реакции образовались две новые молекулы, и найти их геометрические параметры. Таким образом, задача решается полностью. Другое дело, что надо учитывать все те допущения, которые были положены в основу расчета.

Если выбрать другие стартовые условия (например, вначале иначе расположить исходную пару молекул в пространстве относительно друг друга), то может оказаться, что описанная вычислительная процедура приведет к другому минимуму.

Это обстоятельство отражает тот известный химический факт, что в зависимости от условий одни и те же исходные реагирующие объекты могут дать различные продукты реакции.

К сожалению, в математике отсутствуют методы, которые позволили бы увидеть сразу всю или очень большую часть поверхности реакции как бы «с птичьего полета». Приходится идти мелкими шагами, «глядя под ноги». Поэтому многие возможные пути реакции могут оказаться вне поля исследований. Последовательное же испытание многих вариантов приводит к исключительно громоздким вычислениям и не может быть реально выполнено. Наибольший успех получается в том случае, когда на основании предварительных химических знаний удачно выбираются начальные условия. Хорошая химическая интуиция в этом случае может привести к неожиданному и интересному результату. В этом смысле можно сказать, что никакой компьютер головы не заменит.

Выше было показано, что ход химической реакции можно изобразить в виде кривой на поверхности полной адиабатической электронной энергии как функцию относительных координат ядер системы $A+B$. При этом переход из начального состояния (исходные реагирующие компоненты) в конечное (образовавшиеся компоненты) с математической точки зрения

всегда есть переход из одного минимума поверхности $E=E(Q)$, где Q — относительные координаты ядер, в другой (точнее, если А и В (С и D) являются молекулами, из одного «оврага» в другой, см. ниже). Общие же свойства многомерных поверхностей (как, впрочем, и одномерных кривых) таковы, что между двумя минимумами обязательно должна быть область повышенной энергии (барьер). В этом легко убедиться хотя бы на примере функции $y=f(x)$, имеющей два минимума. Любой читатель, рисуя различные кривые такого типа, может сразу же, так сказать чисто экспериментальным путем, доказать, что вообще нельзя получить два минимума, если между ними нет хотя бы небольшого барьера y_0 .

Стало быть, если в начальный момент существуют, например, два компонента А и В такие, что общая энергия системы А+В не меняется со временем (это означает, что есть две не взаимодействующие или очень слабо взаимодействующие молекулы А и В, которые могут лишь менять свое относительное расположение в пространстве как жесткие структуры, но не реагируют сразу же друг с другом), а в конечной стадии получаются снова две разные молекулы С и D, то между двумя такими состояниями обязательно должен существовать энергетический барьер. Минимальная «высота» этого барьера по отношению к энергии начального состояния называется *энергией активации* соответствующей химической реакции.

Положение соответствующей точки в пространстве относительных координат ядер не зависит от пути протекания химической реакции и определяется лишь топологическими свойствами поверхности $E=E(Q)$. Чтобы реакция вообще осуществилась, необходимо «перевалить» через барьер, т.е. затратить некоторую энергию. Наименьшие затраты получатся, очевидно, в тех случаях, когда путь реакции проходит через точку, где высота барьера минимальна. Эта точка называется *точкой перевала*, или *седловой точкой*, и отличается тем свойством, что в ее области все вторые производные $\partial^2 E / \partial Q_k^2$ больше нуля и лишь одна отрицательна. Именно при изменении этой координаты и происходит «перевал» через барьер.

Поверхность $E=E(Q)$ по построению есть такая поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для ядерных координат, работа при перемещении вдоль которой зависит лишь от положения начала и конца пути, но не от формы кривой, соединяющей соответствующие точки. Поэтому и энергия, которую надо затратить, приводя систему из некоторого стартового состояния в точку перевала, не должна зависеть от пути, по которому этот переход совершается. Стало быть, чтобы удовлетворить вариационному

принципу, согласно которому наиболее вероятный ход реакции $A+B \rightarrow C+D$ соответствует кривой в пространстве координат ядер, для которой затрачиваемая энергия будет минимальной, достаточно найти лишь точку перевала. Конкретный же вид пути движения к этому перевалу не имеет никакого значения.

Чтобы сделать понятие пути химической реакции вполне определенным надо ввести дополнительное, достаточно естественное, условие о том, что на каждом малом шаге движения по поверхности $E(Q)$ изменения геометрии молекулы являются наименьшими, а весь путь от начальной точки до перевала и далее является кратчайшим. Как известно в декартовой системе координат кратчайшим расстоянием между двумя точками является прямая линия. Поверхности реакции строятся не в декартовых, а во внутренних координатах, описывающих только относительные движения ядер. В таких координатах кратчайшие расстояния определяются длинами так называемых *геодезических линий*. В теоретической механике доказывается, что любое инерциальное движение точки, изображающей в многомерном пространстве состояние системы, будет совершаться по геодезической линии. Для получения однозначного результата надо задать направление начального движения. Такое направление связывается с направлением минимального роста энергии системы при различных малых изменениях описывающих ее состояние координат. Можно, поэтому, сказать, что путь химической реакции есть путь вдоль «наивыгоднейшей» геодезической линии.

Здесь необходимо сделать несколько важных общих замечаний.

Первые из них касаются понятия минимума для системы $A+B$ (или $C+D$). Если молекулы A и B существуют как устойчивые образования и их сближения между собой при близких к нулю кинетических энергиях не приводят к химическому перестроению (это и означает, что требуется некоторая начальная энергия для активации реакции), то, начиная от больших расстояний между компонентами A и B до достаточно малых суммарная энергия системы $A+B$ меняться не будет. С математической точки зрения это означает, что на поверхности $E=E(Q)$ должен иметься «овраг». Относительные движения A и B (сближения, повороты), которые описываются соответствующими внутренними координатами, отвечают перемещениям вдоль дна оврага. «Овраги» хорошо видны на рис. 7.1, а. Этот «овраг» должен быть «открыт» с одного конца (удаление A и B друг от друга на бесконечность не меняет их суммарной энергии) и «закрыт» с другого: это отвечает области сближения объектов A и B до таких расстояний, когда возникает существенное взаимодействие и суммарная энергия системы $A+B$ начинает меняться. Именно такие состояния и надо

принимать как стартовые. Конечными же состояниями являются такие, когда энергия системы C+D при изменении некоторых координат перестает меняться.

При переходе системы A+B в систему C+D через точку перевала на первом этапе (движение от минимума к перевалу) энергия затрачивается, а на втором (от перевала к C+D) выделяется. Общий баланс энергии

$$\Delta E_{\text{реакции}} = \Delta E_1(A + B \rightarrow \text{перевал}) - \Delta E_2(\text{перевал} \rightarrow C + D).$$

Реакция будет экзотермической, если $\Delta E_1 > \Delta E_2$ и эндотермической, если $\Delta E_1 < \Delta E_2$.

Может оказаться, что ΔE_1 столь мала (высота барьера между A+B и C+D в точке перевала незначительна), что для его преодоления достаточно энергии теплового движения молекул A и B. Напомним, что эта величина пропорциональна kT , где k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура смеси молекул. Тогда реакция идет без затрат внешней энергии. В противном случае требуется затратить энергию, хотя в конечном случае может быть получен общий выигрыш энергии. Это характерно для саморазвивающихся реакций, например, связанных с горением.

В сложных случаях вокруг минимума (оврага) A+B может быть не один, а несколько минимумов: C+D, F+G и т.д.

Тогда в зависимости от начальных условий будет наблюдаться не только результат C+D, но и F+G и др. Значения соответствующих энергий активации $\Delta E_1(A + B \rightarrow \text{перевал})$ будут определять вероятности реализаций тех или иных реакций.

Может оказаться также, что в точке перевала отрицательна не одна, а две или более производных $\partial^2 E / \partial Q_k^2$. Обладающая таким свойством точка соответствует так называемой *бифуркации*. В этом случае всегда после точки перевала должны иметься два или более минимума, «спуски» в которые оказываются равновероятными. Получится «ветвление» реакции, отвечающее схеме



Таким образом, видно, что исследование свойств отдельных областей поверхности $E=E(Q)$ может дать, в принципе, очень ценную информацию. К сожалению такой расчет является очень громоздким.

Следует также отметить, что если идет простая реакция присоединения $A+B \rightarrow C$, то для C на поверхности $E=E(Q)$ получится простой минимум, а не овраг. Такие минимумы могут образоваться и в районе перевала. Тогда говорят, что образуется переходный комплекс — *интермедиат* (*переходное состояние*).

Все сказанное относится к простейшим двухкомпонентным одностадийным реакциям. Картина резко усложняется при переходе к другим видам химических реакций. Несмотря на это, изучение свойств поверхностей $E=E(Q)$ позволяет и в этих случаях получать интересную информацию.

Итак, решение задачи о возможных превращениях реагентов в ходе химической реакции можно свести к построению и анализу основных топологических характеристик (максимумы, минимумы, овраги, седловые точки, направления перевалов и др.) потенциальных поверхностей, или поверхностей потенциальной энергии.

Подводя итоги, сформулируем еще раз правила, связывающие свойства ППЭ и возможные типы химических реакций:

1. Если на потенциальной поверхности имеется только один достаточно глубокий минимум, т.е. только в одной точке во всей области возможного изменения относительных координат ядер Q все первые производные $\partial E / \partial Q_k = 0$ и все вторые $\partial^2 E / \partial Q_k^2 > 0$ (точнее, должно выполняться условие положительной определенности квадратичной формы

$$\Delta E = \sum_{k,l} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0 \Delta Q_k \Delta Q_l, \text{ где } \Delta E \text{ — приращение энергии в области}$$

около точки экстремума при малых приращениях ΔQ_k значений ядерных координат по сравнению с «экстремальными»; считаем, что все координаты Q_k независимы), то возможна только реакция присоединения $A+B \rightarrow C$ с образованием всего одного конечного продукта вне зависимости от стартовых условий. Заметим, что в этом случае отсутствует энергия активации: точка, находящаяся в любом месте спуска в «яму», «самой собой» в нее упадет. При этом здесь и ниже надо иметь ввиду следующее. В классической физике любой минимум на ППЭ означает возможное положение устойчивого равновесия. Степень этой «устойчивости», т.е. вероятность выхода из него при внешних воздействиях, определяется глубиной потенциальной ямы. Квантовая система (а совокупность взаимодействующих атомов или молекул подчиняется квантовым законам) не

может находиться в потенциальной яме, если она не очень глубока или слишком узкая. С квантовой точки зрения система может находиться в потенциальной яме только тогда, когда в ней могут существовать хотя бы два (основной и первый возбужденный) уровня энергии, отвечающие локальным относительным (в частности, колебательным) движениям атомов около друг друга.

Если известна кривизна ППЭ в ее минимуме и форма ямы, то всегда, решая соответствующую задачу о движении ядер, можно установить, допустимо ли считать яму достаточно глубокой или нет. Особенное значение глубина ямы имеет для переходных состояний. Она определяет, будет ли переходный комплекс иметь такое время жизни, которое позволит наблюдать его, например, спектральными методами, или нет. Условие «глубины» ямы является, однако, лишь необходимым, но недостаточным. В самом деле, реагирующие молекулы всегда обладают начальным запасом кинетической энергии, в среднем равным kT . Чтобы система «задержалась» в яме, надо, чтобы ее глубина, отсчитываемая от основного колебательного уровня, была существенно большей, чем порция энергии kT .

2. Если на ППЭ имеется несколько достаточно глубоких локальных минимумов и начальная температура среды невысока (в упомянутом выше смысле), то, в зависимости от стартовых условий, может образоваться несколько продуктов реакции согласно схеме $A+B \rightarrow C_1$, $A+B \rightarrow C_2$ и т.д.. Поскольку продукты C_1 , C_2 и др. по определению имеют один и тот же атомный состав, то можно сказать, что в результате реакции образуется несколько топологических изомеров. При подходящих воздействиях извне могут совершаться и переходы $C_1 \rightarrow C_2$, т.е. идти *мономолекулярные* реакции. Этот случай показан на рис. 7.1, б.

3. Если имеется первоначально два удаленных и поэтому слабо взаимодействующих объекта А и В, то любые их движения, приводящие к сближению, первоначально будут совершаться вдоль «оврага» ППЭ, который, конечно, может быть очень широким. Если такой овраг, «открытый» с одного конца, заканчивается «стенкой» с другого, то реакция не пойдет самопроизвольно, а потребуются энергия активации. Она может быть получена, например, за счет первоначального нагрева реагирующей смеси. Если, далее, наряду с оврагом, на ППЭ имеется всего один достаточно глубокий минимум, в который можно попасть, преодолев барьер, возникающий между ним и этим минимумом, то снова возникает единственный продукт реакции С ($A+B \rightarrow C$). Если глубина минимума существенно больше, чем «глубина» оврага, то реакция будет необратимой.

При близости значений глубин возникает обратимость $A + B \rightleftharpoons C$. При нескольких минимумах могут возникнуть изомеры.

4. Если на ППЭ локальных минимумов нет, а есть только овраги, разделенные стенками, то в зависимости от стартовых условий пойдут реакции типа $A+B \rightarrow C+D$; $A+B \rightarrow F+G$ и др. Реакции будут обратимыми или необратимыми в зависимости от относительной глубины оврагов и высоты и ширины разделяющих их барьеров.

Таким образом, знание топологии многомерных ППЭ позволяет получить, как уже и было показано выше, весьма ценную априорную информацию о возможных для данной совокупности молекул реакциях.

Отметим еще и следующее. В обсуждаемую модель можно ввести и температуру (среднюю кинетическую энергию kT) и считать, что движение точки в пространстве координат, описывающих ППЭ идет не по «дну» оврага, а выше этого «дна» на величину kT . Ясно, что в этом случае вероятность «перескока» через барьер и, например, переход из одного оврага в другой увеличивается. Реакции пойдут более энергично.

Это и приводит к давно сформулированному закону Аррениуса, согласно которому скорость реакций увеличивается с ростом температуры в реакционной среде. При «классическом» взгляде на вещи при $T \approx 0$ реакции, если только это не реакции «безбарьерного» присоединения, вообще не должны идти.

Учтем теперь, что молекулярная система не есть классическая и что движение ядер подчиняется квантовым законам. Тогда в тех случаях, когда два минимума на ППЭ или два оврага разделены хотя бы в малой области не очень высоким и, в особенности, не очень широким барьером, то становятся возможными «подбарьерные», или *туннельные переходы* системы из одного состояния в другое. Тогда реакции могут идти энергично и при $T \approx 0$. Более того, при определенных условиях их скорость при низких температурах может даже резко увеличиваться. Получаются эффекты, полностью противоположные закону Аррениуса.

Такие эффекты действительно наблюдаются, например, в случае реакций полимеризации, сопровождающихся взрывным выделением энергии при понижении внешней температуры до значений, близких к абсолютному нулю.

Вид ППЭ реагирующей системы, положение и природа стационарных точек (минимумы и седловые точки) существенно зависят от используемого расчетного метода. Метод расчета ППЭ, результаты применения которого могут быть положены в основу теоретической интерпретации ме-

ханизма реакции, должен удовлетворять следующим основным требованиям. Он должен надежно воспроизводить:

- 1) относительные энергии реагентов и продуктов реакции;
- 2) относительные энергии реагентов и переходного состояния;
- 3) кривизну ППЭ в зонах стационарных точек, отвечающих структурам реагентов, продуктов и переходного состояния реакции;
- 4) геометрическое строение реагентов, продуктов и переходного состояния реакции.

Выполнение условий 1 и 2 является необходимым для правильных оценок теплоты и энергии активации реакций; выполнение условия 3 — для воспроизведения колебательного спектра и, следовательно, энтропии и изотопных эффектов; условие 4 — для расчета истинного пути реакции.

Многие современные квантово-химические методы, особенно полуэмпирические, разработаны специально для расчета отдельных свойств молекулярных систем, т.е. хорошо удовлетворяют только одному или двум из указанных требований. Поэтому к выводам о механизме реакций, полученным при помощи таких методов, нужно относиться с определенной осторожностью.

На рис.7.1 представлен вид простейших ППЭ. Для значительного большинства реакций ППЭ имеют более сложный вид. На них может быть более двух глубоких минимумов, которые соответствуют исходным реагентам и различным конечным продуктам реакции (если реакция может идти по различным направлениям). Кроме того, может быть несколько мелких локальных минимумов, соответствующих интермедиатам. Реакция может идти по нескольким траекториям через разные переходные состояния и приводить к разным конечным продуктам.

При вычислении константы скорости $k = K_0 \exp(-E_{\text{акт}} / RT)$ элементарных реакций с участием, например, органических молекул обычно используют теорию переходного состояния. Для вычисления $E_{\text{акт}}$ (энергии активации) и предэкспоненты K_0 необходимо знать потенциальную энергию, геометрию, а также полный набор колебательных частот исходных реагентов и переходного состояния.

Следовательно, для определения константы скорости нет необходимости рассчитывать всю ППЭ. Достаточно найти на ней стационарные точки. Геометрию молекул исходных реагентов для любой реакции находят с помощью минимизации полной энергии. Решается такая задача сравнительно легко. Значительно сложнее определить геометрию переходного состояния.

