

ВОПРОСЫ  
СОВРЕМЕННОЙ  
ХИМИИ



И.С. Дмитриев

---

**ЭЛЕКТРОН  
ГЛАЗАМИ  
ХИМИКА**



**И. С. Дмитриев**

# **ЭЛЕКТРОН ГЛАЗАМИ ХИМИКА**

**(ОЧЕРКИ О СОВРЕМЕННОЙ  
КВАНТОВОЙ ХИМИИ)**

*Издание второе, исправленное*



**ЛЕНИНГРАД  
«ХИМИЯ»  
Ленинградское  
отделение  
1986**

- Дмитриев И. С.  
 Д534 Электрон глазами химика. 2-е изд., испр. — Л.: Химия, 1986 — 228 с., ил. — (Вопросы современной химии).

Во втором издании (1-е издание вышло в 1983 г.) рассмотрены вопросы электронного строения атомов и молекул. В доступной форме описаны достижения, проблемы и перспективы развития квантовохимических представлений. Читатель знакомится с кругом современных проблем в области квантовой химии (изучение «нежестких» молекул, возможность планирования синтеза соединений с определенными свойствами путем исследования химических связей и др.).

Рассчитана на школьников старших классов, учащихся ПТУ, студентов и всех, кто интересуется современными проблемами теоретической химии.

Д  $\frac{1802000000-052}{050(01)-86}$  52—86

54

Рецензент — канд. хим. наук А. Г. Авраменко

**Игорь Сергеевич Дмитриев**

## **ЭЛЕКТРОН ГЛАЗАМИ ХИМИКА**

Редактор С. Л. ТОМАРЧЕНКО  
 Техн. редактор Д. Д. НЕКРАСОВА  
 Корректор М. Э. БАСИНА

ИБ № 1994

Сдано в набор 05.06.85. Подписано в печать 14.01.86. М-33708. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 11,76. Усл. кр.-отт. 11,92. Уч.-изд. л. 10,32. Тираж 90 000 экз. Зак. 665 Цена 50 коп. Изд. № 2970.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

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

# СОДЕРЖАНИЕ

От автора . . . . .	4
Введение. РОЖДЕНИЕ ГЕРОЯ . . . . .	5
Глава I. ЭЛЕКТРОН — ВОЛНА И ЧАСТИЦА . . .	18
Глава II. ЭЛЕКТРОН В АТОМЕ . . . . .	80
Глава III. ЧТО ТАКОЕ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА? . . . . .	104
Глава IV. ЭЛЕКТРОН ГЛАЗАМИ ХИМИКА . . . . .	142
Приложения.	
1. Некоторые физические постоянные . . . . .	225
2. Соотношения между единицами энергии . . . . .	225
3. Волновые функции атома водорода для $n = 1, 2$ . . . . .	225

По теории строения молекул написано немало хороших книг, и автору, естественно, не хотелось пересказывать уже известное. Поэтому значительное место отведено материалу, несколько нетрадиционному для изданий такого рода. Это, в частности, касается главы, посвященной молекулярной структуре. Вместе с тем, требования систематичности и последовательности изложения заставляют касаться и вещей довольно известных. В этих случаях автор стремился подчеркнуть аспекты, на которые обычно мало обращают внимания (см., например, раздел, посвященный концепции гибридизации).

В книге много математических формул. Возможно, одним читателям это покажется недостатком, другим же, наоборот — достоинством. На наш взгляд, спор о том, сколько химикам математики надо, — отчасти схоластический. Времена, когда математические потребности химика сводились к рудиментарному владению латинским и греческим алфавитами, безвозвратно канули в Лету. И потому каждый, кто захочет по-настоящему разобраться в современной структурной химии, рано или поздно сталкивается с необходимостью перейти от сугубо качественных рассуждений к более строгой теории или, по крайней мере, уяснить, какое физико-математическое содержание, какая модель стоит за такими широко используемыми ныне понятиями, как орбиталь, гибридизация, конфигурация и т. д. Мы надеемся, что книжка поможет, хотя бы отчасти, разобраться в этом.

Во втором издании книги сделаны некоторые изменения: так, добавлен раздел о вариационном принципе, уточнены формулировки и т. п.

Автор приносит сердечную благодарность рецензенту к. х. н. А. Г. Авраменко и к. х. н. С. М. Шевченко, любезно согласившемуся написать раздел, посвященный некоторым понятиям современной стереохимии.

## Введение

### РОЖДЕНИЕ ГЕРОЯ

Мысль о существовании элементарного электрического заряда возникла еще в XVIII в., т. е. задолго до его экспериментального открытия. В трудах Б. Франклина, В. Вебера, О. Москотти, Г. Дэви и многих других естествоиспытателей можно найти намеки или прямые указания на возможность существования «электрического атома». Важным аргументом в пользу такого предположения послужили открытые в 1830-х годах М. Фарадеем количественные законы электролиза, согласно которым для получения 1 г-экв любого вещества при 100 %-ном выходе по току требуется одно и то же количество электричества. Анализ этого закона привел немецкого ученого Г. Гельмгольца к идее элементарного электрического заряда. «Если применить атомистическую гипотезу к электрическим процессам, — отмечал Гельмгольц в 1881 г., — то она в соединении с законом Фарадея приводит к поразительным следствиям. Если мы допускаем существование химических атомов, то мы вынуждены заключить отсюда, что и электричество разделяется на определенные элементарные количества, которые играют роль атомов электричества».

В этом же году был опубликован доклад английского физика Дж. Стони (сделанный им еще в 1874 г.) «О физических единицах природы», где автор высказал аналогичные идеи. Позже, в 1891 г., Стони предложил термин «электрон». «В каждом химическом атоме, — писал Стони, — может быть несколько элементарных зарядов. Эти заряды, которые удобно называть «электронами», не могут быть отделены от атомов, но они обнаруживаются, когда атомы вступают в химическое соединение».