Таблица 7.1. Рассчитанные значения энергии активации (кДж/моль) для некоторых реакций

Реакция	Метод (с учетом электронной корреляции)	
	MNDO	ХФ
$\text{H}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{HCCH}_3$	331	327
$\text{H}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CC} + \text{H}_2$	420	419
$\text{H}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{CHCH} + \text{H}_2$	589	559
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	239	361
$\text{H}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	382	436

Наибольший интерес вызывает вопрос о точности вычисления геометрии переходного состояния и $E_{\text{акт}}$ квантово-химическими методами. Отсутствие достаточно полного набора экспериментальных данных по энергиям активации для различных типов реакций с участием малых молекул и невозможность экспериментальной оценки геометрии переходных состояний делают реальными только сопоставление результатов расчетов, полученных полуэмпирическими и неэмпирическими методами (табл. 7.1.)

Исследование химических реакций имеет два основных аспекта: 1) вычисление термодинамических параметров; 2) анализ механизма реакции: расчет активационных параметров, выявление оптимального пути реакции и структуры переходного состояния. Вычислительные трудности, связанные с определением вида потенциальных поверхностей в широкой области изменения относительных координат ядер, приводят к тому, что на практике находятся лишь отдельные участки путей химических реакций при переходе от одних заранее отобранных стабильных состояний системы к другим. Такие расчеты стали массовыми, и примеры их можно найти во многих работах.

§ 7.2. Термодинамические параметры реакции

Наиболее важная термодинамическая характеристика реакции — теплота реакции, т.е. разность энтальпии продуктов и реагентов. В достаточно

хорошем приближении она может быть сопоставлена с разностью полных энергий реагентов и продуктов:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}(\text{реагентов}).$$

Поскольку вычисленная таким образом теплота реакции представляется как разность двух очень больших значений, даже незначительные относительные погрешности в последних (около 1%) могут приводить к ошибкам в теплотах реакций до сотен кДж/моль. Существенное влияние на вычисленные значения теплоты реакций может оказывать неучет электронной корреляции. Например, вычисленная теплота реакции димеризации BH_3 без корреляционных поправок равна 86,9 кДж/моль (экспериментальное значение 168 кДж/моль). Включение конфигурационного взаимодействия (КВ) (использование линейной комбинации детерминантных функций) приводит к значению 153,7 кДж/моль, что согласуется с экспериментом.

Вместе с тем, для группы так называемых изодесмических реакций* расчеты *ab initio* даже с минимальным атомным базисом без учета КВ дают удовлетворительные результаты (табл. 7.2).

Для неизодесмических реакций точность расчета существенно ниже, особенно для реакций, в которых происходит гомолитический разрыв валентных связей. В этом случае ошибки при вычислении теплоты реакции превышают 100 кДж/моль, что обусловлено необходимостью учета электронной корреляции.

Энтальпия образования 1 моля соединения $\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_l$ из элементов при стандартных условиях называется теплотой образования ($\Delta H_{\text{обр}}$):



Таблица 7.2. Вычисленные и экспериментальные значения теплоты некоторых изодесмических реакций, кДж/моль

Реакция	Расчет STO-3G	Эксперимент
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_3$	8,4	6,3
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	17,2	21,0
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{HC}\equiv\text{CH}$	7,2	30,2

* Реакции, в которых сохраняется общее число и тип формальных химических связей, т.е. процессы диссоциации и разрыва связей отсутствуют

Таблица 7.3. Экспериментальные и рассчитанные методом МЧПДП/2 значения теплоты образования (кДж/моль, $t=25^{\circ}\text{C}$) соединений

Соединение	Экспериментальные данные	Расчетные данные	Относительная разность, %
H ₂ O	-242	-247	-2,0
CO ₂	-394	-389	+1,3
NH ₃	-46,1	-46,9	-1,7
CH ₄	-74,6	-67,8	+10,5
Этан	-84,6	-90,9	-6,9
Этилен	52,3	61,1	+14,4
Ацетон	-216	-237	-8,9
Нитрометан	-51,1	-62,0	-17,5
Анилин	87,1	99,7	+12,6

Таблица 7.4. Результаты вычисления стандартных значений теплоты образования гетероатомных молекул методом МЧПДП/3

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	
	расчет	эксперимент
Этан	-84,3	-84,6
Циклогексан	-110,4	-123,0
Метилциклогексан	-145,8	-154,7
Этилен	57,6	52,2
<i>транс</i> -Бутадиен	107,4	110,1
Циклопентан	-80,4	-77,2
Циклопентадиен	126,1	135,6
Кубан	488,6	621,6
Бензол	84,6	82,8
Толуол	42,8	49,9
Бутанол	-273,9	-279,9
Формальдегид	-116,1	-115,8
Ацетон	-211,2	-216,2
Метиламин	-28,0	-28,0
Анилин	62,1	86,9
Пиридин	140,7	149,5

При этом энтальпия элементов в их стандартном состоянии условно полагается равной нулю. В качестве стандартного выбирается устойчивое состояние элементов при давлении 101 кПа и температуре реакции.

Теплота образования молекул является фундаментальной термохимической величиной. Однако ее значение для многих соединений неизвестно, в связи с чем квантово-химические расчеты представляют значительный интерес для химии.

Сопоставление таких экспериментальных величин с теоретическими значениями требует осторожности, так как в теоретических расчетах получают непосредственно теплоту атомизации (энергию связи). Теплоту атомизации находят вычитанием из полной энергии системы энергий изолированных атомов, образующих молекулу. Следовательно, рассчитанную теплоту атомизации необходимо уменьшить на энергию, затрачиваемую на атомизацию элементов в их стандартном состоянии.

Теоретический расчет теплоты образования веществ является одной из важных задач квантовой химии. Однако состояние квантово-химических расчетов таково, что вычисление теплоты образования веществ различных структурных типов с «химической точностью» (≈ 4 кДж/моль) далеко не всегда возможно.

Для подобных целей применяют как неэмпирические, так и полумэмпирические квантово-химические методы (модифицированные варианты метода ГПДП, например, методы МЧПДП/2, МЧПДП/3).

Приведем в качестве примера определение теплоты образования метилена. Используем энергию атомизации, рассчитанную по методу MNDO (полная и электронная энергии для атомов одинаковы) для углерода и двух атомов водорода: $E_{\text{атом}} = -E_{\text{полнCH}_2} + E_{\text{C}} + 2E_{\text{H}}$, где $E_{\text{C}} = -120,500606$ эВ, а $E_{\text{H}} = -119,06276$ эВ (энергии атомов в приближении MNDO). Таким образом, $E_{\text{атом}} = 151,586368 - 120,500606 - 23,812552 = 17,27321$ эВ = $= 167,72$ ккал/моль.

Далее вычисляется теплота образования метилена с использованием экспериментальных значений теплоты образования атомов углерода (170,89 ккал/моль) и водорода (52,102 ккал/моль):

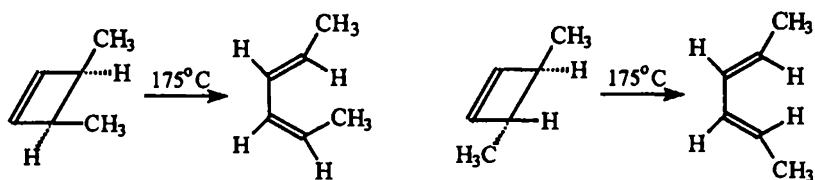
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{обр}} &= \Delta H_{\text{(C)}} + 2\Delta H_{\text{(H)}} - E_{\text{атом}} = \\ &= 170,89 + 104,20 - 167,72 = 107,37 \text{ ккал / моль} .\end{aligned}$$

§ 7.3. Электронный отбор по орбитальной симметрии

Место, занимаемое методом МО в теории химических реакций, радикально изменилось после выхода в 1965 г. в свет статьи Вудворда и Хоффмана, показавшей, что течение самых разных химических реакций качественно определяется формой МО. В наиболее общей форме эта идея сводится к положению о том, что согласованные реакции, в которых заполненные орбитали системы реагирующих молекул и орбитали молекул-продуктов реакции полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии (коррелируют между собой), протекают в заданном электронном состоянии легче, чем согласованные реакции, в которых указанное соответствие нарушается. Несколько упрощая, можно сократить формулировку до утверждения Вудворда и Хоффмана: «... В согласованных реакциях сохраняется орбитальная симметрия».

Этот принцип носит весьма общий характер и применим для исследования не только органических реакций, но также и реакций неорганических и координационных соединений. Открытие принципа орбитальной симметрии было отмечено Нобелевской премией.

Простейшими превращениями, которые подчиняются правилам Вудворда—Хоффмана, являются перициклические реакции (электроциклические реакции). Электроциклические реакции — это образование простой связи между концами линейной системы, содержащей π -орбитали, или обратный процесс. В качестве примера можно привести термическое раскрытие цикла производных циклобутена с превращением в бутadiены:



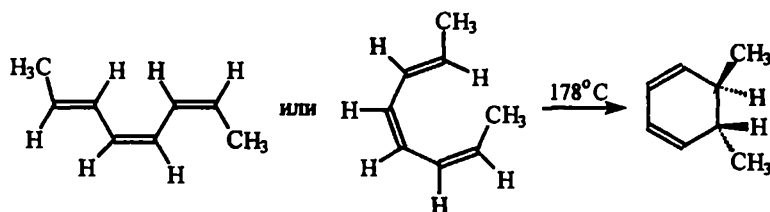
Как показали Вудворд и Хоффманн, это может произойти двумя путями, которые различаются с физической точки зрения и которые можно отличить экспериментально (путем использования изотопной метки).

Существенно, что реакции стереоспецифичны: *цис*-3,4-диметилциклобутен превращается в *транс,транс*-гексадиен-3,4, а *транс*-3,4-диметил-

циклобутен переходит в *транс,транс*-изомер, и стереоспецифичность этих процессов очень высока. Например, при раскрытии кольца *цис*-3,4-диметилциклобутена образуется только 0,005% *транс,транс*-гексадиена-2,4.

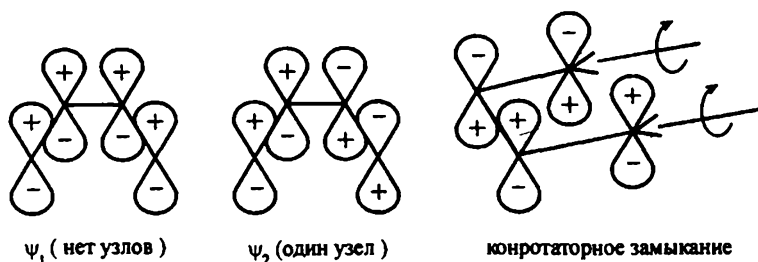
Наблюдаемая стереоспецифичность обусловлена тем, что группы, связанные с концами сопряженной диеновой системы, поворачиваются в процессе раскрытия кольца в одном и том же направлении. Такое движение известно под названием *конротаторного*.

Другим примером электроциклической реакции, которая протекает с высокой степенью стереоспецифичности, являются циклизация гексатриенов в производные циклогексадиена:



Особенно важной стереохимической особенностью этой реакции является то, что группы на концах триеновой системы поворачиваются в процессе циклизации в противоположные стороны. Этот тип электроциклической реакции называют *дисротаторным*.

Полное описание механизма этих реакций должно объяснить не только высокую степень их стереоспецифичности, но также и то, почему 4 π -электронные системы претерпевают конротаторное превращение, а 6 π -электронные — дисротаторное. Вудворд и Хоффманн предположили, что стереохимия этих реакций определяется свойствами симметрии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) партнера с открытой цепью. Это предположение основано на допущении, что в процессах, включающих перераспределение электронной плотности, именно электроны с высшей энергией, т.е. занимающие ВЗМО, имеют первостепенное значение. Для π -системы сопряженного диена каждая из двух занятых орбиталей имеет два электрона и свойства симметрии, показанные ниже. Обе орбитали являются связывающими, причем орбиталь ψ_2 является ВЗМО.



Как же свойства симметрии орбитали ψ_2 влияют на электроциклические реакции? Для удобства рассмотрим макроскопическую обратимость раскрытия кольца циклобутadiена в бутadiен, зная, что любые факторы, проявляющиеся в этом направлении реакции, так же проявляются и в прямой реакции. Для образования связи между углеродами на конце π -системы положительная часть орбитали атома C_1 должна перекрываться с положительной частью орбитали атома C_4 (или отрицательная с отрицательной). Это перекрывание может быть достигнуто только при коиротаторном движении. Дисротаторное движение приводит к перекрыванию орбиталей противоположного знака и препятствует образованию связи. Поскольку аналогичные свойства симметрии ВЗМО существуют и в других $4n$ π -системах, то коиротаторный тип будет также предпочтительным для всех термических электроциклических реакций этих систем.

Анализ свойств симметрии МО гексатриена проводится аналогично и приводит к совершенно другому выводу, который полностью соответствует экспериментальным наблюдениям. Поскольку в этом случае имеется 6π -электронов, орбиталь ψ_3 является ВЗМО, и связывающее взаимодействие может возникать только при дисротаторной циклизации. Рассмотрение орбитальной симметрии других π -систем приводит к выводу, что синхронные электроциклические реакции в системах, имеющих $(4n+2)\pi$ -электронов, должны быть дисротаторными.

Новый подход к обсуждению синхронных реакций был введен с предложением использовать корреляционные диаграммы. Этот подход сосредоточивает внимание на орбитальной симметрии как реагентов, так и продуктов и включает рассмотрение свойств симметрии всех орбиталей. В любом синхронном процессе орбитали исходного вещества должны превратиться в орбитали продукта, имеющие такую же симметрию, т.е. в синхронных реакциях происходит сохранение орбитальной симметрии.

Если в синхронной реакции связывающие орбитали молекул исходного вещества превращаются в связывающие орбитали продукта такой же симметрии, то реакция будет протекать с низкой энергией активации, и говорят, что она разрешена. Если же связывающие орбитали реагирующего соединения коррелируют с антисвязывающими орбиталями продукта, то реакция энергетически неблагоприятна, так как она приводит к молекуле в возбужденном состоянии, и реакция запрещена.

Рассмотрим в качестве примера составление корреляционной диаграммы для взаимопревращения циклобутен-бутадиен. В этой реакции четыре π -орбитали бутадиена легко превращаются в две π -орбитали и две σ -орбитали циклобутена. Связывающими орбиталями бутадиена являются ψ_1 и ψ_2 , а разрыхляющими — ψ_3 и ψ_4 . Для циклобутена связывающими орбиталями являются σ и π , а антисвязывающими σ^* и π^* . Чтобы определить, какой тип вращения разрешен, коиротаторный

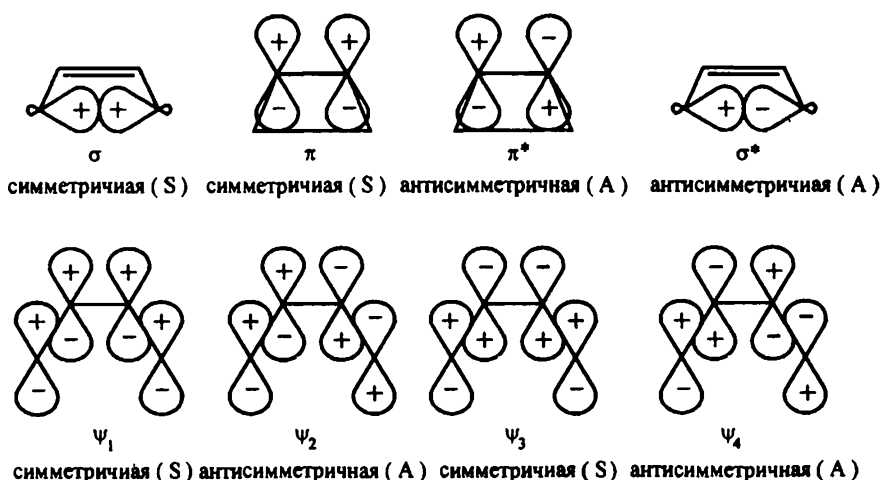


Рис. 7.2. Свойства симметрии орбиталей циклобутена и бутадиена

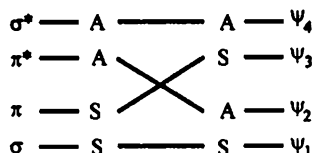
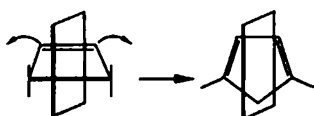


Рис. 7.3 Корреляционная диаграмма орбиталей циклобутена и бутадиена (реакция запрещена по симметрии)

или дисротаторный, рассматривают симметрию орбиталей относительно симметрии реагирующей молекулы.

В процессе дисротаторного раскрытия циклобутadiена в бутадиен плоскость симметрии сохраняется на каждой стадии реакции:



Симметрия орбиталей циклобутена и бутадиена относительно этой плоскости симметрии показана на рис.7.2. Если эти орбитали расположить приблизительно в соответствии с их энергией и соединить линиями состояния с аналогичной симметрией, то становится очевидным, что не все орбитали основного состояния циклобутена коррелируют с орбиталями основного состояния бутадиена, независимо от того, какая реакция рассматривается: прямая или обратная (рис.7.3). Связывающая орбиталь циклобутена, обозначенная как π , превращается в антисвязывающую орбиталь бутадиена (ψ_3), тогда как орбиталь ψ_2 бутадиена превращается в антисвязывающую орбиталь циклобутена (π^*).

Оба эти процесса являются неблагоприятными, и говорят, что реакция запрещена по симметрии.