В 1897 г. электронная гипотеза получила экспериментальное подтверждение в исследованиях

Э. Вихерта и Дж. Дж. Томсона. И с этого времени началось создание разнообразных электронных моделей атомов и молекул. Однако первые модели были гадательными. Положение изменилось только после работ Э. Резерфорда.

### **«Теперь мы знаем, как выглядит атом»**

Летом 1906 г., в Канаде, Резерфорд, который тогда возглавлял физическую лабораторию Макгилльского университета, заметил странное явление: узенький пучок альфа-частиц, пронизав тонкий слюдяной листок, немного расширился. Отчего? Что могло сбить частицы с прямого пути? Тогда ученый ограничился лишь коротким замечанием: «Такой результат ясно показывает, что атомы вещества должны быть средоточием очень интенсивных электрических полей». Но спустя три года, в Манчестере...

«Он повернулся ко мне и сказал, — вспоминал ученик Резерфорда Э. Марсден. — Посмотрите-ка, не сможете ли вы получить некий эффект прямого отражения  $\alpha$ -частиц от металлической поверхности?» И, может быть неожиданно для самого Резерфорда, эксперимент подтвердил сделанное предположение — Гейгеру и Марсдену удалось наблюдать  $\alpha$ -частицы, возвращающиеся назад. Из этого следовало, что в атоме есть положительно заряженная, массивная сердцевина — ядро, занимающее небольшой объем и отбрасывающее положительно заряженные  $\alpha$ -частицы, если те попадали в него. В 1911 г. Резерфорд опубликовал статью, в которой сформулировал концепцию планетарного атома или — другое наименование — ядерную модель атома, предупредив, однако, читателей, что «вопрос об устойчивости предлагаемого атома на этой стадии не следует подвергать рассмотрению... Устойчивость окажется, очевидно, зависящей от тонких деталей структуры атома и движения составляющих его заряженных частей».

Предупреждение это было ненапрасным. С позиций классической физики, атом Резерфорда существовать не мог, так как электроны, по законам электростатики, не могли находиться в покое, а ускоренно двигаясь, они должны были, по законам электродина-

мики, излучать энергию и в конце концов упасть на ядро.

Таким образом, складывалась весьма запутанная и противоречивая ситуация: эксперимент говорил в пользу планетарной (ядерной) модели атома, тогда как согласно известным физическим законам такой атом существовать не мог. Выход был найден Н. Бором, теория которого опиралась на модель атома, предложенную Резерфордом, эмпирически установленные закономерности в атомных спектрах и гипотезу М. Планка. На последней надо остановиться особо.

### Рождение кванта

На протяжении шести лет берлинский профессор Макс Планк занимался проблемой равновесного электромагнитного излучения абсолютно черного тела. Он искал единую формулу распределения энергии в спектре этого излучения. До него были известны формулы, описывающие два крайних случая — испускания длинных и коротких волн. Общее же решение было неизвестно. После долгих раздумий Планк пришел к выводу, что проблема может быть решена, если допустить, что энергия колебаний атомов  $E$  (Планк полагал, что твердое тело можно представить состоящим из атомов, колеблющихся около положения равновесия) может принимать не любые значения, но только кратные некоторому наименьшему количеству (кванту) энергии ( $\epsilon$ ):

$$E = k\epsilon$$

где  $k$  — целое неотрицательное число.

В свою очередь, энергия кванта пропорциональна частоте колебаний атомного осциллятора ( $\nu$ ):

$$\epsilon = h\nu \quad (1)$$

где  $h = 6,62559 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Отсюда следовало, что энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а отдельными порциями — квантами ( $\epsilon$ ).

Суть гипотезы Планка можно выразить иначе, если воспользоваться существующим в классической механике понятием об адиабатических инвариантах. Что такое адиабатический инвариант?

Пусть некая механическая система, скажем материальная точка, массы  $m$  движется финитно, т. е. в пределах некоторой конечной области. Рассмотрим простой случай, когда система обладает одной степенью свободы. Тогда она будет совершать периодически повторяющееся (колебательное) движение между двумя границами (точками поворота). Примером может служить плоский математический маятник — материальная точка массы  $m$  на конце невесомой нерастяжимой нити.

Допустим далее, что внешние условия, например внешние поля, или некоторый параметр  $\lambda$  (или параметры) самой системы — масса, заряд, размеры — претерпевают медленное адиабатическое изменение\*. В классической механике доказывается, что существует величина  $I$ , определяемая равенством

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p \, dq$$

и остающаяся постоянной при медленном изменении параметра  $\lambda$ .

Здесь  $p = \partial E_k / \partial \dot{q}$  — обобщенный импульс;  $q$  — обобщенная координата\*\*,  $E_k$  — кинетическая энергия и  $\dot{q}$  — обобщенная скорость системы (точка означает дифференцирование по времени), знак  $\oint$  — обозначает интегрирование по полному изменению координаты за период колебания  $T$  при заданных полной энергии системы  $E$  и  $\lambda$ .

Эта величина называется *адиабатическим инвариантом механической системы*. Кроме того, выполняется соотношение:

$$\partial E / \partial I = \omega$$

где  $\omega = 2\pi/T$  — частота колебаний.

Величине  $I$  можно дать следующее наглядное толкование. Состояние механической системы в некоторый момент времени задается значением всех обобщенных координат и импульсов. Если построить для системы с  $n$  степенями свободы  $2n$ -мерное простран-

\* Под медленным понимается такое изменение, при котором  $\lambda$  мало меняется за период движения системы  $T$ , т. е.  $\lambda \gg T \frac{d\lambda}{dt}$ .

\*\* Слово «обобщенный» означает, что указанная величина может соотноситься с любой системой координат, не обязательно с декартовой.