Анализ коиротаторного процесса проводится аналогично. В этом случае главным является то, что коиротаторное раскрытие циклобутена или

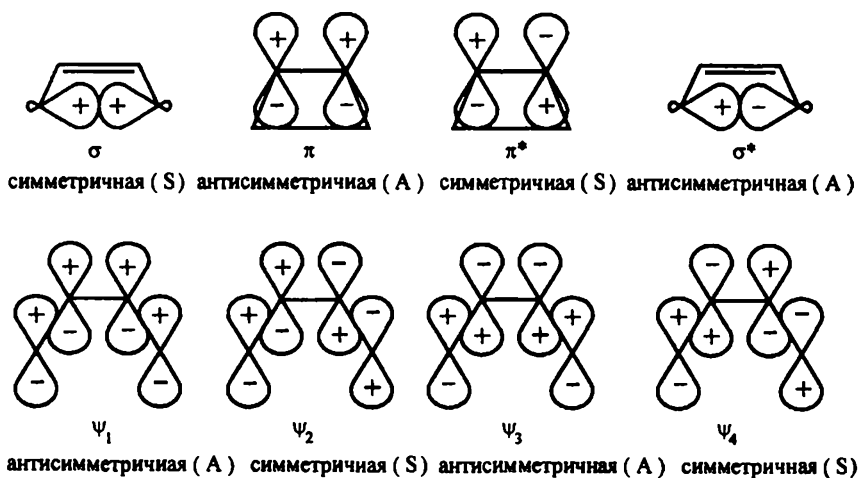
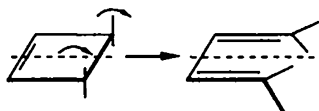


Рис.7.4. Свойства симметрии орбиталей циклобутена и бутадиена

циклизация бутадиена требуют сохранения оси симметрии:



Симметрия орбиталей циклобутена и бутадиена относительно этой оси второго порядка показана на рис. 7.4, корреляционная диаграмма приведена на рис. 7.5. Эта реакция разрешена по симметрии, поскольку связывающие орбитали циклобутена коррелируют со связывающими орбиталями бутадиена, и наоборот.

Аналогичным образом можно составить корреляционные диаграммы для дисротаторной и коиротаторной циклизации гексатриена в циклогексадиен. Они предсказывают, что дисротаторный процесс является разрешенным, а коиротаторный — запрещен.

Еще один полезный подход к синхронным реакциям основан на классификации переходных состояний на *ароматические* и *антиароматические* так же, как это делается для основных состояний молекул. Стабилизированное или ароматическое переходное состояние характеризуется низкой энергией активации, т.е. соответствует разрешенной реакции. Антиароматическое переходное состояние означает, что существует высокий энергетический барьер, т.е. реакция неблагоприятна или запрещена. Основываясь на этом принципе, можно анализировать возможные переходные состояния синхронных реакций и делать выводы относительно их устойчивости. Такой анализ соответствует решению вопроса об ароматичности или антиароматичности молекул в основном состоянии.

Применение правила Вудворда—Хоффмана не ограничено обсуждением только нейтральных систем, рассмотренных выше. Оно применимо и к заряженным системам. Подробно изучено превращение циклопропенильного катиона в аллильный: это пример простейшего электроциклического превращения, поскольку в нем участвуют только 2π -электрона.

Имеются примеры электроциклических процессов, включающих и анионные частицы. Поскольку пентадиенил-анион является 6π -электронной системой, его термическая циклизация в циклопентильный анион должна быть дисротаторным процессом.

Орбитальной симметрией определяются и реакции, называемые сигматропными перегруппировками, тесно связанными с электроциклическими превращениями, также являющимися синхронными процессами.

Принцип сохранения орбитальной симметрии можно применять и к реакциям межмолекулярного циклоприсоединения и к обратному процессу — фрагментации одной молекулы на два (или несколько) меньших



Рис. 7.5. Корреляционная диаграмма орбиталей циклобутена и бутадиена (реакция разрешена по симметрии)

Таблица 7.5. Правила Вудворда—Хоффмана для электроциклических реакций в волнах ($k=1,2,3\dots$)

Условия реакции	Разрешенные процессы	
	$n = 4k$	$n = 4k + 2$
Термические	Конротаторный	Дисротаторный
Фотохимические	Дисротаторный	Конротаторный

фрагмента (например, реакция Дильса — Альдера, имеющая огромное синтетическое применение).

В целом, правила отбора для электроциклических реакций определяются числом (n) π -электронов (табл. 7.5).

Укажем на простой прием, который позволяет пользоваться правилом Вудворта—Гоффмана, не прибегая ни к каким расчетам.

Вспомним замечание к гл. 1 о том, что при наличии сопряжения связей некоторые общие результаты можно получить, пользуясь металлической моделью, или моделью одномерного потенциального ящика. Обратим внимание на то, что собственные функции соответствующей задачи по свойству симметрии чередуются: при $n = 1$ получается симметричная относительно средней линии функция; при $n = 2$ — антисимметричная, при $n = 3$ — снова симметричная и т.д.

Те же свойства симметрии должны быть и в системе сопряженных π -связей. Если система состоит из 4 π -связей и, следовательно, допускает размещение 4 электронов, то верхней заполненной орбиталью должна быть орбиталь с симметрией аналогичной волновой функции с квантовым числом $n = 2$. Это антисимметричная функция. Концевые π -функции в верхней заполненной МО в 4 π -сопряженной системе должны быть также антисимметричными друг по отношению к другу. Новая связь при замыкании кольца за счет поворотов крайних π -функций в силу принципа максимального перекрывания получится тогда, когда положительная область одной функции наложится на положительную же область другой.

В данном случае это может быть только в результате конротаторного движения.

В 6π -сопряженной системе с 6-ю электронами верхней заполненной орбиталью должна быть орбиталь, по симметричным свойствам аналогичная функции потенциального ящика с $n = 3$. Такая функция симметрична относительно середины ящика. Концевые π -функции в системе должны быть симметричными друг по отношению к другу. Тогда образовывать замыкающую кольцо связь можно только встречным (дисротаторным) вращением.

Глава 8

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

§ 8.1. Значение расчетов молекулярных спектров и общие принципы таких расчетов

При любых расчетах отдельных свойств молекул и молекулярных объектов всегда встает вопрос о сопоставлении результатов с экспериментами. Это тем более важно, что, поскольку все расчеты выполняются лишь для моделей реальных систем (о неизбежности этого говорилось в гл.2), то полного согласия расчетных и экспериментальных данных, в принципе, быть не может. Более того, такое сопоставление, как правило, может быть проведено лишь на полуколичественном или даже качественном уровнях. В самом деле, выше обсуждался вопрос о влиянии электростатического поля молекулы на ход определенных химических реакций. Было показано, что расчет карт межмолекулярных электростатических потенциалов оказывается очень полезным для получения ответа на вопрос о том, с большей или меньшей вероятностью в конкретных случаях будут идти, например, ион-молекулярные реакции. Можно построить корреляционные соотношения между значениями электростатических потенциалов в определенных участках окружающего данную молекулу пространства и скоростью реакции (выходом окончательного продукта). Можно найти и так называемые коэффициенты корреляции между рассчитываемыми значениями молекулярных характеристик и наблюдаемыми. Однако, поскольку межмолекулярный электростатический потенциал является лишь одним из ряда действующих факторов, да и сами положенные в основу расчета упрощенные модели явления исключают, например, не только температуру окружающей среды, но и саму эту среду, то выделение «электростатической причины в чистом виде» становится практически невозможным.

Это же относится и к расчетам электронных плотностей в пространстве молекул. Хотя и существуют эксперименты по рассеянию электронов и электронной дифракции на молекулах, позволяющие «опытным путем» получить картину электронного распределения, причем визуаль-

ное сравнение получающихся «опытных» и расчетных карт электронной плотности показывает их хорошее согласие, однако на количественном уровне такое сопоставление сделать также крайне затруднительно, если вообще возможно, для более или менее сложных случаев.

Естественно, поэтому встает вопрос о том, существуют ли вообще более или менее надежные методы контроля качества квантово-химических расчетов путем сравнения их результатов с экспериментальными на количественном уровне.

Сразу же бросается в глаза, что, к сожалению, такой контроль нельзя провести с помощью экспериментов, как раз в наибольшей степени интересующих химиков, т.е. экспериментов, связанных с наблюдением хода химических реакции, измерением их абсолютных скоростей и т.д. Связано это, как уже указывалось, с тем, что используемые модели не учитывают, например, действие третьего партнера, выделяют лишь один фактор, влияющий на сложный процесс, особенно многостадийный, и т.д.

Конечно, рассчитанные теплоты реакций можно сопоставить с калориметрическими измерениями, но опять-таки полуколичественно. В результате оказывается, что количественные сопоставления результатов квантово-химических расчетов возможно проводить лишь для таких экспериментов, в которых в хорошем приближении молекула выступает как индивидуальная система, слабо зависящая от окружения, влиянием которого можно пренебречь. Это, во-первых, эксперименты по дифракции электронных пучков на молекулах в газовой фазе и, главное, спектральные эксперименты. Последние особенно важны потому, что, в согласии со вторым постулатом Бора, индивидуальные молекулы, если так можно сказать, «ничего не умеют делать», кроме как поглощать или излучать электромагнитную энергию и рассеивать падающие на нее частицы. При этом наименьшее воздействие на молекулы оказывает именно взаимодействие с квантами электромагнитного излучения не очень высокой энергии. В оптических и микроволновых спектрах молекул содержится вся информация, которую, в принципе, можно получить, решая соответствующее уравнение Шрёдингера. Именно поэтому результаты теоретических расчетов молекулярных спектров для различных диапазонов шкалы электромагнитных волн (ультрафиолетовая и видимая области, инфракрасная и микроволновая) дают наилучшую базу для контроля качества всех важнейших этапов квантово-химических вычислений путем сопоставления их с реальными спектрами. Алгоритмы таких вычислений составляют содержание теории молекулярных спектров. Эта теория образует отдельную главу теоретической физики молекул, и поэтому ее более или менее подробное изложение не является нашей задачей. Мы здесь

ограничимся лишь важнейшими исходными положениями, указанием на общую схему расчетов и примерами.

В основе всей теории строения и свойств молекул и, следовательно, в основе как квантовой химии (как самостоятельного раздела науки), так и теории спектров лежит адиабатическое приближение.

Напомним, что в этом приближении задача решается в два этапа. На первом этапе рассматривается проблема о движении электронов в поле неподвижных кулоновских центров. Меняя в широком диапазоне относительное расположение этих центров (геометрию фигуры, образованной точками – центрами атомных ядер), можно построить потенциальные поверхности как для основного, так и для достаточно большого числа электронно-возбужденных состояний. Энергии минимумов таких потенциальных поверхностей принимаются в качестве уровней энергии для чисто электронных стационарных состояний. В согласии с правилами частот Бора расстояния между такими уровнями определяют положения линий в спектрах при переходах между стационарными состояниями, т.е., в частности, при простом поглощении или излучении. Эти процессы принято называть одноквантовыми, и именно они приводят к появлению обычно наблюдаемых спектров поглощения или флуоресценции в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах.

Таким образом, схема вычислений положения электронных полос поглощения и излучения в спектрах сложных молекул оказывается достаточно простой. Обычно при вычислениях положений таких полос в спектрах прибегают еще к одному упрощению. Именно, ограничиваются лишь вычислением минимума потенциальной поверхности для основного состояния, а в качестве уровней энергии электронно-возбужденных состояний принимаются энергии электронов в поле неподвижных ядер при таком относительном расположении ядер (геометрии), которое отвечает основному состоянию (с минимальной энергией). Это можно сделать, потому что, как правило, минимумы потенциальных поверхностей электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул очень мало отличаются от положения минимума основной поверхности. Это, в свою очередь, связано с тем, что при электронном переходе радикально меняется состояние лишь одного электрона, что не затрагивает драматически строения всего электронного облака, которое зависит от состояния всех электронов и суммарное действие которого и определяет геометрию всей системы в целом.

Обычно для расчетов чисто электронных спектров применяются различные полуэмпирические квантово-химические методы, подбор параметров которых позволяет скомпенсировать неточности всего подхода и

самой модели. В результате удастся в ряде молекул со сходными структурными элементами получать вполне удовлетворительное согласие с экспериментом и прогнозировать спектры для заданных молекулярных структур или при введении в них заместителей как атомных, так и в виде групп атомов.

На втором этапе для всех электронных состояний решаются задачи об уровнях энергии для движений ядер внутри потенциальных ям, образуемых потенциальными поверхностями. Движения эти могут быть связаны с колебаниями ядер около их положений равновесия, определяемыми минимумами потенциальных поверхностей, внутренними вращениями, конформационными перестройками и др.

Наиболее распространенными и присущими всем достаточно стабильным молекулам (их часто называют «жесткими») являются колебательные движения.

На важнейших особенностях решения колебательных задач остановимся ниже, а здесь ограничимся лишь некоторыми общими замечаниями.

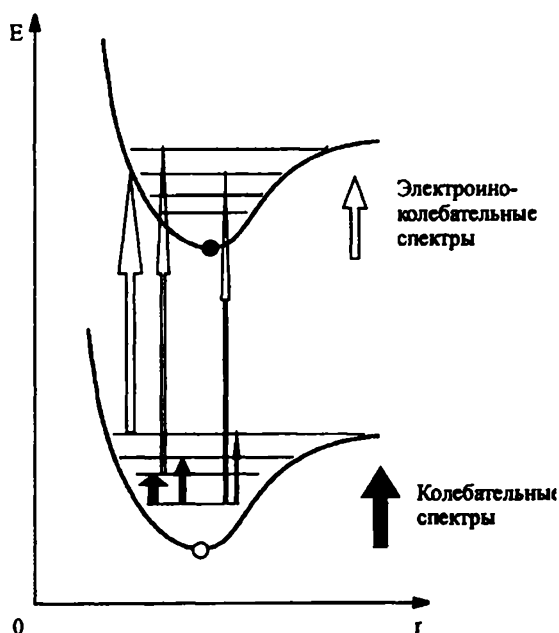


Рис. 8.1 Электронно-колебательные уровни и переходы:

- — геометрия основного состояния;
- — геометрия возбужденного состояния

Представим себе, что задача об уровнях энергии для относительных движений ядер решена. Тогда получим набор соответствующих значений энергии. Значения эти следует прибавить к значениям энергии чисто электронных уровней для каждого электронного состояния (основного и возбужденных). В результате образуется совокупность электронно-колебательных уровней многоатомной молекулы. Каждое возможное стационарное энергетическое состояние молекулы называется электронно-колебательным и будет определяться суммой электронной и колебательной энергий. Полная система уровней показана на рис. 8.1.

Отметим, что при таком рассмотрении игнорируется вращение молекулы как целого, которое также квантовано и приводит к появлению дополнительных уровней энергии. Для сложных молекул при обычной спектроскопической практике такой формой движения можно пренебречь.

Описанная выше схема вычисления электронно-колебательных уровней энергии позволяет установить положения полос и линий в спектрах одноквантового поглощения или излучения просто по разности энергетических уровней для начального и конечного состояний.

При этом возможны переходы двух типов: между колебательными уровнями энергии одного электронного состояния (внутри одной потенциальной ямы) и между колебательными уровнями энергии разных потенциальных ям (как правило, отвечающих основному и одному из электронно-возбужденных состояний).

Первые приводят к появлению инфракрасных спектров, а вторые — колебательной структуры электронных полос. Последняя либо явно не наблюдается, но проявляется в сильном уширении полос в электронных спектрах, либо видна явно при использовании специальной техники наблюдения: спектры Шпольского, молекулярные пучки и др. Такие хорошо разрешенные спектры называются *тонкоструктурными* и достаточно широко используются в спектроскопической практике.

Наблюдаемые спектры характеризуются не только положениями полос и линий излучения или поглощения на шкале частот, но и их интенсивностями (яркостями). В квантовой теории взаимодействия электромагнитного излучения и вещества (атомов и молекул) показывается, что в случае простого поглощения или излучения, когда происходит переход между двумя стационарными энергетическими состояниями молекул (между уровнями энергии) с поглощением или излучением только одного кванта, интенсивность линии или полосы определяется квадратом так

называемого матричного элемента дипольного перехода. Этот элемент (векторная величина, квадрат которой уже есть скаляр) имеет вид:

$$\mu'_{\alpha, \beta} = \iint \psi''_{\alpha} \psi''_{\beta} \mu \psi'_{\alpha} \psi'_{\beta} dV. \quad (8.1)$$

Здесь учтено, что в адиабатическом приближении полная волновая функция для любого стационарного состояния есть просто произведение функций, отвечающих электронной и ядерной задачам. Индекс α относится к электронному состоянию, а β — к колебательному. Интегрирование проводится по всем электронным и ядерным координатам. Функции комбинирующих состояний обозначены штрихом и двумя штрихами.

Оператор дипольного момента не является дифференциальным и совпадает с классическим выражением для дипольного момента системы материальных точек:

$$\mu = \sum_k Z_k \mathbf{R}_k - \sum_i \mathbf{r}_i = \mu_{\alpha} + \mu_{\beta}. \quad (8.2)$$

Радиус-векторы электронов обозначены как $\mathbf{r}_i$, а заряды их (отрицательные единичные и одинаковые для всех электронов) для упрощения записи просто не указываются. Радиус-векторы ядер обозначены как $\mathbf{R}_k$, а их заряды как Z_k . Так как при излучении и поглощении электромагнитной энергии сложной молекулы ее центр масс практически не смещается и не появляется момент импульса (молекула не приходит во вращение как целое), то все относительные движения ядер совершаются лишь в области, близкой к положению минимума соответствующей потенциальной поверхности. Тогда все $\mathbf{R}_k$ линейно зависят от так называемых внутренних (нормальных, см. ниже) координат (Q).

Поэтому можно считать, что ядерное слагаемое μ_{α} оператора дипольного момента μ зависит лишь от нормальных координат. Только от нормальных координат будет зависеть и колебательная волновая функция. Чисто электронная функция (обозначим всю совокупность координат электронов как x) также не должна быть неизменной при малых деформациях геометрической конфигурации ядер и, поэтому, должна параметрически зависеть от ядерных координат, т.е. $\psi_{\beta} = \psi_{\beta}(x, Q)$.

Принимая все это во внимание, перепишем формулу для матричного элемента дипольного перехода в виде:

$$\mu_{3,\pi}^{'\prime\prime} = \iint \psi_3''(x, Q) \psi_\pi''(Q) [\mu_\pi + \mu_3] \psi_3'(x, Q) \psi_\pi'(Q) dV dQ. \quad (8.3)$$

Здесь и ниже символ dV относится лишь к электронным координатам. Проинтегрируем подынтегральное выражение по электронным координатам. Получим:

$$\begin{aligned} \mu_{3,\pi}^{'\prime\prime} &= \int \delta^{'\prime\prime} \psi_\pi''(Q) \mu_\pi \psi_\pi'(Q) dQ + \\ &+ \int \left[\int \psi_3''(x, Q) \mu_3(r) \psi_3'(x, Q) dV \right] \psi_\pi''(Q) \psi_\pi'(Q) dQ. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Здесь $\delta^{'\prime\prime} = \int \psi_3''(x, Q) \psi_3'(x, Q) dV = 1$ при одинаковых электронных состояниях и $\delta^{'\prime\prime} = 0$ при разных (в силу ортонормируемости электронных функций при любом мгновенном относительном расположении ядер). Интеграл $\int \psi_3''(x, Q) \mu_3(r) \psi_3'(x, Q) dV = \mu^{'\prime\prime}(Q)$ должен быть функцией ядерных координат.

Представим его в виде ряда около положения равновесия молекулы в основном состоянии, ограничившись лишь линейным членом разложения:

$$\mu^{'\prime\prime}(Q) = \mu_3^{n'} = \mu_3^{n'}(0) + \sum_m \left(\frac{\partial \mu_3^{n'}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m.$$

Тогда для матричного элемента электронно-колебательного дипольного перехода получим:

$$\begin{aligned} \mu_{3,\pi}^{'\prime\prime} &= \mu_3^{n'}(0) \cdot \int \psi_\pi'' \psi_\pi' dQ + \\ &+ \sum_m \left(\frac{\partial \mu_3^{n'}}{\partial Q_m} \right)_0 \int \psi_\pi'' Q_m \psi_\pi' dQ. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Первый член этой суммы называют франк-кондоновским, а второй — герцберг-теллеровским.

В случае электронно-колебательных переходов как функции ψ_3'' и ψ_3' , так и ψ_α'' и ψ_α' относятся к разным электронным состояниям и потенциальным поверхностям. Поэтому, если интегралы $\int \psi_3'' \psi_3' dV = \delta_{33}'$ (функции всегда ортонормированы), то интегралы $\int \psi_\alpha'' \psi_\alpha' dV \neq \delta_{\alpha\alpha}'$ (колебательные функции разных электронных состояний не ортогональны). Напомним, что δ_{ij}' — символ Кронекера: $\delta_{ii}' = 1$ при одинаковых значениях штрих и два штриха, и нуль во всех остальных случаях. Интегралы $\int \psi_\alpha'' \psi_\alpha' dV = \delta_{\alpha\alpha}'$ только тогда, когда потенциальные поверхности двух электронных состояний отличаются друг от друга лишь сдвигом по оси энергии. В не очень плохом приближении это действительно так: многочисленные расчеты показывают, что сдвиги минимумов потенциальных поверхностей и изменения их кривизны в области минимумов при переходе от одного электронного состояния к другому не очень велики.

Конечно, такое приближение может быть удовлетворительным для приведенных ниже качественных рассуждений. Для достаточно точных расчетов спектров оно не годится.

Тогда можно считать, что для чисто электронного перехода, когда все ядра остаются неподвижными и $\psi_\alpha'' = \psi_\alpha'$, имеем:

$$\mu_{3,\alpha}' = \mu_3^{n'}(0). \quad (8.6)$$

В том же приближении для электронно-колебательных переходов, когда меняется не только электронная функция, но и одна из колебательных, получим:

$$\mu_{3,\alpha}' = \sum_m \left(\frac{\partial \mu_3^{n'}}{\partial Q_m} \right)_0 \int \psi_\alpha'' Q_m \psi_\alpha' dQ. \quad (8.7)$$

Если электронное состояние не меняется, а меняется лишь колебательная составляющая (поглощение в инфракрасной области), то, если и оператор $\mu_\alpha(Q)$ также разложить в ряд по колебательным координатам Q_m и ограничиться линейными членами, найдем:

$$\begin{aligned}\mu_{\alpha\beta}^{\prime\prime} &= \sum_m \left[\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}^{\prime\prime}}{\partial Q_m} \right)_0 + \left(\frac{\partial \mu_{\beta}^{\prime\prime}}{\partial Q_m} \right)_0 \right] \cdot \int \psi_{\alpha}^{\prime\prime} Q_m \psi_{\beta}^{\prime} dQ = \\ &= \sum_m \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_m} \right)_0 \int \psi_{\alpha}^{\prime\prime} Q_m \psi_{\beta}^{\prime} dQ, \quad (8.8)\end{aligned}$$

где μ — полный дипольный момент молекулы. При выводе всех выражений также учтено, что $\int \psi_{\alpha}^{\prime\prime} \psi_{\beta}^{\prime} dQ = 0$ при $\psi_{\alpha}^{\prime\prime} \neq \psi_{\beta}^{\prime}$ (меняется колебательное состояние), $\int \psi_{\alpha}^{\prime\prime} \psi_{\alpha}^{\prime} dQ = 1$ и $\int \psi_{\alpha}^{\prime\prime} Q_m \psi_{\alpha}^{\prime} dQ = 0$ при $\psi_{\alpha}^{\prime\prime} = \psi_{\alpha}^{\prime}$ (колебательное состояние не меняется).

Соотношения (8.7) и (8.8) отражают факт ортонормируемости колебательных функций одного электронного состояния и то, что при малых колебаниях около положения равновесия среднее значение любой колебательной координаты отвечает центру ямы (если колебания отсчитываются от этого центра).

Поскольку все величины, входящие под знаки интегралов в матричных элементах могут быть вычислены квантово-химическими методами либо из первых принципов (*ab initio*), либо с помощью разного рода параметрических представлений, то это и создает возможность сравнения теоретических спектров молекул с экспериментальными не только на уровне положения линий на шкале частот, но и их интенсивностей, т.е. достаточно полно. Получающееся при этом удовлетворительное согласие экспериментальных и вычисленных величин, которое можно значительно улучшить коррекцией используемых в теории молекулярных спектров параметров моделей, и позволяет проводить надежную экспериментальную проверку правильности квантово-химических расчетов и адекватности результатов реальной природе. Так как многие трудно наблюдаемые характеристики молекул (электростатическое поле, например) вычисляются с помощью тех же функций, что и спектры, то близость экспериментальных и теоретических спектров автоматически гарантирует и надежность вычисления других величин. Именно в этом, как уже указывалось, и состоит смысл параллельных квантово-химических и спектральных экспериментальных и теоретических исследований. Не случайно сей-

час в развитых сервисных комплексах программ возможности квантово-химических и спектральных расчетов, как правило, объединяют.

Рассмотрим теперь некоторые вопросы вычисления матричных элементов для чисто электронных переходов и свойства этих элементов подробнее.

§ 8.2. Матричные элементы для чисто электронных переходов

Как мы видели выше, для чисто электронных переходов (приближение Франка-Кондона) матричный элемент для дипольного момента имеет вид:

$$\mu'_{ij} = \int \psi''_j(x,0) \mu \psi'_i(x,0) dV = \sum_i \int \psi''_j(x,0) r_i \psi'_i(x,0) dV.$$

Если далее воспользоваться представлением электронных волновых функций в форме линейной комбинации детерминантов, то для электронной части матричного элемента получим

$$\sum_i \int \psi''_j(x,0) r_i \psi'_i(x,0) dV = \sum_{i,k,n} c'_k c''_n \int \Phi_n r_i \Phi_k dV, \quad (8.9)$$

причем матричные элементы между детерминантными функциями Φ_k, Φ_n будут отличны от нуля только тогда, когда эти функции отличаются друг от друга не более, чем одной спин-орбиталью и имеют одинаковую спиновую составляющую. Здесь уместно заметить, что переходы запрещены (интегралы обращаются в нуль) и тогда, когда собственные функции комбинирующих электронных состояний имеют одинаковую проекцию полного спина, но отвечают состояниям разной мультиплетности. Так, например, запрещен переход между возбужденным синглетным уровнем и компонентой триплета также с нулевой проекцией полного спина.

В самом деле, как было показано в §6.2, в этом случае

$$\psi_{\text{трипл}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 + \Phi_4) \text{ и } \psi_{\text{сингл}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_4).$$

Поэтому

$$\int \psi_{\text{трипл}} \left(\sum_i r_i \right) \psi_{\text{сингл}} dV = \frac{1}{2} \int (\Phi_3^2 - \Phi_4^2) \left(\sum_i r_i \right) dV = 0,$$

так как средние значения электронной составляющей дипольного момента, определяемые интегралами $\int \Phi_3^2 \sum_i r_i dV$ и $\int \Phi_4^2 \sum_i r_i dV$ равны (состояния Φ_3 и Φ_4 имеют одинаковую пространственную структуру).

Переход из невозбужденного основного синглетного состояния в возбужденное синглетное же состояние разрешен, а переход из основного синглетного состояния в возбужденное триплетное (или наоборот) запрещен.

Еще раз напомним, что для различных детерминантных функций Φ_k и Φ_n при одинаковых проекциях полных спинов матричные элементы

$$\int \Phi_k \left(\sum_i r_i \right) \Phi_n dV$$

будут отличны от нуля только тогда, когда k -я и n -я

конфигурации различаются лишь одной пространственной орбиталью. Отсюда и следует, что наиболее вероятны лишь такие переходы, когда меняется состояние лишь одного электрона (*одноэлектронные*).

Так как вероятность синглет-синглетного перехода определяется величиной матричного элемента дипольного перехода между двумя одноэлектронными орбиталями, то при наличии в молекуле симметрии он будет разрешен, если МО ϕ_1 и ϕ_2 имеют подходящую симметрию.

Поясним это, показав к чему приводит наличие у молекулы, например, центра симметрии.

Выберем любую точку в пространстве молекулы. Обозначим ее A . Проведем через эту точку и центр симметрии прямую и отложим на этой прямой точку A' на том же расстоянии от центра, что и точка A . Тогда точка A' будет симметричной точке A относительно центра симметрии (центра инверсии). В малой области пространства около точек A и A' в силу требования симметрии электронные плотности должны быть одинаковыми. Это возможно только в тех случаях, когда сами собственные функции при переходе от точки A к точке A' преобразуются следующим образом:

$$|\psi(A)|^2 = |\psi(A')|^2, \text{ или } \psi(A) = \pm \psi(A').$$

Теперь рассмотрим интеграл $\int \phi_2 \mathbf{r} \phi_1 dV$, где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор любого электрона относительно центра инверсии, ϕ_1 и ϕ_2 — МО, между

которыми происходит переход. Этот радиус-вектор будет меняться при переходе от одной точки пространства молекулы к другой. Нетрудно сообразить, что для точек A и A' должно быть $\mathbf{r}(A) = -\mathbf{r}(A')$. Для одинаковых малых элементов объема около точек A и A' получим тогда

$$\varphi_2(A)\varphi_1(A)\mathbf{r}(A)dV \text{ и}$$

$$\varphi_2(A')\varphi_1(A')\mathbf{r}(A')dV = [\pm\varphi_2(A)][\pm\varphi_1(A)][-\mathbf{r}(A)]dV.$$

При интегрировании все элементы общего объема пространства молекулы суммируются с коэффициентами, определяемыми значениями произведений $\varphi_2\varphi_1\mathbf{r}$, взятыми для соответствующих точек пространства. В силу заданной симметрии все пространство может быть разбито на пары сопряженных симметричных точек. Суммирование по всем таким парам приведет к отличию от нуля интеграла только в том случае, если для любой пары сопряженных точек одна из функций φ_2 или φ_1 при переходе от A к A' меняет, а другая не меняет свой знак. Такие функции называют соответственно нечетными и четными относительно центра инверсии. В результате оказывается, что разрешены (возможны) только переходы с излучением или поглощением электромагнитной энергии между состояниями с разной четностью. Четно-четные или нечетно-нечетные переходы запрещены.

Такое правило отбора для чисто электронных переходов является важнейшим. Другие правила отбора связаны уже с отдельными составляющими (по осям x , y и z) вектора дипольного момента молекулы. На них останавливаться не будем.

Обсудим теперь некоторые общие вопросы, связанные с техникой решения чисто колебательной задачи.

§ 8.3. Колебательные уровни энергии и систематика переходов

Ранее было показано, что для вычисления уровней энергии, связанных с движением атомов, необходимо составить и решить уравнение Шрёдингера, имеющее вид:

$$[\hat{T}_\text{я} + V(Q)]\psi_\text{я}(Q) = E_\text{я}\psi_\text{я}(Q).$$

В этом уравнении в кинетической части, вообще говоря, содержится как оператор, соответствующий чисто колебательному движению, так и оператор, соответствующий вращению многоатомной молекулы как целого. Однако, если рассматривать движение ядер в системе координат, связанной с молекулой, то кинетический оператор отвечает только колебательному движению ядер. Потенциальная часть $V(Q)$ зависит только от координат, характеризующих относительное расположение атомов молекулы. В качестве таких относительных колебательных координат употребляются специальные обобщенные координаты, называемые *естественными*. Будем обозначать их символом q . В качестве естественных колебательных координат принимаются изменения длин связей в молекуле по отношению к равновесным длинам связей, изменения валентных углов, изменения углов между связями и плоскостями и двугранных углов между плоскостями, проведенными через тройки атомов в молекуле, а также некоторые другие.

Колебательные движения и колебательные спектры в принципе возникают лишь тогда, когда потенциальная поверхность для рассматриваемого электронного состояния имеет минимум, хотя может быть и не один. В простейшем случае, который чаще всего и реализуется на практике, на общей потенциальной поверхности основного электронного состояния выделяется один-единственный минимум, положение которого в системе естественных колебательных координат может быть принято за начало отсчета. Тогда потенциальная энергия в окрестностях этого минимума

может быть представлена в форме ряда по колебательным координатам q_i , имеющего вид:

$$V(Q) = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \\ + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \quad (8.14)$$

(линейный член в минимуме потенциальной поверхности исчезает).

Если в каком-нибудь из сечений потенциальной поверхности возможно существование двух или более минимумов, то тогда к выражению (8.14) следует прибавить определенные потенциалы, изображающие зависимость поверхности от изменения соответствующей внутренней координаты. Так, например, в случае молекулы аммиака для движения, которое отвечает проникновению атома азота через плоскость, образованную тремя атомами водорода, получаем потенциал в следующей форме:

$$V(\rho) = a\rho^2 + b \exp(-c\rho^2), \quad (8.15)$$

где a , b и c — константы, а ρ — координата инверсии. Предположим, что потенциальные поверхности имеют только один выраженный минимум. В этом случае потенциальная энергия будет представляться в форме (8.14).

При переходе к естественным колебательным координатам та часть полной кинетической энергии многоатомной молекулы, которая соответствует чисто колебательному движению, может быть записана в форме (см. ниже §8.6):

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(q) p_j, \quad (8.16)$$

где p_i , p_j — импульсы, сопряженные колебательным координатам. Коэффициенты τ_{ij} носят название кинематических коэффициентов и являются в общем случае при значительных деформациях функциями естественных колебательных координат. При малых колебаниях эти коэффициенты

можно считать постоянными и вычислять их, исходя из равновесной геометрической конфигурации многоатомной молекулы.

Представим выражение для колебательной кинетической энергии в виде:

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(q) p_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(0) p_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \Delta \tau_{ij}(q) p_j, \quad (8.17)$$

тогда для функции Гамильтона многоатомной молекулы получим:

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(0) p_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \Delta \tau_{ij}(q) p_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} u_{ijk} q_i q_j q_k + \dots, \end{aligned} \quad (8.18)$$

где

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0; \quad u_{ijk} = \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0.$$

Функцией Гамильтона называется сумма $H=T+V$, где T — выраженная через импульсы кинетическая энергия системы и V — потенциальная, изображаемая также соответствующей функцией. Выделим в этой функции часть

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\tau_{ij}(0) p_i p_j + u_{ij} q_i q_j \right), \quad (8.19)$$

которая содержит только квадраты и попарные произведения импульсов и координат. Такая часть функций Гамильтона отвечает так называемому гармоническому приближению для колебаний многоатомной молекулы и содержит наиболее значимую часть всего выражения. Это приближение является вполне удовлетворительным для решения подавляющего большинства встречающихся на практике задач, и поэтому в дальнейшем будем пользоваться функцией Гамильтона, имеющей вид (8.19). Функция

Гамильтона в гармоническом приближении представляется в виде суммы двух квадратичных форм:

$$T(p) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij}(0) p_i p_j \quad \text{и} \quad V(q) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j,$$

одна из которых зависит только от колебательных координат, а вторая только от сопряженных им импульсов. Коэффициенты $\tau_{ij}(0) = \tau_{ij}$ и u_{ij} образуют квадратные симметричные матрицы T и U с постоянными элементами.