ство, координатами которого будут служить обобщенные импульсы и обобщенные пространственные координаты системы, то каждая «точка» такого пространства будет соответствовать некоторому механическому состоянию системы. Такое пространство называют *фазовым*, а совокупность точек, изображающих состояния системы в последовательные моменты времени, образует кривую в фазовом пространстве, которую называют *фазовой траекторией*. В случае одномерного движения фазовое пространство представляет собой плоскость обобщенных координат  $p$  и  $q$ , а фазовая траектория  $p = f(q)$  системы, совершающей периодическое движение, — замкнутую кривую в этой плоскости. Интеграл  $\oint p dq$ , взятый по этой кривой, равен заключенной внутри нее площади. Например, для одномерного гармонического осциллятора с полной энергией  $E = p^2/2m + m\omega^2 q^2/2$  фазовая траектория представляет собой эллипс, площадь которого равна  $2\pi E/\omega$ . Таким образом:

$$I = E/\omega$$

Следовательно, при медленном изменении параметров осциллятора его энергия изменяется пропорционально его частоте.

Из сказанного ясно, что гипотеза Планка фактически сводится к двум допущениям:

— атомные осцилляторы в твердом теле могут находиться только в определенных энергетических состояниях; что противоречило представлениям классической физики и

— отношение энергии колебаний к частоте является адиабатическим инвариантом, равным  $h(E/\nu = h)$  или  $E/\omega = h/2\pi \equiv \hbar$ , что представляло собой обобщение классического результата.

Сам Планк говорил о своей гипотезе весьма скромно: «математический прием», «рабочее предположение» и т. д. «Это была чисто формальная гипотеза, — писал он Р. Вуду, — и, по правде говоря, я не ожидал от нее бог весть чего, разве лишь одного — чтобы любой ценой получился положительный результат». Этот результат был доложен Планком на заседании Немецкого физического общества 14 декабря 1900 г.

«На следующий день утром, — вспоминал он позже, — меня разыскал мой коллега Рубенс и рассказал, что после заседания, глубокой ночью, он сравнил мою формулу с данными своих измерений и всюду нашел радующее согласие». Радующее, впрочем, скорее экспериментатора Рубенса, получившего, наконец, желанную формулу, чем теоретика-классика Планка, воспитанного на принципе «природа не делает скачков» и отстаивавшего на страницах своей докторской диссертации 1879 г. мысль о том, что атомистические взгляды на строение материи приводят к противоречиям. Но, как бы то ни было, решающий шаг был сделан.

«В раннюю пору моего пребывания в Манчестере, весной 1912 года, — вспоминал Н. Бор, — я пришел к убеждению, что строение электронного роя в резерфордовском атоме управляется квантом действия (постоянной Планка  $h$ )».

### Постулаты Бора

Первое, что осознал Бор, — это неприменимость законов классической физики в микромире. На все возражения, сводившиеся к выводу о неизбежности падения электрона на ядро, он отвечал: «Но ведь атом все-таки устойчив!».

Как-то в начале февраля 1913 г. Бор поделился своими раздумьями о строении атомов со спектроскопистом Х. Хансенем и тот его спросил: «А как твоя теория объясняет спектральные формулы?» Этот вопрос оказался для Бора неожиданным. «Я ничего не знал ни о каких спектральных формулах», — признавался он впоследствии.

В тот же день Бор разыскал в книге И. Штарка «Принципы атомной динамики» спектральную формулу Бальмера, описывающую серию линий в видимой части спектра атомарного водорода:

$$\nu = cR \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

где  $\nu$  — частота излучения,  $c$  — скорость света,  $n$  и  $k$  — целые числа, причем  $n = 2$ , а  $k = 3, 4, 5, 6, \dots$ ;  $R$  — так называемая постоянная Ридберга ( $R = 109677,576 \text{ см}^{-1}$ ) \*.

\* Мы привели формулу Бальмера в том виде, как ее предложил записывать в 1890 г. шведский физик И. Ридберг и как ее впервые увидел Бор.

«Как только я увидел формулу Бальмера, — вспоминал Бор, — мне все тут же стало ясно».

Теория атома Бора была основана на следующих постулатах:

I. В изолированном атоме существуют такие состояния движения электрона, в которых он не излучает энергии. Эти состояния называются стационарными. Каждое такое состояние характеризуется определенной энергией  $E_n$ , где  $n$  — целое число, нумерующее возможные стационарные состояния.

II. Переход электрона из одного стационарного состояния (с большей энергией  $E_n$ ) в другое (энергия которого  $E_k$  меньше) сопровождается испусканием кванта монохроматического излучения, частота которого определяется следующим условием:

$$E_n - E_k = h\nu \quad (2)$$

Атом способен поглощать квант излучения, если энергия этого кванта в точности равна разности энергий каких-либо двух стационарных состояний атома.

Если теперь перейти к наглядному образу электрона, движущегося по определенной орбите вокруг ядра, то приведенные постулаты можно сформулировать так:

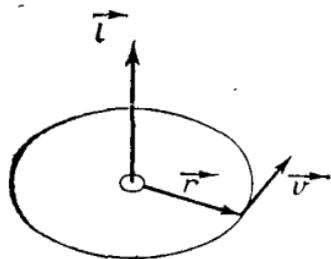
I. В атоме существуют орбиты, вращаясь по которым электрон не излучает.

II. Излучение происходит только при перескоке электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Здесь следует обратить внимание на совершенно неклассический характер этих постулатов: с одной стороны, Бор ввел чуждые классике представления о квантовых скачках и стационарных состояниях, которые согласно электродинамическим законам никак не могли появиться в системе «ядро — электрон», а с другой, он нарушил привычную взаимосвязь между частотой излучения и частотой вращения движущегося заряда (электрона). В классической физике было установлено, что частота колебаний заряда равна частоте испускаемого им излучения. В теории же Бора этой связи просто не было, для процесса излучения совершенно несущественно, как часто облетает электрон ядро, важна лишь разность энергий стационарных состояний, между которыми происходит квантовый скачок.

Для определения размеров стационарных орбит (которые Бор поначалу рассматривал как круговые) датский физик предположил, что момент импульса

Рис. 1. К определению момента количества движения в классической механике.



электрона ( $l$ ) квантуется, т. е., как и энергия, принимает лишь вполне определенные значения, кратные постоянной Планка:

$$l = n \frac{h}{2\pi}$$

Для плоской круговой орбиты  $l = mvr$  (рис. 1) и тогда:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

Это условие выделяет из всех мыслимых круговых орбит определенные, названные Бором разрешенными или стационарными. Объединяя это условие с условием частот (2), а также учитывая известное соотношение

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

указывающее на равенство центростремительной и кулоновской сил, получаем следующую систему уравнений:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

Отсюда легко получить значения энергии  $E_n$  (учитывая, что  $E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}$ ) и радиусов  $r_n$  стационарных орбит:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (4a)$$

где  $Z$  — заряд ядра, для атома водорода  $Z = 1$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$  Дж · с.

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} n^2 \quad (4б)$$

Из формулы (4a) следует, что энергетические состояния водородного атома образуют определенную

последовательность (энергетические уровни). Состояние, отвечающее значению  $n = 1$ , называется *основным* или *нормальным*, все остальные состояния ( $n > 1$ ) называются *возбужденными*. По мере возрастания  $n$  энергетические уровни сближаются, и так как возможные значения полной энергии в стационарных состояниях атома приняты отрицательными, то при  $n \rightarrow \infty$ ,  $E_n \rightarrow 0$ , а  $r_n \rightarrow \infty$ . Электрон в этом случае оказывается удаленным от ядра на бесконечное расстояние и поэтому не связанным с ним. Энергия, необходимая для удаления электрона из атома водорода, находящегося в основном состоянии, равна:

$$E_\infty - E_1 = -E_1 = 13,6 \text{ эВ} \quad (\text{или } 1313,15 \text{ кДж/моль})$$

Кроме того, из формулы (46) нетрудно найти радиус первой боровской орбиты:

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5,281 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$$

### Спектр водородного атома

Если излучение возникает при переходах электрона со всевозможных уровней  $k$  на какой-то определенный уровень  $n$  ( $k > n$ ), то получается серия спектральных линий.

Например, если  $n = 2$ , а  $k = 3, 4, 5, 6, \dots$ , то это — серия Бальмера (рис. 2).

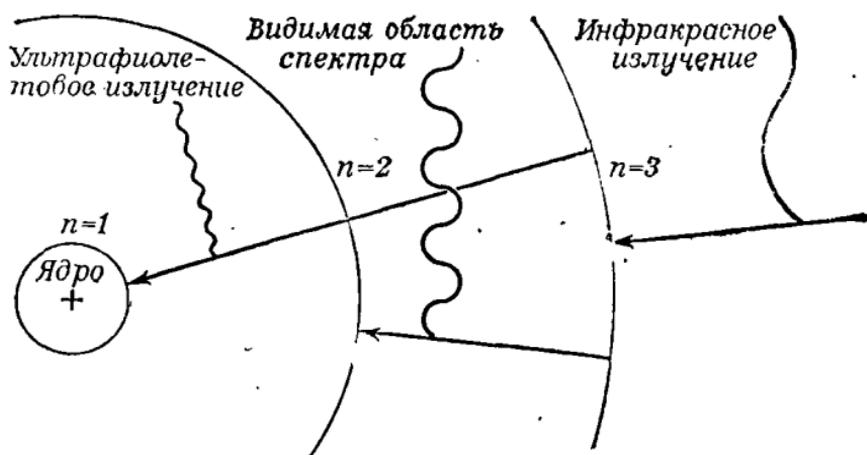


Рис. 2. Орбиты Бора для атома водорода.

Отсюда следует формула Бора для частот излучения атома водорода:  $\nu = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$ , которая позволяет теоретически определить постоянную Ридберга  $\left( R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} \right)$  и частоты спектральных линий.

### Замечание о стационарных состояниях

Одним из первых на работу Бора откликнулся Резерфорд: «Ваши мысли относительно причин возникновения спектра водорода очень остроумны и представляются хорошо продуманными, однако сочетание идей Планка со старой механикой создает значительные трудности для понимания того, что же все-таки является основой такого рассмотрения... Мне кажется, Вы вынуждены предположить, что электрон заблаговременно знает, где он собирается остановиться», — так писал Резерфорд Бору 20 марта 1913 г. И надо сказать, сомнения вполне резонные.

К этому следует добавить, что хотя в теории Бора (как и в квантовой механике) все стационарные состояния равноправны, отличаясь друг от друга только значениями энергии и других физических величин, в действительности же, по своему физическому характеру, они существенно различны: в основном состоянии изолированный атом может находиться сколь угодно долго, тогда как в возбужденном — всего лишь порядка  $10^{-8}$  с. Эта «неравноценность» состояний (хотя все они полагаются стационарными!) получила свое объяснение только в квантовой теории поля.

### В поисках гармонии

Существенный вклад в развитие теории Бора внес А. Зоммерфельд, который, «следуя, как когда-то Кеплер при изучении планетной системы, внутреннему чувству гармонии», разработал представление об эллиптических орбитах, введя для них соответствующее условие квантования, которое заменило боровскую формулу (3):

$$\oint p dq = nh \quad (5)$$

где  $p$  — обобщенный импульс,  $q$  — обобщенная координата электрона,  $n = 1, 2, 3, \dots$

Иными словами, Зоммерфельд допустил, что:

— величина  $\oint p dq$  представляет собой адиабатический инвариант движения электрона в атоме и  
 — этот адиабатический инвариант может принимать лишь дискретные значения.