Поскольку колебательные координаты и сопряженные им импульсы связаны между собой, то подходящей заменой переменных вида

$$\|q\| = L_q \|Q\| \quad (8.20)$$

обе квадратичные формы $T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} p_i p_j$ и $V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j$ могут быть одновременно приведены к сумме квадратов (диагональному виду):

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 \quad \text{и} \quad V = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2.$$

При этом импульсы преобразуются согласно соотношению

$$\|p\| = L_p \|P\| = \tilde{L}_q^{-1} \|P\|. \quad (8.21)$$

Коэффициенты λ_k являются собственными числами задачи об одновременной диагонализации двух квадратичных форм с матрицами T и U , составленными из элементов τ_{ij} и u_{ij} . Собственные числа образуют диагональную матрицу Λ .

Заметим, что операцию одновременной диагонализации двух квадратичных форм T и V можно провести и в том случае, когда среди обобщенных естественных координат есть зависимые. В этом случае, однако, матрицы L_q и L_p уже становятся прямоугольными, и соотношение $L_p = \tilde{L}_q^{-1}$ не выполняется, но имеет место равенство

$$\tilde{L}_p L_q = 1.$$

Подробное изложение этого вопроса не входит в нашу задачу.

Если матрица преобразований координат и импульсов подобраны таким образом, что выполняются равенства $\tilde{L}_p T L_p = I$ и $\tilde{L}_q U L_q = \Lambda$, причем если $L_p = \tilde{L}_q^{-1}$, то должно выполняться и соотношение

$$\tilde{L}_p T L_p \cdot \tilde{L}_q U L_q = L_q^{-1} T \tilde{L}_q^{-1} \cdot \tilde{L}_q U L_q = L_q^{-1} T U L_q = \Lambda.$$

Умножая его слева на L_q , получим $T U L_q = L_q \Lambda$. Другими словами, столбцы матрицы L_q отвечают линейной однородной системе уравнений, которая в матричной символике имеет вид

$$(T U - \lambda_k I) \| l_q \|^{(k)} = 0. \quad (8.22)$$

Стало быть они являются собственными векторами, а числа λ_k — собственными числами матрицы $D = T U$. Матрицу T называют матрицей кинематических коэффициентов, матрицу D — матрицей динамических коэффициентов, а матрицу U — матрицей силовых постоянных.

Функция Гамильтона в системе координат Q_i примет следующий простой вид:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2). \quad (8.23)$$

Такие координаты, в которых функция Гамильтона для гармонического приближения приводится просто к сумме квадратов или диагонализуются, называются *нормальными координатами*. Нормальные координаты всегда независимы.

В данном случае при переходе к нормальным координатам воспользовались классическим выражением для функции Гамильтона. Совершенно аналогичные результаты получились бы и в том случае, если бы исходили из квантового уравнения с гамильтонианом гармонического колебательного движения. Отсутствие разницы в этом случае связано с тем, что просто преобразуем систему координат, что является чисто математической, но не физической операцией.

При переходе к квантово-механическому гамильтониану, заменяя импульсы, сопряженные нормальным координатам их операторами $P \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial Q}$, получим:

$$\hat{H}_0 = \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right). \quad (8.24)$$

Каждый член этой суммы имеет вид

$$\hat{H}_{0k} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2$$

и отвечает гамильтониану для одномерного гармонического осциллятора с единичной массой. Его решения известны и имеют вид (далее для упрощения записи формул опускаем $\hbar$):

$$E_{\nu_k} = \sqrt{\lambda_k} \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) = \nu_k \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right), \quad \nu_k = 0, 1, 2, \dots$$

Поскольку гамильтониан многоатомных молекул, имеющих $(3N - 6)$ колебательных степеней свободы (N — число атомов в молекуле), представляется в виде суммы гамильтонианов, отвечающих одномерным осцилляторам, причем каждый такой гамильтониан зависит только от одной координаты Q_k , то для уровней энергии многоатомных молекул получим формулу

$$E_{\nu} = \sum_k E_{\nu_k} = \sum_k \nu_k \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right), \quad (8.25)$$

где ν_k — колебательные квантовые числа, число которых зависит от числа колебательных степеней свободы в молекуле. Каждый уровень многоатомной молекулы является, таким образом, функцией $(3N - 6)$ колебательных квантовых чисел. Каждое из этих колебательных квантовых чисел, в свою очередь, принимает значения 0, 1, 2, 3..., т.е. весь натуральный ряд. Разумеется, практически с ростом значений квантовых чисел будем все выше и выше подниматься внутри потенциальной ямы, отвечающей потенциальной поверхности данного электронного состояния, и,

следовательно, все больше и больше будут сказываться факторы, связанные с высшими членами разложения потенциальной энергии в ряд по колебательным координатам. Поэтому формула

$$E_v = \sum_k E_{v_k} = \sum_k v_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right)$$

окажется уже неверной; ею можно пользо-

ваться только в тех случаях, когда еще выполняется гармоническое приближение, т.е. когда значение энергии E_v находится еще вблизи минимума потенциальной ямы. Это в случае многоатомных молекул имеет место для колебательных квантовых чисел, находящихся в интервале от 0 до 2–3.

Формула (8.25) позволяет для произвольной многоатомной молекулы дать наглядное изображение системы ее колебательных уровней. Так, например, для трехатомной молекулы с частотами колебаний ν_1, ν_2, ν_3 получаем следующий набор энергий для некоторых наименьших квантовых чисел:

$$E_{000} = \frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3); \quad E_{100} = E_{000} + \nu_1; \quad E_{010} = E_{000} + \nu_2;$$

$$E_{001} = E_{000} + \nu_3; \quad E_{110} = E_{000} + \nu_1 + \nu_2; \quad E_{101} = E_{000} + \nu_1 + \nu_2$$

и т.д.

При облучении многоатомных молекул может происходить поглощение и излучение электромагнитной энергии. При этом совершаются различные переходы между уровнями. Принято называть переходы, сопровождающиеся изменением одного квантового числа на единицу, *основными* или *фундаментальными переходами*. При этом поглощаются или излучаются кванты света с частотами ν_k . В реальных молекулах при относительно низкой температуре большинство молекул в отсутствие внешнего облучения имеет энергию, соответствующую низшему колебательному уровню E_{000} . Поэтому при обычных условиях наблюдаются, как правило, лишь переходы, соответствующие изменению одного из квантовых чисел от нуля до единицы.

Возможны и переходы, в которых одно из квантовых чисел меняется больше, чем на единицу. Такие переходы приводят к появлению так называемых *обертонов*. Если меняются два или более квантовых чисел одновременно, то в этом случае мы получаем так называемые *составные* или *комбинационные* переходы. Переходы между колебательными уровнями многоатомной молекулы могут наблюдаться как при поглощении или излучении одного кванта с энергией, совпадающей с разностью энергий

ственные колебательные координаты изменяются пропорционально этой координате с коэффициентами

$$l_{11}, l_{21}, l_{31}, \dots, l_{n1}.$$

При изменении, например, второй нормальной координаты все естественные колебательные координаты изменяются пропорционально этой координате с коэффициентами

$$l_{12}, l_{22}, l_{32}, \dots, l_{n2}.$$

Если бы имели дело с классической системой, то тогда при определенных начальных условиях, в принципе, можно было бы возбудить такое движение, при котором менялась бы только одна из нормальных координат. Тогда при изменении этой нормальной координаты наблюдали бы изменения всех длин связей, валентных углов и т.д., пропорциональные этой координате с коэффициентами l_{km} . Если нормальные координаты менялись бы по гармоническому закону, то тогда все геометрические параметры молекулы также менялись бы по гармоническому закону, причем все геометрические параметры проходили бы через свои равновесные значения в одной и той же фазе. Пример нормальных колебаний для молекулы XY_2 типа воды показан на рис. 8.2.

Движение сложной системы, которое возникает при гармоническом колебании одной из нормальных координат, называется нормальным колебанием многоатомной молекулы, а совокупность соответствующих коэффициентов l_{km} столбца матрицы L_q , которые характеризуют изменения геометрических параметров молекулы, принятых за колебательные координаты, называется формой (иногда коэффициентами формы) нормального колебания.

При переходе к квантовому описанию многоатомных молекул такая простая наглядная классическая картина исчезает, однако можно показать, что характерное для квантовой системы размазывание ядер в пространстве приблизительно напоминает картину, соответствующую классическому движению этой системы, а именно, максимумы волновой функции, отвечающие наиболее вероятным областям пребывания атомов молекулы в состояниях, когда одно из квантовых чисел равняется единице, а все остальные равняются нулю (говорят, что в этом случае возбуждено одно нормальное колебание), соответствуют классическим точкам поворота для колебательных движений ядер в молекуле. Поэтому понятием формы нормального колебания целесообразно пользоваться и при рассмотрении модели в рамках квантовой механики.

Для вырожденных колебаний понятие формы усложняется и уже не может быть введено описанным выше способом. Для полной характеристики движений надо пользоваться комбинацией столбцов матрицы L_q , отвечающих вырожденным λ_k .

Если известен набор нормальных координат и соответствующих коэффициентов l_{km} , то для каждого конкретного нормального колебания или для каждого основного перехода можно указать, какие части молекулы и насколько меняются по сравнению с равновесным или основным состоянием. В свою очередь, значения коэффициентов l_{km} находятся в результате решения задачи об одновременной диагонализации двух квадратичных форм, отвечающих кинетической и потенциальной энергии многоатомных молекул, если заданы численные значения коэффициентов $\tau_{ij}(0)$

и u_{ij} . Коэффициенты $\tau_{ij}(0)$, или кинематические коэффициенты, могут быть вычислены, если известна равновесная геометрическая конфигурация многоатомной молекулы. Коэффициенты u_{ij} , или силовые постоянные молекул, могут быть найдены, в принципе, двояким способом: либо на основании последовательного квантово-механического расчета, либо с помощью решения так называемой обратной спектральной задачи. Квантово-механические расчеты целиком базируются на предварительном решении задачи об электронных уровнях энергии и построении потенциальных поверхностей для изучаемого, чаще всего основного, состояния.

Найденные квантово-химическим путем силовые постоянные хотя и являются достаточно «хорошими», однако при непосредственном использовании приводят к расхождению положений расчетных и экспериментальных полос иногда на $100 - 200 \text{ см}^{-1}$, что недопустимо с точки зрения спектроскописта. Поэтому обычно прибегают к коррекции их с помощью решения обратных спектральных задач.

§ 8.4. Симметрия колебаний многоатомных молекул

Если в молекуле имеются элементы симметрии, то можно ввести так называемые *координаты симметрии* и классифицировать их и волновые функции для колебаний по типам симметрии. Введение координат симметрии возможно в том случае, если в молекуле имеются эквивалентные естественные колебательные координаты, т.е. такие колебательные коор-

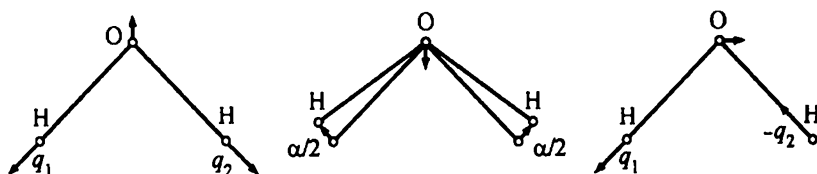


Рис. 8.2. Симметрия нормальных координат для молекулы H_2O , симметричные и антисимметричные смещения

динаты, которые переходят друг в друга при операциях симметрии, допускаемых молекулой. При наличии эквивалентных координат среди элементов $\tau_{ij}(0)$, которые образуют симметричную матрицу кинематических

коэффициентов T , и элементов $u_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$, т.е. силовых посто-

янных, которые образуют симметричную матрицу силовых постоянных U , будут встречаться одинаковые, и соответствующие субматрицы для таких эквивалентных объектов будут иметь специальную структуру. В результате можно ввести новые координаты, которые являются линейными комбинациями старых координат, такие, что в этих новых координатах субматрицы для эквивалентных естественных колебательных координат диагонализуются, а полные матрицы кинематических и силовых коэффициентов приводятся к блочному виду, т.е. квазидиагонализуются. Здесь ограничимся лишь несколькими замечаниями.

Получающиеся колебательные координаты симметрии, как и молекулярные орбитали симметрии, делятся на полносимметричные, антисимметричные относительно всех или части элементов симметрии молекулы и вырожденные. Можно показать, что если пользоваться классической картиной колебаний, то симметричным и антисимметричным координатам будут соответствовать движения всех атомов вдоль прямых линий. Дважды вырожденным колебаниям будут соответствовать движения по окружности. Тривжды вырожденным колебаниям будут соответствовать движения по сферам. Возможны вырожденные колебания и более высоких типов, которым соответствует движение по более сложным поверхностям. Такие вырождения встречаются в симметричных фуллеренах.

Если в молекуле имеется несколько типов эквивалентных естественных координат, то тогда можно получить координаты симметрии одного и того же типа симметрии, но для разного рода естественных координат, например, координат симметрии для изменения длин связей и изменения

валентных углов и т.д. При таких условиях исходная функция Гамильтона будет представляться в виде суммы квадратичных сумм:

$$H_0 = \sum_s \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij}^{(s)} p_i^{(s)} p_j^{(s)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij}^{(s)} q_i^{(s)} q_j^{(s)} \right), \quad (8.28)$$

причем каждое слагаемое в этой сумме будет содержать только координаты симметрии одного типа, т.е. преобразующиеся при операции симметрии одинаковым образом. Общая задача о колебаниях многоатомных молекул разобьется на ряд задач для каждого типа симметрии в отдельности.

§ 8.5. Выбор естественных колебательных координат

При практическом решении задачи о колебаниях многоатомных молекул прежде всего встает вопрос о выборе системы колебательных координат. Этот выбор совершается, исходя из двух основных положений. Во-первых, необходимо, чтобы колебательные координаты обладали наглядностью и имели простой физический смысл. Во-вторых, необходимо, чтобы при выборе колебательных координат квадратичные формы для потенциальных функций многоатомных молекул содержали возможно меньшее число ненулевых коэффициентов.

Как известно, общепринятой является характеристика равновесного состояния многоатомной молекулы с помощью заданных равновесных длин связей, валентных углов, двугранных углов между плоскостями, проведенными через тройки атомов, и углов между связью и плоскостью, проведенной через тройку атомов. Естественно поэтому и деформированную при колебаниях конфигурацию молекул описывать набором измененных длин связей, валентных углов и т.д. В качестве колебательных координат можно при этом принять приращения длин связей относительно их равновесных значений, приращения валентных углов, двугранных углов и т.д. Как уже указывалось, такие координаты принято называть естественными. Они обладают свойством наглядности, и в то же время, особенно для органических молекул, выражение потенциальных функций в этих координатах оказывается максимально простым.

Сделаем теперь одно важное замечание. Если потенциальная поверхность исследуемого электронного состояния имеет четко выраженный

минимум (имеется потенциальная яма), то тогда можно ввести понятие равновесной конфигурации молекулы. В этом случае становится вполне определенным задание естественных колебательных координат как отклонений геометрических параметров от равновесных. Потенциальная энергия молекулы может быть представлена в виде разложения в ряд по естественным колебательным координатам. Начальные точки этого разложения будут соответствовать минимуму потенциальной поверхности или равновесной конфигурации, и поэтому все координаты в начальной точке обращаются в нуль.

Если же потенциальная поверхность не имеет четко выраженного минимума, а представляет собой оврагоподобное образование или же имеет два или более минимума, то такое представление в форме ряда может оказаться удобным для части координат и неприменимым для других координат. Так, например, в случае почти свободного внутреннего вращения в многоатомной молекуле имеем функцию, потенциал которой периодически зависит от угла вращения и может не иметь четко выраженного минимума. Для соответствующей координаты в этом случае разложение в ряд оказывается неприменимым.

Рассмотрим в следующем параграфе более подробно задачу о записи выражения кинетической энергии в естественных колебательных координатах.

Предварительно заметим, что, кроме названных выше естественных колебательных координат, в теории колебаний многоатомных молекул употребляются и линейные комбинации этих координат. Это делается как в том случае, когда необходимо учитывать симметрию молекулы, так и в том случае, когда необходимо описать движение одновременно большого числа атомов относительно друг друга. Такая ситуация может, в частности, возникнуть при описании вращений одной группы атомов относительно другой в молекуле, т.е. при движениях, соответствующих переходам одного поворотного изомера в другой.

Так как число колебательных степеней свободы для молекулы, состоящей из N атомов, равняется $(3N - 6)$, то ясно, что для полного описания всех возможных деформаций или колебаний многоатомных молекул необходимо ввести не менее $(3N - 6)$ естественных колебательных координат. Правда, в отдельных случаях можно не учитывать некоторые колебательные движения, и тогда число естественных колебательных координат может быть уменьшено. Так нередко поступают, например, когда производится расчет только высокочастотных колебаний в молекулах, допускающих вращение одних групп атомов относительно других вокруг определенных химических связей. Например, в молекуле этана при обычных

расчетах не учитывается встречное вращение CH_3 -групп вокруг связи С-С. Аналогичным образом поступают и в молекуле пропилена, где, как правило, пренебрегают вращением винильной и метильной групп вокруг одинарной С-С-связи.

Если, далее, в качестве естественных колебательных координат формально ввести изменения всех длин связей, валентных углов, углов между связями и двугранных углов, то тогда нередко оказывается, что число введенных координат превосходит число колебательных степеней свободы этой молекулы, т.е. число $(3N - 6)$. Появляются так называемые зависимые координаты. Это обстоятельство не является каким-либо ограничением, так как лишние координаты при следующем расчете легко могут быть учтены и отброшены. Такая операция может быть автоматически выполнена с помощью ЭВМ, и поэтому при практическом расчете обычно не пытаются с самого начала ввести только независимые колебательные координаты, чтобы не усложнять последующую задачу.

В заключение этого параграфа заметим, что при изучении некоторых классов молекул, например, комплексов, включающих тяжелые центральные атомы, выбор естественных колебательных координат описанным выше способом во многих случаях не является достаточным. Целесообразно, например, вводить координаты, которые характеризуют движение лигандов как целого в поле комплексообразующих атомов.

§ 8.6. Выражение кинетической энергии в естественных колебательных координатах и кинематические коэффициенты

Получим классическое выражение кинетической энергии в естественных колебательных координатах. Будем исходить из выражения для кинетической энергии системы N частиц в декартовой системе координат:

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k^N m_k v_k^2 = \frac{1}{2} \sum_k^N \frac{1}{m_k} \mathbf{p}_k^2,$$

где $\mathbf{v}_k$ и $\mathbf{p}_k$ — векторы соответственно скорости и импульса k -й частицы. В матричной записи то же самое выражение будет иметь вид:

торами. Соответствующие произведения векторов в этих формулах должны быть скалярными произведениями.

Принимая во внимание выражения (8.30)—(8.32), нетрудно заключить, что для импульсов в декартовых и естественных координатах можно получить следующее матричное соотношение:

$$\|\mathbf{p}\| = \tilde{\mathbf{B}}\|\mathbf{p}\|. \quad (8.33)$$

Отсюда по правилу замены переменных в квадратичной форме (8.29) найдем, что выражение для кинетической энергии в естественных координатах должно иметь вид:

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \|\tilde{\mathbf{p}}\|(\mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{B}})\|\mathbf{p}\| = \frac{1}{2} \|\tilde{\mathbf{p}}\|\mathbf{T}\|\mathbf{p}\|. \quad (8.34)$$

Наша задача, таким образом, сводится к определению элементов матрицы $\mathbf{B}$.

Прежде, чем перейти к выводу конкретных выражений, заметим, что в произведении $\mathbf{T} = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{B}}$ совершается скалярное умножение векторов, образующих элементы матрицы $\mathbf{B}$. Каждый из элементов матрицы $\mathbf{B}$ будет представлять собой вектор или линейную комбинацию векторов, заданных в неподвижной декартовой системе координат. Если мы совершим скалярное умножение элементов матриц $\mathbf{B}$ и $\tilde{\mathbf{B}}$, то в результате элементы матрицы $\mathbf{T}$, являющей произведением $(\mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{B}})$, будут получаться в форме линейных комбинаций скалярных произведений отдельных оставляющих векторов. Значения этих скалярных произведений уже не будут зависеть от расположения соответствующих векторов в пространстве, а только от относительного расположения этих векторов. Стало быть, элементы произведения $\mathbf{T} = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{B}}$ будут инвариантными относительно поступательного и вращательного движения молекулы как целого. Другими словами, полученное выражение для кинетической энергии

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \|\tilde{\mathbf{p}}\|(\mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{B}})\|\mathbf{p}\|$$

будет описывать чисто колебательную часть полной кинетической энергии многоатомной молекулы.

Очевидно, что матрица $T = \mathbf{B}\mathbf{E}\tilde{\mathbf{E}}$ является симметричной. После ее построения в естественных координатах можно перейти к диагонализации и приведению ее к единичному виду. Последующая диагонализация матрицы силовых постоянных, которая сразу записывается во внутренних координатах, позволяет преобразовать функцию H к нормальным координатам.

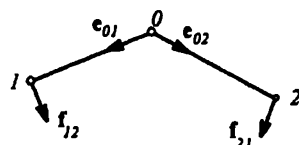


Рис. 8.3. Валентный угол

Перейдем теперь к вычислению элементов матрицы $\mathbf{B}$.

Для этого вначале рассмотрим валентный угол, образованный тремя атомами — 0, 1 и 2 (рис. 8.3). Проведем направляющие единичные векторы вдоль по химическим связям. Мы будем предполагать, что эти химические связи образуются атомами нулевым и первым и нулевым и вторым. Мгновенные положения атомов 0, 1 и 2 в декартовой системе координат для каждого момента времени будут описываться векторами $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Для любого момента времени, пользуясь правилами разности векторов, можно написать:

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0 = e_{01}s_{01}, \quad \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0 = e_{02}s_{02}, \quad (8.35)$$

где s_{01} , s_{02} — мгновенные длины первой и второй связей, а e_{01} , e_{02} — единичные направляющие векторы связей. Продифференцируем затем по времени выражения (8.35), т.е. перейдем к смещениям атомов и изменениям длин связей. Получим:

$$\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_0 = \dot{s}_{01}e_{01} + s_{01}\dot{e}_{01}, \quad \dot{\mathbf{r}}_2 - \dot{\mathbf{r}}_0 = \dot{s}_{02}e_{02} + s_{02}\dot{e}_{02}. \quad (8.36)$$

Умножая равенства (8.36) скалярно на единичные направляющие векторы e_{01} и e_{02} , получим:

$$(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_0)e_{01} = \dot{s}_{01},$$

$$(\dot{\mathbf{r}}_2 - \dot{\mathbf{r}}_0)e_{02} = \dot{s}_{02},$$

так как $\dot{e}_{01} \perp e_{01}$, $\dot{e}_{02} \perp e_{02}$. Перепишем полученные соотношения в виде

$$\dot{q}_1 = e_{01}\dot{\mathbf{r}}_1 - e_{01}\dot{\mathbf{r}}_0, \quad \dot{q}_2 = e_{02}\dot{\mathbf{r}}_2 - e_{02}\dot{\mathbf{r}}_0, \quad (8.37)$$

Здесь $\dot{q}_i = \dot{s}_i$ — скорость изменения приращения длины связи.

В результате удалось выразить скорости изменения растяжений связей, образующих данный валентный угол, через скорости смещений атомов, входящих в каждую из этих связей, и коэффициенты e_{01} , e_{02} , являющиеся векторами. Эти коэффициенты, очевидно, и являются элементами строки

матрицы B для случая координат изменения длин связей. Они, таким образом, равны e_{kn} и $-e_{kn}$, если связь образована атомами k и n и векторы e_{kn} проведены от k -го атома к n -му атому.

Скорость изменения валентного угла будет, очевидно, определяться суммой скоростей поворотов направляющих векторов первой и второй связей навстречу друг другу в мгновенной плоскости валентного угла. Для определения этой скорости умножим выражение (8.36) скалярно на единичные вектора f_{12} и f_{21} , проведенные в мгновенной плоскости валентного угла перпендикулярно мгновенным направляющим векторам e_{01} и e_{02} внутрь угла (см. рис. 8.3). Получим:

$$\dot{\gamma}_1 = \dot{e}_{01} f_{12} = \frac{1}{s_{01}} f_{12} (\dot{r}_1 - \dot{r}_0). \quad (8.38)$$

Соответственно для второй связи имеем:

$$\dot{\gamma}_2 = \dot{e}_{02} f_{21} = \frac{1}{s_{02}} f_{21} (\dot{r}_2 - \dot{r}_0). \quad (8.39)$$

Положительному значению $\dot{\gamma}_1$ соответствует поворот первой связи в сторону вектора f_{12} , а положительному значению $\dot{\gamma}_2$ соответствует поворот второй связи в сторону вектора f_{21} . Так как эти векторы направлены навстречу друг другу, то скорость изменения валентного угла (уменьшения) будет равна

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 = -(f_{12}/s_{01} + f_{21}/s_{02})\dot{r}_0 + (f_{12}/s_{01})\dot{r}_1 + (f_{21}/s_{02})\dot{r}_2. \quad (8.40)$$

Удалось опять-таки выразить скорость изменения естественной колебательной координаты через некоторые векторные коэффициенты и скорости смещения атомов, образующих данную естественную координату. Следовательно, получили выражение для элементов строки матрицы B , соответствующей координате изменения валентного угла. Обычно для того, чтобы увеличению угла соответствовало положительное значение координаты γ , знаки в правой части формулы (8.40) меняются на обратные. Тогда окончательно для элементов строки матрицы B , отвечающей естественной координате изменения валентного угла, образованного атомами n , m , k с атомом k в вершине, получим соответственно:

$$-\frac{f_{rn}}{s_{kn}}; \quad -\frac{f_{mn}}{s_{km}}; \quad \left(\frac{f_{rn}}{s_{kn}} + \frac{f_{mn}}{s_{km}} \right). \quad (8.41)$$

Если подставить найденные выражения для элементов строк матрицы $\mathbf{B}$ для координат изменения длин связей и валентных углов и совершить умножение согласно формуле

$$\mathbf{T} = \mathbf{B}\mathbf{E}\tilde{\mathbf{B}},$$

то мы увидим, что элементы τ_{ij} матрицы кинематических коэффициентов будут представлять собой линейные комбинации скалярных произведений векторов $\mathbf{e}_{kr}$, $\mathbf{f}_{lm}$. Как уже указывалось, эти скалярные произведения будут зависеть только от мгновенных значений углов между векторами, но не от положения этих векторов в пространстве декартовых координат. При колебательных движениях молекулы из-за изменения длин связей и валентных углов значения элементов τ_{ij} матрицы кинематических коэффициентов будут осциллировать около некоторых величин, соответствующих равновесным значениям длин связей и валентных углов. Они будут, таким образом, являться периодическими функциями времени или колебательных координат. Именно поэтому можно представить матрицу кинематических коэффициентов в следующей форме:

$$\mathbf{T}(q) = \mathbf{T}(0) + \Delta\mathbf{T}(q), \quad (8.42)$$

где $\mathbf{T}(0)$ соответствует матрице кинематических коэффициентов, вычисленных для равновесной конфигурации молекулы, и $\Delta\mathbf{T}(q)$ – матрице поправок к кинематическим коэффициентам, возникающим за счет колебательных отклонений от равновесной конфигурации молекулы.

Если совершаются малые колебания, то поправка $\Delta\mathbf{T}(q)$ мала и ею можно пренебречь. Остается, следовательно, лишь та часть матрицы кинематических коэффициентов, которая отвечает равновесным значениям длин связей, валентных углов и других геометрических характеристик молекул. При практическом вычислении соответствующих коэффициентов можно тогда произвольным образом ввести систему декартовых координат, связав ее с равновесной геометрией многоатомной молекулы, и затем вычислить проекции всех равновесных ортов многоатомной молекулы на выбранную декартову систему координат. Тогда вычисление кинематических коэффициентов может быть выполнено по формуле

$$\mathbf{T} = \mathbf{B}_x\mathbf{E}\tilde{\mathbf{B}}_x + \mathbf{B}_y\mathbf{E}\tilde{\mathbf{B}}_y + \mathbf{B}_z\mathbf{E}\tilde{\mathbf{B}}_z, \quad (8.43)$$

где V_x, V_y, V_z – матрицы, подобные матрице V , в которых вместо направляющих векторов содержатся их проекции на оси выбранной декартовой системы координат.

Здесь ограничимся только описанными двумя типами координат. Более сложные случаи не рассматриваются.

На этом завершим краткий экскурс в теорию молекулярных спектров и конспективное изложение некоторых деталей расчетов. Еще раз подчеркнем, что, в принципе, все вычисления спектров в разных диапазонах могут быть проведены в адиабатическом приближении с применением изложенных в этом учебном пособии квантово-химических методов и методов, составляющих главы специальной теории молекулярных спектров сложных молекул.

Другое дело, что проведение лишь последовательных квантово-химических расчетов не обеспечивает, как правило, требуемой для спектроскопических исследований точности. Поэтому необходима коррекция численных значений соответствующих параметров путем сравнения с экспериментом. Такая коррекция осуществляется средствами решения так называемых обратных спектральных задач (ОСЗ, см.гл.2). Собственно, в квантовой химии такие задачи обычно не решаются, хотя подбор простым методом «проб и ошибок» эффективных параметров для многочисленных полуэмпирических методов и производится. В теории спектров процедура решения обратных задач хорошо развита и могла бы быть, конечно, с успехом применена и в квантовой химии. По-видимому, для этого еще не настало время.

§ 8.7. Обратные спектральные задачи

В предыдущих параграфах этой главы были изложены общие принципы вычисления электронных, электронно-колебательных и колебательных спектров многоатомных молекул. Было показано, что для вычисления спектров в адиабатическом приближении необходимо знать геометрические характеристики молекул в основном и возбужденных электронных состояниях и располагать соответствующими значениями силовых постоянных (СП), и уметь рассчитывать матричные элементы оптических дипольных переходов. Последние могут быть выражены через наборы так называемых *электрооптических параметров* (ЭОП). Обсуждение способа введения ЭОП и их физического смысла не входит в нашу задачу. Сейчас важно лишь еще раз обратить внимание на то, что для получения

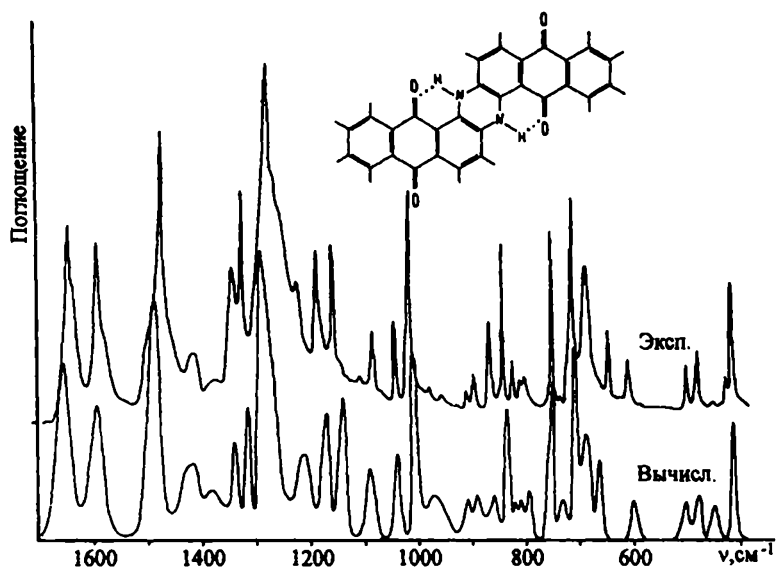


Рис. 8.4. Экспериментальный (эксп.) и вычисленный (вычисл.) инфракрасные спектры индантрона.
Структура соединения показана над кривыми

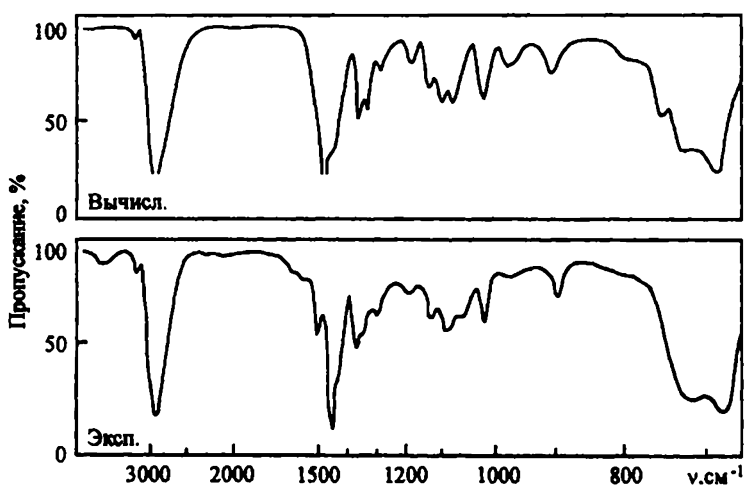


Рис. 8.5. Экспериментальный (эксп.) и вычисленный (вычисл.) инфракрасные спектры N-(12-трикозил)-бензоламин (C₃₀H₅₃N)

теоретических спектров надо базироваться на определенных модельных представлениях и располагать сведениями о желаемых значениях характерных для этих моделей параметров. Хотя все такие параметры и могут быть введены из первых принципов на основе последовательного применения изложенных в гл.6 математических приемов, однако оказывается, что конечные результаты не приводят к удовлетворительному с точки зрения спектрохимической практики согласию с экспериментом. Требуется поэтому дополнительная корректировка параметров молекулярных моделей путем сближения вычисленных и экспериментальных кривых. К сча-

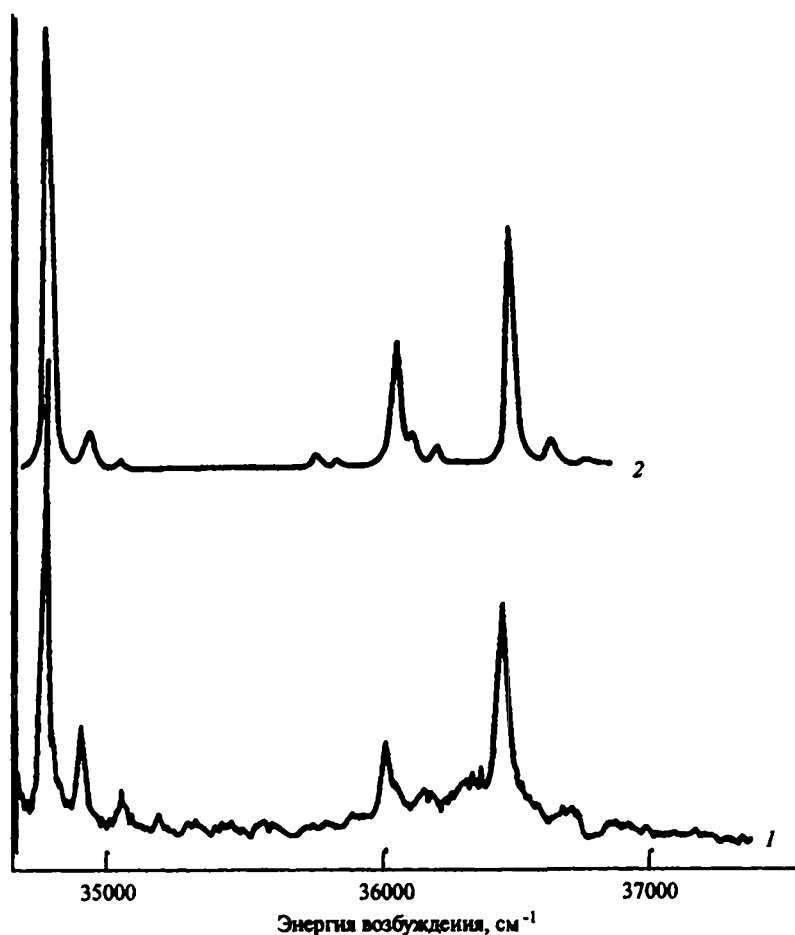


Рис. 8.6. Спектр возбуждения флуоресценции молекулы декатетраена:
1 — экспериментальные данные; 2 — рассчитанные

стью, оказывается, что откорректированные параметры оказываются переносимыми и могут быть использованы для предсказания спектра новых молекул, содержащих элементы ранее изученных. Именно такой подход и приводит к согласию с экспериментом, продемонстрированному на рис. 8.4–8.7.