Для круговых стационарных орбит электрона в атоме водорода имеет место соотношение:

$$p = \frac{dE_k}{d\dot{\alpha}} = \frac{d\left(\frac{1}{2}mr^2\dot{\alpha}^2\right)}{d\dot{\alpha}} = mr^2\dot{\alpha} = mvr = \text{const}$$

где  $E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mr^2\dot{\alpha}^2$  — кинетическая энергия электрона,  $\alpha$  — угол вращения (круговое движение — это движение с одной степенью свободы и положение частицы в каждый момент времени характеризуется одной величиной  $\alpha$ , изменяющейся в пределах от 0 до  $2\pi$ ).

Тогда:

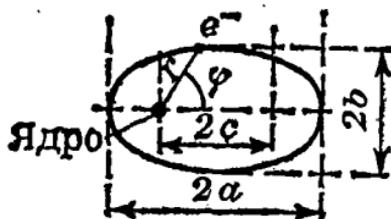
$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} mvr d\alpha = mvr \cdot 2\pi = nh$$

Отсюда

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

что совпадает с приведенным выше уравнением Бора для момента количества движения.

Зоммерфельд рассмотрел также случай эллиптических орбит



когда движение электрона характеризуется двумя степенями свободы (переменными  $r$  и  $\varphi$ ) и можно написать два адиабатических инварианта, на которые накладываются условия квантования:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \quad \text{и} \quad \int p_r dr = n_r h$$

Ясно, что поскольку  $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} = \text{const} = p$  и  $p_r = mr\dot{r}$ , то выполняются следующие соотношения:

$$\oint_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = p_\varphi \cdot 2\pi = n_\varphi h$$

откуда  $p_\varphi = n_\varphi \hbar$

и

$$\oint p_r dr = n_\varphi h \left( \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = n_r h$$

где  $\varepsilon = c/a$  — эксцентриситет эллипса,

$$\text{откуда } \frac{n_r}{n_\varphi} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1.$$

Вводя обозначение  $n \equiv n_\varphi + n_r$ , получаем:

$$\frac{n_\varphi^2}{n^2} = 1 - \varepsilon^2$$

Кроме того, для полуосей эллипса нетрудно получить следующие выражения:

$$a = \frac{n^2}{Z} a_0; \quad b = \frac{nn_\varphi}{Z} \cdot a_0$$

где  $a_0 = \hbar^2/4\pi^2 m e^2$  и  $Z$  — заряд ядра.

Значению квантового числа  $n_\varphi = 0$  отвечает прямая, проходящая через ядро, но поскольку так электрон двигаться не может, то следует принять, что  $n_\varphi \neq 0$  и

$$n = 1, 2, \dots$$

$$n_\varphi = 1, 2, \dots, n$$

$$n_r = 0, 1, \dots, n-1$$

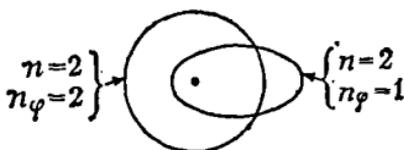
Так как в теории Бора — Зоммерфельда энергия электрона определяется только квантовым числом  $n$

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2}$$

то при фиксированном  $n$  может существовать  $n$  орбит с одинаковой большой полуосью, но с различными малыми полуосями, т. е. с разными эксцентрисите-

тами. Например, при  $n = 2$ :

$$\left. \begin{array}{l} n = 2 \\ n_\varphi = 2 \\ n_r = 0 \end{array} \right\} a = b \text{ — круговая орбита} \quad \left. \begin{array}{l} n = 2 \\ n_\varphi = 1 \\ n_r = 1 \end{array} \right\} 2b = a \text{ — эллипс}$$



Мы не будем разбирать теорию Бора — Зоммерфельда более детально, поскольку квантовая механика подошла к проблеме строения вещества с иных, еще более неклассических позиций.

### Новые трудности

Несомненно, теория Бора — Зоммерфельда явилась крупнейшим достижением физики. Наличие в атомах дискретных состояний было подтверждено экспериментально в опытах Д. Франка и Г. Герца (1913 г.). Серьезным успехом этой теории стало также вычисление постоянной Ридберга для водородоподобных систем и объяснение структуры их линейчатых спектров. В частности, Бору удалось правильно объяснить серии спектральных линий иона  $\text{He}^+$ , до того приписываемые водороду. Теория Бора — Зоммерфельда объяснила физическую природу характеристических рентгеновских спектров, расщепление спектральных линий в сильном магнитном поле (так называемый нормальный эффект Зеемана) и другие явления.

Однако с момента создания этой теории были ясны и ее недостатки. Так, она приводила к существенным трудностям при описании электронной структуры многоэлектронных атомов и молекул, требовала введения явно искусственных предположений при рассмотрении интенсивностей спектральных линий и т. д.

По мере возрастания числа трудностей при использовании теории Бора — Зоммерфельда, становилось очевидным, что она является лишь переходным этапом на пути создания теории микромира и необходимо дальнейшее углубление наших представлений о природе вещества.

## Глава I

# ЭЛЕКТРОН — ВОЛНА И ЧАСТИЦА

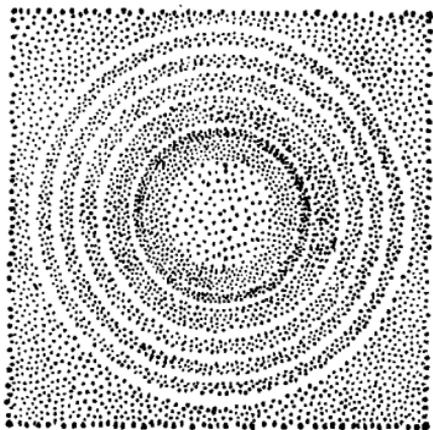
## НЕИЗБЕЖНОСТЬ НЕВЕРОЯТНОГО

### Электрон — волна!

Начнем с описания следующего эксперимента. Электроны определенной энергии, вылетая из источника, поодиночке проходят через маленькие отверстия в поставленной на их пути преграде, а затем попадают на фотопластинку или на люминесцирующий экран, где оставляют след. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец (рис. 3), т. е. дифракционную картину, которая представляет собой довольно сложное физическое явление, включающее как собственно дифракцию (т. е. огибание волной препятствия), так и интерференцию (наложение) волн. Не останавливаясь на детальном рассмотрении этих явлений, отметим лишь следующие моменты:

- и дифракция и интерференция, наблюдаемые в подобных экспериментах с электронами, говорят о наличии у них (и, вообще, — у микрочастиц) волновых свойств, ибо только волны способны огибать препятствия и налагаться друг на друга в местах встречи;
- даже когда электроны проходят через отверстия поодиночке, т. е. с большим временным интервалом, результирующая дифракционная картина остается такой же, как и при «массированном обстреле», что говорит о наличии волновых свойств у каждого отдельного электрона;

Рис. 3. Дифракция электронного пучка.