При решении обратных задач определяются значения параметров молекул (например, геометрия, силовые постоянные или электрооптические параметры), обеспечивающие при соблюдении некоторых дополнительных ограничений наилучшее согласие вычисленных и экспериментальных спектральных характеристик (частот колебаний и интенсивностей соответствующих полос). Если прямые задачи, заключающиеся в определении спектральных характеристик для заданной молекулярной мо-

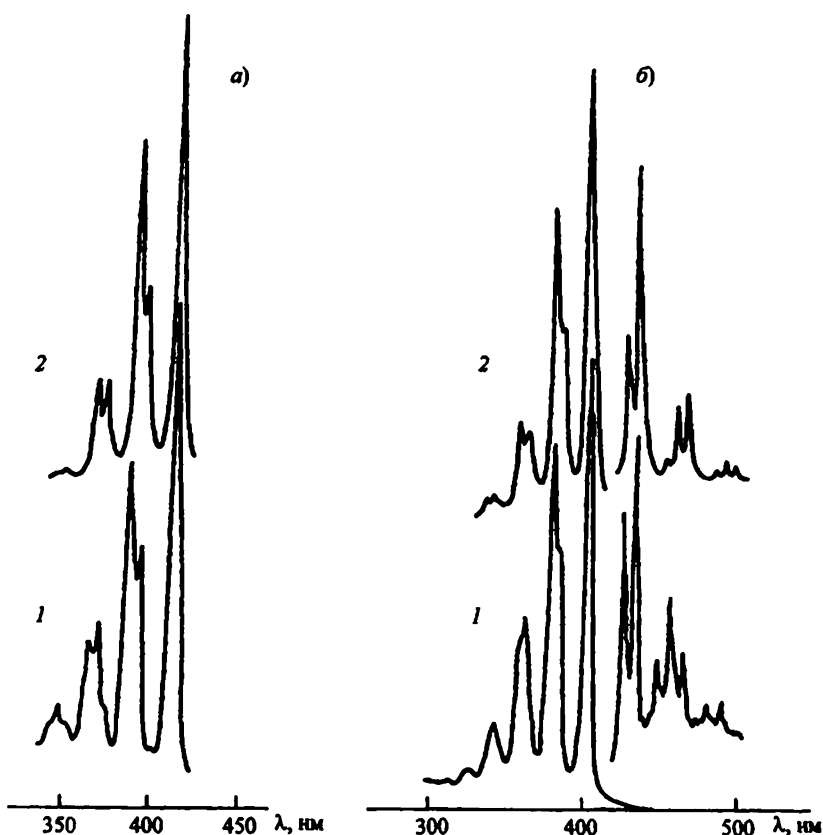


Рис. 8.7. Спектры поглощения молекулы гексадекапентаена (а) и тетрадекапентаена (б): 1 — экспериментальные данные; 2 — рассчитанные

дели, в принципе всегда могут быть решены точно, то ОСЗ относятся к классу математически некорректных задач и принципиально не имеют однозначного точного решения. Это обусловлено рядом факторов, к числу которых относится, в частности, нелинейность связи между параметрами молекулы и ее спектральными проявлениями, превышение числа параметров модели количества экспериментальных данных, погрешности эксперимента и неполное соответствие модели реальному объекту.

Развитые методы прямого расчёта спектров, обеспечивающие получение максимально точного спектрального отображения молекулы при заданном наборе параметров ее модели, являются необходимым условием решения ОСЗ, поскольку оно заключается в итерационном поиске (подгонке) параметров выбранной начальной молекулярной модели, которые бы не только позволяли в рамках используемого приближения наилучшим образом воспроизвести спектральный эксперимент, но и имели бы физически оправданные значения, лежащие в заданной области.

На первых порах для этой цели использовался традиционный метод наименьших квадратов, затем этот же метод с наложением ограничений на возможную вариацию значений искомых параметров в виде неравенств с жёстко фиксированными пределами. В последние годы для этой цели стали применяться так называемые *методы регуляризации*. Во всех этих подходах имеются некоторые общие черты, а отличаются они друг от друга приемами подавления расходимости итерационного процесса и способами наложения дополнительных априорных ограничений, локализующих решение в области физически разумных значений.

Во всех случаях, математически «согласие» вычисленных и экспериментальных характеристик отображается в форме некоторого функционала Φ , зависящего от соотношения, например, экспериментальных и вычисленных частот колебаний, а требование «лучшего согласия» означает достижение (при вариации параметров от некоторых начальных величин) минимально возможного (при наложенных условиях) значения этого функционала. Дополнительные условия могут быть введены различными способами и также выражаться в форме некоторого функционала (штрафной функции) ϕ . Совместное «действие» двух этих функционалов учитывается введением третьего функционала (целевой функции) $F = \Phi + \phi$.

Покажем на простом примере, как можно, вводя дополнительное условие, получить единственное решение обратной задачи, не имеющей смысла в отсутствии такого условия. Представим себе, что некоторая из-

меряемая величина C определяется суммой значений квадратов двух подлежащих определению параметров x и y , т.е.

$$x^2 + y^2 = C.$$

Это выражение есть уравнение окружности с радиусом $R = \sqrt{C}$. Любая точка A , лежащая на этой окружности, будет удовлетворять написанному выше уравнению. Следовательно, определенных значений параметров x и y не получим, даже если величина C измеряется многократно. Такое многократное измерение приведет лишь к уточнению значения C , но неоднозначность решения сохраняется. Положение, однако, радикально меняется, если потребовать, чтобы точка A не только лежала на соответствующей окружности, но и наименьшим образом отклонялась от заданной внутри окружности точки B , не совпадающей с центром окружности. Отвечающая этому дополнительному условию точка A будет, как легко видеть на рис.8.8, лежать на конце радиуса, проведенного из точки B . В самом деле, если провести с центром в точке B новую окружность, так, чтобы она касалась первой окружности, то, очевидно, во-первых, что это можно сделать лишь единственным образом, а во-вторых, что любой отрезок BA' будет больше отрезка BA , так как конец отрезка BA' выходит за пределы окружности с центром в точке B и радиуса BA .

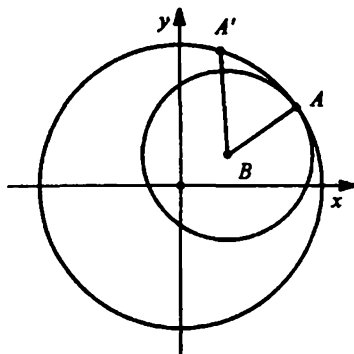


Рис. 8.8. Определение расположения точки (A), лежащей на окружности и наименее удаленной от точки B

Рассмотрим теперь математическую формулировку ОСЗ.

Возможны три варианта поиска «наилучшего» решения.

1. Пусть $\phi = 0$. Тогда $F = \Phi$, и задача сводится к поиску минимума функционала Φ . Если он зависит от параметров x (вектор-столбец), то минимуму отвечает условие $\partial \Phi / \partial x = 0$ (также вектор-столбец). Численная стратегия построения системы уравнений $\partial \Phi / \partial x = 0$ и ее решения могут быть разными.

2. Функция $\phi(x) \neq 0$ и заданным образом зависит от параметров x . Обычно такая функция играет роль штрафа и либо обращается в бесконечность на границах заданного интервала $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$, либо плавно возрастает при отклонении x от некоторого начального значения x_0 , что

отражает желание автора не слишком уклоняться от «навязываемого» объекту исследования своего представления о нем. В последнем случае становятся возможными два разных варианта поиска «наилучшего» решения:

а) Первый путь заключается в определении минимума F и сводится к построению и решению системы уравнений $\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$. Так как при любых вариациях x штраф $\phi(x)$ может только возрастать, то для того, чтобы имело место неравенство $F_1 < F_0$, необходимо выполнение условия $\Delta \phi < -\Delta \Phi$, где $\Delta \phi = \phi_0 - \phi_1$ и $\Delta \Phi = \Phi_0 - \Phi_1$. Другими словами, чтобы функционал F уменьшался, необходимо, чтобы при вариациях параметров функция Φ уменьшалась быстрее, чем увеличивался штраф. Численно такая стратегия реализуется в спуске к минимуму целевой функции F (если он существует) по градиенту или другими возможными способами (например, методом сопряженных градиентов и др.)

б) Вторая возможность заключается в том, чтобы сохранить $F = \text{const}$. Тогда любое возрастание штрафа ϕ приведет к такому же уменьшению функции Φ . Это уменьшение Φ может продолжаться лишь до тех пор, пока не будет достигнут минимум: $\Phi = \Phi_{\min}$. Дальнейшая вариация параметров (такая, что штраф возрастает) должна привести к возрастанию и F , что можно принять в качестве признака окончания решения и достижения минимума Φ .

Во многих случаях можно поступить и так. Вначале найти некоторые поправки к параметрам, введение которых уменьшает значение функционала Φ при заданном штрафе. Затем уменьшить штраф и снова минимизировать общий функционал F . Можно выбрать такую стратегию всего итерационного процесса, чтобы стремление функционала Φ к минимуму сопровождалось одновременным стремлением штрафа (функция ϕ) к нулю. Тогда, в пределе $F_{\min} \rightarrow \Phi_{\min}$. Такой путь решения ОСЗ и называется методом *регуляризации*.

Выберем Φ , согласно Гауссу, в форме суммы квадратов невязок:

$$\Phi = \sum_k \left(\omega_k^e - \omega_k^i \right)^2 W_k, \text{ где } \omega_k^e, \omega_k^i - \text{соответственно экспериментальные}$$

и теоретические значения частот колебаний и W_k – статистические веса невязок. Переходя к матричным обозначениям, запишем

$$\Phi = \left(\omega_k^e - \omega_k^i \right) W \left(\omega_k^e - \omega_k^i \right). \text{ Здесь } \left(\omega_k^e - \omega_k^i \right) - \text{матрица-столбец разно-}$$

стей экспериментальных и вычисленных частот (для интенсивностей полос все рассуждения аналогичны) и W – диагональная матрица статистических весов.

В качестве штрафа примем функцию $\phi = \sum_n \phi_n(x_n)$ (штраф аддитивно

зависит от изменений каждого из параметров), причём $\phi = 0$ (минимум) при $x_n = x_{n0}$, где x_{n0} – «желаемые» значения параметров, набор которых отражает исходную точку зрения исследователя на объект.

В окрестности минимума $\phi = \frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{d^2 \phi_n}{dx_n^2} \right)_0 (\Delta x_n)^2$. В матричных обо-

значениях $\phi = \frac{1}{2} \Delta \tilde{x} A \Delta x$, где $A = \frac{d^2 \phi}{dx^2}$ – диагональная матрица производных.

При решении ОСЗ возможны разные требования. Первое, когда исследователь «настаивает» на том, чтобы x не слишком отклонялось от x_0 . В этом случае штраф должен быстро нарастать. Второе, когда исследователь требует, чтобы штраф нарастал довольно слабо, пока $|x - x_0|$ укладывается в некоторый интервал, а при достижении границ интервала резко возрастал.

Оптимальным вариантом является выбор ϕ в таком виде, чтобы предоставить исследователю разные возможности. Это достигается, если, например, принять ϕ в форме

$$\phi = \sum_n \left\{ \alpha_n \left(\frac{x_n - x_{n0}}{\Delta x_{\max}} \right)^2 + \beta_n \left(\frac{x_n - x_{n0}}{\Delta x_{\max}} \right)^{10} \right\}.$$

Видно, что если $|x_n - x_{n0}| < |\Delta x_{\max}|$, то второе слагаемое практически «вымирает» и остается только «слабое» первое слагаемое. Наоборот, если

$|x_n - x_{n0}| > |\Delta x_{\max}|$, тогда $\left(\frac{x_n - x_{n0}}{\Delta x_{\max}} \right)^{10} > 1$ и резко возрастает роль второго слагаемого.

Заключение

Выше мы рассмотрели основные идеи, лежащие в основе той области науки, которая получила название квантовой химии. Мы познакомились с ее математическим аппаратом и типичным кругом решаемых задач. Напомним эти задачи

1. Вычисление геометрических характеристик жестких молекул.
2. Вычисление потенциальных кривых для внутренних вращений.
3. Вычисление зарядов на атомах и связях и построение карт распределения электронной плотности вдоль разных сечений в пространстве молекулы.
4. Анализ на этом основании (с помощью, в частности, и понятия плотности электронно-ядерных сил) характера химических связей.
5. Вычисление дипольных моментов молекул.
6. Вычисление МЭСП.
7. Вычисление поляризуемостей молекул.
8. Анализ эффектов переноса заряда при реакциях.
9. Анализ внутримолекулярных влияний, в частности, полярных заместителей.
10. Вычисление теплот реакций.
11. Применение симметричных свойств МО для прогнозирования хода целого ряда реакций.
12. Вычисление поверхностей и путей химических реакций.

Разумеется, этим дело не исчерпывается. Мы не касались применений квантовой химии для исследования каталитических процессов, прогноза существования новых необычных соединений (например, O_4), изучения жидкостей и многого другого. В учебной литературе особенно необходимо помнить слова К.Пруtkова: «Никто необъятного объять не может!». Надо еще иметь ввиду то, что химик-практик никогда реально не будет применять в своих исследованиях аппарат квантовой химии, если вся математика не «спрятана» в компьютер и если он не располагает парком сервисных программ с простым заданием исходных данных и наглядной

демонстрацией результатов. Сервисные же комплексы программ рассчитаны на решение типовых, а не экзотических задач.

Известен, однако, и тот факт, что наиболее грамотное использование даже очень «приближенных к человеку» программ для ЭВМ возможно лишь в том случае, когда исследователь хотя бы в общих чертах представляет, какие операции они выполняют и как интерпретировать полученные данные. Изучение теоретического курса по учебнику предполагает сопровождение его лабораторно-практическими занятиями, на которых студенты должны сами проделать серию типичных расчетов основных характеристик молекул.

Лишь при таком сочетании можно надеяться, что выпускник химического вуза в своей дальнейшей работе будет пользоваться возможностями современной квантовой химии не от случая к случаю, а как постоянным инструментом исследования.

В заключение заметим, что решение перечисленных выше задач производится обычно без учета второго, наряду с электронным, вида движений в молекулах. Речь идет о колебаниях ядер, внутренних вращениях, конформационных перестройках. Для их учета необходимо решать уравнения движения ядер, неадиабатические электронно-колебательные задачи и др. Традиционно эти разделы теории строения и свойств молекул относят к колебательной спектроскопии и др. Именно поэтому соответствующие вопросы лишь очень кратко рассматривались в данном учебнике.

Вопросы для самопроверки

Ниже приводится ряд вопросов для самопроверки. Основная цель этих вопросов — обратить внимание читателя не на математические приемы, а на понимание физической, качественной стороны изложенного в книге материала. Именно с этим и будет сталкиваться чаще всего исследователь, поскольку вся математическая обработка, как правило, «спрятана» внутри компьютерных программ.

Вопросы к гл. 1

1. Каким вам известны эксперименты, в которых проявляются наиболее полно особенности поведения микрочастиц по сравнению с поведением макрообъектов?
2. В чем заключается фундаментальное значение постулатов Бора? Имеют ли они, как это пишется иногда в учебной литературе, лишь историческое значение, или же в них отражается в краткой форме нечто принципиально новое по сравнению с тем, с чем привыкли иметь дело физики в «классическом» мире?
3. В чем заключается физический смысл волновой функции?
4. В чем состоит принципиальное различие волновой функции свободно движущейся частицы и частицы, находящейся в замкнутом пространстве?
5. Какая величина сохраняется неизменной при переходе от классического уравнения движения к уравнению Шрёдингера?
6. В чем отличие уравнения Шрёдингера для ситуации, которая может развиваться во времени, от стационарного уравнения Шрёдингера?
7. Что собой представляет карта распределения электронной плотности в заданном сечении молекулы и каким образом ее можно построить?
8. Что такое боровский радиус атома и как он связан с представлением о распределении электронной плотности в пространстве вокруг ядра атома и выбранной системой координат?

9. Каков общий вид волновых функций атома водорода? Что такое гибридизация и как понятие гибридизации связано с вырождением состояний электрона, находящегося в поле атомного ядра?
10. Какой физический смысл имеет нормировка волновой функции и зачем эта операция производится?
11. Какой физический смысл имеет принцип ортогональности волновых функций для разных состояний?
12. При любом экспериментальном определении распределения электронной плотности в пространстве около ядра мы будем наблюдать сферическую симметрию. Нет ли здесь противоречия с утверждением о появлении направленных электронных распределений при наличии гибридизации? Почему реальная гибридизация наблюдается только в том случае, если атомы объединены в молекулы?
13. Как можно объяснить «на пальцах» тот факт, что уровни энергии в атоме водорода сближаются по мере приближения значения энергии к верхней границе потенциальной ямы?
14. Какая имеется связь между принципом Паули и пространственными формами молекул? Могли бы существовать вполне определенные пространственные формы молекул, если бы принцип Паули не выполнялся?
15. Что такое принцип максимального перекрывания и как с его помощью можно приближенно объяснить и построить пространственные формы типичных органических молекул?
16. Что нового вносит в описание атомов приближение многих частиц, когда около атома имеется не один, а много электронов?
17. Каков физический смысл детерминанта Слэтера и почему такая математическая форма удобна для описания системы многих частиц?
18. Каким образом с помощью детерминанта Слэтера можно передать некоторые основные свойства, в частности, принцип Паули?
19. Какой основной принцип заложен в любой приближенный метод решения уравнения Шрёдингера?
20. Какая оценка значения энергии получится, если воспользоваться наиболее простым и употребительным методом Ритца? Получится эта оценка заниженной или завышенной?

21. С помощью какого приема можно добиться, чтобы найденные вариационным методом значения уровня энергии как можно более близко соответствовали реальным уровням энергии?

Вопросы к гл. 2

1. В чем заключается принцип дополнительности и почему он имеет такое большое значение для понимания и обоснования всей методологии исследования микромира?
2. Приведите примеры «многоликости» принципа дополнительности. Как этот принцип проявляется при построении обобщений в любой науке?
3. Приводит ли принцип дополнительности к принципиальным ограничениям на построение любых научных теорий и к появлению неизбежного субъективизма?
4. Почему возникает необходимость пользоваться молекулярными моделями? Перечислите молекулярные модели, типичные для химии и физики.
5. Что надо понимать под термином «отображение молекулярной модели на классе измеряемых величин»?
6. Что такое обратные задачи и почему возникает необходимость решения подобных задач?
7. Почему при решении обратных задач обязательно возникает элемент субъективизма и в чем он проявляется?
8. Можно ли, в принципе, построить такие полезные для практики теории, которые были бы полностью лишены модельных подходов и опирались бы лишь на самые общие представления о том, что молекула состоит из взаимодействующих между собой положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов?
9. К чему надо стремиться — к усложнению самой теории и математического аппарата или же к достижению ясности, и каким образом эта ясность достигается?
10. Получатся ли абсолютно одинаковые результаты при попытке оценить межатомные расстояния в молекулах, если воспользоваться разными экспериментами, например, электронно-дифракционным экспериментом и микроволновым?

11. Почему возникает «расплывание» понятия, например, такого, как «длина связи», при переходе от одного уровня теории к другому?
12. Можно ли сравнивать величины, казалось бы, совершенно одинаковые, например, те же длины связей, полученные в результате обработки разных экспериментальных данных, и как целесообразно это делать?
13. В чем заключается принцип соответствия?
14. Каким образом в квантовой механике получают наблюдаемые величины, если результат решения исходного уравнения Шрёдингера — принципиально ненаблюдаемая волновая функция?
15. Существуют ли какие-нибудь эксперименты, в которых волновая функция могла бы появиться «в одиночку», т.е. не в форме квадрата или произведения волновых функций, относящихся к разным состояниям?
16. Что такое ненаблюдаемые величины в современных физических теориях?

Вопросы к гл. 3

1. В чем заключается смысл теоремы Гельмана—Фейнмана?
2. Почему вообще могут существовать нераспадающиеся системы, состоящие из заряженных частиц, что противоречит фундаментальным законам классической физики?
3. В чем проявляется связь между классическим и квантовым представлением о характере взаимодействия между отдельными частицами в многоатомной молекуле?
4. Чем определяются силы, действующие на ядра атомов?
5. Что такое химическая связь? Какова природа этой связи?
6. Каков физический смысл ионной и ковалентной связей с точки зрения общих представлений, заложенных в теореме Гельмана—Фейнмана?
7. Как с помощью общих представлений о силах, действующих на ядра молекулы со стороны электронной оболочки, можно объяснить существование невалентных (неклассических) химических структур, подобных сэндвичевым и объемным молекулам?

8. Как можно объяснить природу химической связи в молекулах фуллеренов?
9. Есть ли различие в характере химических связей в плоских циклических ароматических структурах типа бензола, нафталина и т.д., и сферических структурах, где, казалось бы, имеются те же самые кольца, но расположенные на поверхности сферы?
10. Какую роль играют в тех или иных случаях так называемые σ - и π -составляющие общего электронного распределения?
11. Опишите ситуации, когда обычные валентные представления перестают «работать».
12. Является ли обязательным наличие двух электронов с противоположными спинами на одной связи для существования стабильной нераспадающейся системы?
13. Что вносит наличие двух электронов на одной связи?
14. Как можно определить характер химической связи и действие электронно-ядерных сил с помощью исследования карт проекций отдельных составляющих электронно-ядерных сил вдоль заданных сечений? Приведите примеры характеристики химической связи с помощью подобных карт.

Вопросы к гл. 4

1. Какой физический смысл вкладывается в адиабатическое приближение в теории молекул?
2. Какие физические явления полностью теряются, если ограничиться решением задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер?
3. Предположим, что мы имеем точный метод решения задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер. Нашли минимум потенциальной поверхности и вычислили значения уровней энергии. Означает ли это, что значения электронных уровней энергии, даже если мы использовали самый совершенный математический метод, будут точно соответствовать эксперименту?
4. При решении электронно-колебательной задачи можно отдельно решить электронную и колебательную задачи, не смешивая их. Что достигается в том случае, если в качестве потенциальной функции при

- решении колебательной задачи используется потенциальная поверхность, вычисляемая как геометрическое место точек, соответствующих решению задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер с аддитивной добавкой энергии кулоновского отталкивания ядер?
5. Почему общее решение электронно-колебательной задачи при условии, что колебательная задача решается с найденной описанным в предыдущем вопросе способом потенциальной функцией, будет наилучшим?
 6. Какие особенности в строении многоатомных молекул можно сразу заметить, решая задачу о форме потенциальной поверхности многоатомной молекулы?
 7. Что будет наблюдаться, если мы имеем только один минимум на потенциальной поверхности, много не сильно разделенных между собой минимумов или ряд минимумов, достаточно далеко удаленных друг от друга и разделенных высокими барьерами?
 8. Каковы общие принципы решения уравнения Шрёдингера для многоатомной молекулы с учетом электронных и ядерных движений?
 9. Какое условие необходимо наложить с самого начала на возможные движения ядер при решении общей электронно-колебательной задачи для многоатомных молекул?
 10. Целесообразно ли решать электронно-колебательную задачу, если не накладывать никаких ограничений на возможные движения ядер? Какой физический результат будет получен в этом случае, и можно ли сопоставить этот результат с реальным экспериментом?
 11. Что такое вычисляемые и измеряемые величины при исследовании микромира?
 12. Существуют ли какие-либо способы непосредственного измерения, подобного измерениям в макромире, применимые для микромира?
 13. Можно ли непосредственно, минуя вычислительные процедуры, измерить длины связей, валентные углы, упругости связей и т.д.?
 14. Существуют ли различия между так называемыми классическими моделями молекул, т.е. такими моделями, в которых мы представляем себе систему как некоторую геометрическую фигуру или как геометрическую фигуру с заряженными точками, или как фигуру, в которой допускаются определенные деформации, и квантовыми моделями?

15. Продемонстрировать, каким способом можно перейти от квантовых представлений к классическим моделям.
16. Показать на примере дипольного момента молекулы переход от квантового представления к классическому представлению.
17. Можно ли определить дипольный момент молекулы через совокупность определенным образом расположенных в пространстве молекулы точечных зарядов?
18. Какой физический смысл придается понятию заряда атома по Малликену?
19. Можно ли строго определить заряд атома в молекуле, не прибегая к окружению атома некоторой сферой, внутри которой сосредоточен заряд?
20. Как можно ввести понятие упругости связи, опираясь на адиабатическое приближение и исходные квантовые представления?
21. Какую роль играет квантовая механика и, если так можно сказать, где кончается квантовая механика и совершается переход к классическим представлениям?

Вопросы к гл. 5

1. Какие вы знаете механизмы влияния заместителей на реакционную способность молекул?
2. Почему особую роль играют полярные заместители?
3. Имеется ли удаленное влияние полярных заместителей и каков физический смысл их действия?
4. Насколько сильно перестраивается электронная оболочка вблизи и вдали от полярного заместителя?
5. Имеется ли в ароматических соединениях эффект «металлического» влияния полярного заместителя, подобный тому, который наблюдается в макром мире при помещении, например, проводника между обкладками конденсатора?
6. Почему в классическом эксперименте наблюдается сильная поляризация проводника и почему сходный эффект не наблюдается, например,

- в нафталине, антрацене и т.д., хотя, казалось бы, для этих соединений должна работать металлическая модель?
7. Какую роль играют электростатические поля при образовании водородных связей и ион-молекулярных взаимодействий?
 8. Можно ли на основе исследований электростатических полей, создаваемых молекулами в пространстве вокруг себя, предсказывать ход отдельных химических реакций? Приведите примеры такого рода предсказаний.
 9. Приведите примеры сильного изменения электростатического поля вокруг молекулы при введении в молекулу полярных заместителей, если эти полярные заместители расположены достаточно далеко от места наблюдения.
 10. Какую информацию можно получить, рассчитывая и наблюдая карты распределения электростатического потенциала в пространстве вокруг молекулы при разных условиях?

Вопросы к гл. 6

1. Каков физический смысл линейной комбинации атомных орбиталей и почему именно такое представление молекулярной орбитали оказывается очень выгодным не только для проведения конкретных расчетов, но и для получения целого ряда общих выводов?
2. Как получить общую волновую функцию для приближения невзаимодействующих электронов, и почему такая функция должна иметь вид детерминанта?
3. Какую роль играют элементы симметрии многоатомных молекул, и какие элементы симметрии вам известны?
4. Как показать на простейших примерах, что в результате наличия симметрии получаются симметричные и антисимметричные молекулярные орбитали? Приведите простейшие примеры таких орбиталей.
5. Почему симметричные орбитали чаще всего являются связывающими, т.е. именно в таких состояниях химическая связь оказывается наиболее прочной?
6. Какова связь между гибридизацией и способом построения симметризованных линейных комбинаций атомных орбиталей?

7. Какой физический смысл вкладывается в понятие наложения конфигураций?
8. Почему метод наложения конфигураций приводит к возможности получения более точных решений?
9. Какое новое физическое качество возникает, если используется метод наложения конфигураций?
10. Можно ли найти различие между синглетным и триплетным состояниями без использования метода наложения конфигураций?
11. Какой смысл вкладывается в понятие мультиплетов?
12. Каков физический смысл метода самосогласованного поля, и за счет какого принципа можно свести многоэлектронную задачу к задаче о движении одного электрона?
13. В чем заключается процесс самосогласования?
14. В чем различие процессов самосогласования для закрытых и открытых оболочек?
15. Почему возникает необходимость при решении задачи о системе с открытыми оболочками использовать не одно, а два уравнения?
16. Каков физический смысл обменного взаимодействия?
17. Можно ли обойтись без понятия обменного взаимодействия, рассматривая взаимодействие электронов как электростатическое взаимодействие двух распределенных в пространстве классических отрицательных зарядов? Как удастся исключить взаимодействие электрона с самим собой, т.е. одной части электронного облака с другой?
18. На чем базируется принципиальная возможность построения полуэмпирических теорий электронных оболочек, и какое значение имеют полуэмпирические теории для развития всей квантовой химии?
19. Существуют методы решения электронной задачи, не базирующиеся на представлении о линейной комбинации атомных орбиталей. Что приобретается и что теряется при использовании подобных методов?
20. Каково соотношение между так называемыми *ab initio* и полуэмпирическими методами при исследовании микромира? Являются ли эти методы взаимоисключающими или взаимодополняющими?

21. Как оценить роль тех и других методов в процессе изучения микромира, опираясь на принцип дополнительности?
22. В каких случаях с наибольшей эффективностью могут быть использованы те или иные подходы?

Вопросы к гл. 7

1. Что такое поверхности энергий реакций, и каковы их свойства?
2. Какую роль при описании реакций играют чисто классические представления, и в каких случаях эти классические представления оказываются непригодными?
3. Что такое туннельные переходы?
4. Почему при наличии туннельных переходов могут наблюдаться отклонения от закона Аррениуса в химических реакциях, идущих при очень низких температурах?
5. Почему в расчетах всегда вводится целый ряд дополнительных ограничений и в сущности проводится расчет энергетических изменений при определенных, наперед заданных конфигурациях молекул при перестроении системы от начального состояния в конечное?
6. Как можно определить термодинамические параметры реакций?
7. Какие принципы закладываются в электронный отбор по симметрии?
8. В чем заключаются правила Вудворта—Гофмана? Приведите примеры использования этих правил.
9. Есть ли необходимость при использовании правил Вудворта—Гофмана прибегать к каким бы то ни было расчетам, или можно воспользоваться простейшими представлениями, базирующимися на линейной комбинации π -орбиталей и металлической модели молекул?
10. Чем отличаются при наличии симметрии в молекулах термические реакции и фотохимические реакции?
11. Возможны ли фотохимические реакции между состояниями с одинаковой симметрией?

Вопросы к гл. 8

1. В чем заключается значение расчетов молекулярных спектров для квантовой химии?
2. В каких случаях удастся сопоставить результат квантово-химического расчета с экспериментом с наибольшей точностью и наибольшей близостью рассчитываемой модели к экспериментальным данным?
3. Каковы основные свойства матричных элементов для чисто электронных переходов?
4. Как вероятность электронных переходов связана со спинowymi состояниями и симметрией многоатомной молекулы?
5. Возможно ли в обычном приближении количественно оценить вероятности переходов между синглетными и триплетными состояниями?
6. Как определяются колебательные уровни энергии?
7. Какова классификация колебательных уровней энергии и соответствующих переходов?
8. Что такое основные переходы, обертона и составные частоты?
9. Какую роль играет симметрия многоатомной молекулы при колебаниях?
10. Что такое нормальные колебания?
11. Что означает форма нормальных колебаний?
12. Можно ли «увидеть» форму нормальных колебаний, опираясь на соответствующие квантовые расчеты?
13. Почему при решении колебательной задачи приходится отказываться от декартовой системы координат и переходить к естественным колебательным координатам?
14. Какой смысл вкладывается в понятия кинематических коэффициентов и силовых постоянных?
15. Какую роль играют в молекулярной спектроскопии обратные спектральные задачи и каков общий принцип их постановки?
16. Почему нельзя обойтись без решения обратных задач?

17. Какие спектры будут соответствовать модели, в которой не учитывается движение ядер; модели, в которой допускаются колебательные движения ядер и, например, внутренние вращения?
18. В каких случаях появляются для моделей, указанных в предыдущем вопросе, чисто электронные спектры, чисто колебательные спектры и электронно-колебательные спектры?
19. Как вы себе представляете, возможен ли достаточно подробный расчет электронно-колебательных спектров многоатомных молекул и, следовательно формы контура электронных полос, наблюдаемых в реальных экспериментах при современном уровне развития теории?
20. Какие задачи можно решать, если ограничиться, как это обычно делается в квантовой химии, решением только чисто электронной задачи? Известно, что изотопические эффекты широко используются при исследовании химических реакций. Получится ли в этом случае различие, например, в ходе химических реакций, связанных с изотопными замещениями?
21. Если на потенциальной поверхности молекулы обнаруживается несколько минимумов, то всегда ли можно говорить о том, что у этой молекулы существуют поворотные или более сложные изомеры?
22. Можно ли найти полную энергию многоатомной молекулы, если решать только чисто электронную задачу?
23. Как вы представляете себе дальнейшее развитие квантовой теории строения и свойств многоатомных молекул, учитывающей электронные и ядерные движения и возможности теоретического описания хода химических реакций?
24. Что такое молекулярное моделирование, и каковы перспективы его использования в решении практических прикладных задач?

Дополнительная литература

1. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989.
2. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969.
3. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. 3-е изд. Л., 1986.
4. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: В 2т. М.: Высшая Школа, 1987. Т.1.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А., Физические методы исследования в химии: В 2т. М.: Высшая Школа, 1987. Т.2.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю., Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997.
7. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
8. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1978.
9. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: 1986.
12. Новосадов Б.К. Методы решения уравнений квантовой химии. М.: Наука, 1988.
13. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
14. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
15. Современная квантовая химия: В 2т. /Под ред. Синаногу. М.: Мир, 1968.

16. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991.
17. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. М.: Мир, 1987.
18. Флайгер У. Строение и динамика молекул: В 2т. М.: Мир, 1982.
19. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.