— чтобы объяснить дифракцию электронов, необходимо сопоставить с их движением какую-то волновую функцию, свойства которой должны определять наблюдаемую дифракционную картину. Но раз есть вол-

новая функция, то должно быть и волновое уравнение, решением которого эта функция является.

Для удобства изложения, мы напишем сначала не само уравнение, а его решение применительно к движению свободного электрона.

### Формула плоской волны

В силу ряда причин, на которых мы здесь не будем останавливаться, одномерному свободному движению электрона в направлении оси  $x$  можно сопоставить плоскую монохроматическую волну:

$$\Psi = A \cos \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right]$$

или

$$\Psi = A \sin \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right]$$

где  $\Psi$ ,  $\lambda$  и  $\nu$ , — соответственно, амплитуда (с максимальным абсолютным значением  $A$ ), длина и частота волны,  $t$  — время.

Вводя понятия круговой частоты  $\omega = 2\pi\nu$  и волнового вектора  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$  (где  $\vec{n}$  — единичный вектор, указывающий направление перемещения плоской волны), приведенные формулы можно переписать так:

$$\Psi = A \cos (kx - \omega t) \quad (6)$$

и

$$\Psi = A \sin (kx - \omega t)$$

Стоящее под знаком тригонометрической функции выражение  $(kx - \omega t)$  называют фазой волны и обо-

значают буквой  $\varphi$ . Формулы (6) удобно записать в эквивалентной комплексной форме:

$$\Psi = A (\cos \varphi + i \sin \varphi) = Ae^{i\varphi} \quad (7)$$

где  $A$  — может быть также комплексным

Математическое пояснение. При написании формулы (7) мы воспользовались известным соотношением Л. Эйлера

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (8)$$

с которым нам еще не раз придется встретиться.

Заметим (это пригодится далее), что функция  $e^{i\varphi}$  периодична с периодом  $2\pi n$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ).

Пока мы сделали только первый шаг к получению волновой функции свободного электрона — написали формулу плоской волны (7). Прежде чем сделать следующий шаг — несколько замечаний физического и исторического характера.

### Интенсивность волны

Когда волны интерферируют, интенсивность результирующей волны, пропорциональная квадрату модуля ее амплитуды  $|\Psi|^2$ , зависит от того, совпадают или не совпадают фазы налагающихся волн. В описанном выше эксперименте физически наблюдаемой характеристикой является почернение фотопластинки, которое зависит от числа электронов, попавших на единицу ее площади. Это наводит на мысль, что вероятность попадания электрона в ту или иную точку пластинки пропорциональна  $|\Psi|^2$ . Далее мы рассмотрим эту идею более детально.

### В поисках электронных оболочек

Итак, электрон обладает волновыми свойствами. Этот факт был сначала предсказан выдающимся французским физиком Л. де Бройлем в 1924 г., а затем установлен экспериментально в 1927 г. американцами Дж. Дэвиссоном и А. Джермером.

Л. де Бройль предположил, что свободно движущемуся электрону с импульсом  $\vec{p}$  и энергией  $E$  можно сопоставить волну с волновым вектором  $\vec{k}$  и частотой

$\omega^*$ , причем:

$$\bar{p} = \hbar \bar{k} \quad \text{или} \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (9)$$

и

$$E = \hbar \omega \quad (10)$$

Эти соотношения де Бройля сыграли выдающуюся роль в истории создания квантовой физики.

Теперь об эксперименте Дэвиссона и Джермера. Поначалу Дэвиссон искал ... электронные оболочки атомов, а точнее, изучая отражение электронов от твердых тел, он стремился «прощупать» конфигурацию электрического поля, окружающего отдельный атом. В 1923 г. совместно со своим учеником Г. Кансманом он получил кривые распределения рассеянных электронов по углам в зависимости от скорости первоначального (нерассеянного) пучка. Схема опыта показана на рис. 4. В этой установке можно было изменять энергию первичного пучка, угол падения на мишень (поверхность металла) и положение детектора. Согласно классической физике рассеянные электроны должны вылетать во всех направлениях, причем их интенсивность мало зависит от угла рассеяния и еще меньше — от энергии первичного пучка. Почти так и получалось в опытах Дэвиссона и Кансмана. Почти ..., но небольшие максимумы на кривых распределения электронов по углам в зависимости от энергии нерассеянного пучка все-таки были. Исследователи приписали их неоднородности электрических полей около атомов мишени.

Немецкие физики Дж. Франк и В. Эльзассер не согласились со своими американскими коллегами, предположив, что максимумы обусловлены дифракцией электронов. Разрешить спор помог случай.

Когда Дэвиссон в 1927 г., на этот раз совместно с Джермером, проводил опыт по рассеянию электронов от никелевой пластинки, в установку случайно попал воздух и поверхность металла окислилась. Пришлось удалять оксидную пленку отжигом кристалла в высокотемпературной печи в восстановительной среде, пос-

---

\* Мы не рассматриваем здесь причин, побудивших де Бройля сделать такое предположение. Вопрос этот сложный, и между историками физики до сих пор нет единого мнения.

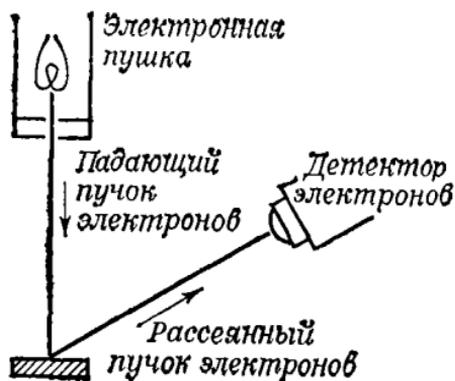


Рис. 4. Схема опыта Дэвиссона и Джермера.

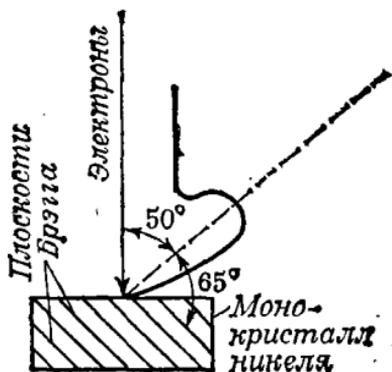


Рис. 5. Типичный график распределения интенсивности электронного пучка после аварии.

ле чего опыт продолжили. Однако результаты его стали иными. Вместо монотонного (или почти монотонного) изменения интенсивности рассеянных электронов от угла наблюдались ярко выраженные максимумы и минимумы, положение которых зависело от энергии электронов. На рис. 5 показан один из таких максимумов.

Причина столь резкого изменения картины рассеяния после аварии состояла в образовании в результате отжига монокристаллов никеля, которые служили своего рода дифракционными решетками. Если де Бройль прав и электрон обладает волновыми свойствами, то картина рассеяния должна напоминать рентгенограмму Лауэ. А рассчитывать рентгенограммы к тому времени уже умели, формула Брэгга была известна. Так, для случая, представленного на рис. 5, угол  $\alpha$  между плоскостями Брэгга и направлением максимального рассеяния электронов составляет  $65^\circ$ . Измеренное рентгенографическим методом расстояние  $a$  между плоскостями в монокристалле Ni равно  $0,091$  нм. Уравнение Брэгга, описывающее положение максимумов при дифракции, имеет вид:  $n\lambda = 2a \sin \alpha$  ( $n$  — целое число). Принимая  $n = 1$  и подставляя экспериментальные значения  $a$  и  $\alpha$ , получаем для  $\lambda$ :

$$\lambda = 2 \cdot 0,091 \cdot \sin 65^\circ = 0,165 \text{ нм}$$

Формула де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{кин}}}$$

дает:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 8,64 \cdot 10^{-18}}} = 0,166 \text{ нм}$$

что превосходно согласуется с экспериментом.

Впоследствии аналогичные результаты были получены Г. Томсоном (1928 г.) и в 1930-х гг. — многими другими физиками. По словам Э. Шредингера: «Некоторые исследователи (Дэвиссон и Джермер и молодой Томсон (сын Дж. Дж. Томсона — И. Д.)) приступили к выполнению опыта, за который еще несколько лет назад их бы поместили в психиатрическую больницу для наблюдения за их душевным состоянием. Но они добились успеха!» В итоге, наличие у электрона волновых свойств стало твердо установленным экспериментальным фактом.

### Что же такое электрон!

Но не будем торопиться объявлять электрон волной. Обратимся вновь к описанному выше опыту, точнее, к его заключительной части. Каждый электрон, попадая на регистрирующую пластинку, вызывает почернение только в одном определенном месте ее поверхности, т. е. в одном «зерне» фотослоя, что указывает на корпускулярную природу электрона.

Выходит, что в одних условиях, — скажем, проходя через дифракционную решетку, — электрон ведет себя как волна, тогда как в других, — взаимодействуя с фотопластинкой, — как частица (корпускула).

Сэр У. Брэгг-старший подытожил ситуацию так: по понедельникам, средам и пятницам электрон ведет себя как волна, по вторникам, четвергам и субботам — как частица, в воскресенье же он отдыхает.

Впоследствии, как мы увидим, были предложены и другие, не менее глубокие обобщения.

С позиций классической физики указанная двойственность в поведении электрона кажется совершенно невероятной, ибо речь идет о совмещении в одном и том же объекте несовместимых свойств. Действительно, даже беглое сравнение волн и частиц выявляет их коренные различия. Волна способна огибать препятствия, частица — нет, волна занимает все до-

ступное ей пространство, частица — локализована, т. е. в каждый момент времени находится в определенном месте («точке») пространства и т. д. и т. д. Впрочем ...

### Идея королевского звездочета

Впрочем, некая формальная общность между частицами и волнами все-таки есть. Она была впервые выявлена замечательным ирландским математиком, механиком и астрономом сэром У. Р. Гамильтоном в 1833 г. Его идея, изложенная в работе «Об общем методе выражения путей света и планет с помощью коэффициентов некоторой характеристической функции», состояла в следующем.

Изложение классической механики начинается обычно с законов Ньютона. Но можно начать и «с другого конца», а именно, с формулировки весьма общего утверждения, именуемого *принципом наименьшего действия*. Согласно этому принципу реальному движению механической системы (в отличие от всех других ее мыслимых движений) отвечает экстремальное (а для достаточно малого промежутка времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  — минимальное) значение интеграла, *называемого действием*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt$$

где  $L$  — некоторая функция координат, скоростей и, вообще говоря, времени, именуемая функцией Лагранжа.

Как показал Гамильтон, любой величине в механике отвечает аналогичная ей величина в геометрической оптике. Так, распространение плоской волны можно представить как перемещение в пространстве поверхности постоянной фазы:  $\varphi = \text{const}$ . В то же время движению системы тождественных материальных точек вдоль пучка траекторий можно сопоставить перемещение в пространстве некоторой поверхности постоянного действия:  $S = \text{const}$ .

Аналогия «фаза — действие» может быть продолжена, тогда «подобными» окажутся такие физические величины, как энергия и частота, а также импульс и

волновой вектор \*:

$$E = - \frac{\partial S}{\partial t}; \quad \omega = - \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$
$$\vec{p} = \nabla S; \quad \vec{k} = \nabla \Phi$$

где  $\nabla$  («набла-оператор») — символ, введенный У. Гамильтоном:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

(Об операторах см. далее).

Обнаруженная Гамильтоном «оптико-механическая аналогия», без малого 100 лет не привлекала к себе практически никакого внимания. Полученные английским ученым аналитические результаты были затем использованы К. Якоби в теоретической механике и Х. Брюнсом в оптике (теория эйконала). Аналогия оказалась разъятой, на нее никто, кроме, может быть, проницательного Ф. Клейна, в XIX в. и в начале XX столетия не обращал внимания. Только де Бройль сумел понять ее значение для физики микромира. Именно глубокий анализ оптико-механической аналогии Гамильтона, в совокупности с другими идеями, привел его к гипотезе о «волне-частице», т. е. к мысли о двойственной корпускулярно-волновой природе микрообъектов.

### Не лезьте электрону в душу

Что же такое электрон? Как устроена эта частица, совмещающая в себе несовместимое? Вопрос этот до сих пор не получил ответа. В 1920-х гг., на заре квантовой механики, физики поставили перед собой другую задачу — построить механику микромира, т. е. найти законы, определяющие движение электрона в различных условиях, не прибегая к моделям, описывающим его внутреннюю структуру.

Итак, дано: микрообъект с отрицательным зарядом и определенной массой, совмещающий в себе каким-то образом свойства волны и частицы. Спрашивается: каковы особенности физического и математического описания движения такого микрообъекта?

---

\* Подобие здесь сводится к сходству соответствующих формул, физический же смысл фигурирующих в них величин и их размерности, разумеется, различны.

Одним из важнейших физических принципов такого описания является *принцип неопределенности*.

### Закон о невозможных измерениях

В классической механике (и, вообще, в классической физике) предполагалось, что может быть достигнуто сколь угодно малое воздействие измерительного прибора на изучаемый с его помощью объект, так же как и сколь угодно малая длительность измерения. Экспериментатор может как бы «подглядеть» явление, не нарушая его естественного хода. Иными словами, физический процесс рассматривался как нечто, происходящее само по себе, без воздействия измеряющего прибора. «Основные абстракции, используемые классической физикой, — писал акад. В. А. Фок, — сводятся к предположениям об абсолютном характере физических процессов (в смысле их независимости от условий наблюдения) и возможности сколь угодно детального (в пределе — исчерпывающе точного и всестороннего) их описания».

В квантовой механике дело обстоит иначе. С увеличением точности измерения воздействие прибора на микросистему увеличивается и измерение одной физической величины вносит неконтролируемые изменения в численные значения некоторых других величин. Например, если для измерения координаты электрона использовать рассеяние световых квантов-фотонов (т. е. «освещать» электрон), то погрешность такого измерения будет иметь порядок длины волны света:  $\Delta x \sim \lambda$ . При этом чем меньше  $\lambda$ , тем выше точность измерения. Однако с уменьшением длины световой волны, одновременно, растет импульс фотона  $p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$ , который частично будет передаваться электрону при столкновении с ним кванта света.

Тем самым, в численное значение импульса электрона вносится неконтролируемое изменение  $\Delta p_x$  порядка импульса фотона. Можно показать, что величины  $\Delta x$  и  $\Delta p_x$  и другие одноименные компоненты связаны при этом следующим образом:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar; \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar; \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar \quad (11)$$

Эти соотношения называются *соотношениями неопределенностей* В. Гейзенберга.

В итоге условия, благоприятные для точного измерения координаты электрона (малая длина волны),

оказываются несовместимыми с условиями, необходимыми для точного измерения его импульса (малое значение энергии кванта света), и наоборот.

Невозможность точного одновременного измерения двух физических величин есть результат того, что электрон (как и любая другая микрочастица) по самой своей двойственной природе не допускает одновременной локализации в координатном и в импульсном пространстве.

### Движение без траектории

Из сказанного следует, что движение электрона не может быть описано с помощью понятия о траектории. В самом деле, чтобы начертить траекторию частицы, надо знать в каждый момент времени ее положение в пространстве ( $\vec{r}$ ) и скорость ( $\vec{v}$ ) или импульс ( $\vec{p} = m\vec{v}$ ). Но как раз это в квантовой механике невозможно. С квантовомеханических позиций говорить об электронных орбитах в атомах или молекулах, как это делалось в теории Бора, не имеет никакого смысла. Кстати, сам Бор часто вспоминал, как в 1950-х гг. к нему после лекции подошел студент и спросил: «Неужели действительно были такие идиоты, которые думали, что электрон вращается по орбите?»

### ВЕРОЯТНОСТНОЕ БУДУЩЕЕ ЭЛЕКТРОНА

#### Сначала решение — потом уравнение

Обратимся вновь к формуле (7) и преобразуем ее с учетом соотношений де Бройля (т. е. фактически учтем данные эксперимента):

$$\Psi = A e^{i/h(px - Et)} \quad (12)$$

Полученное выражение описывает волновой процесс, связанный с движением свободного электрона в направлении оси  $x$ . Теперь следует найти уравнение, которому отвечает такая плоская волна. Вообще говоря, эта задача не имеет однозначного решения. Однако можно показать, что приемлемым с физической точки зрения оказывается уравнение вида:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (13)$$

То, что (12) есть решение (13) легко убедиться подстановкой. В более общем случае трехмерного движения электрона в некотором поле  $U(x, y, z)$ , уравнение (13) принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi \quad (14)$$

Это уравнение лежит в основе квантовой механики и её приложений. Оно называется *временным уравнением Шредингера* (1926 г.).

Не следует думать, что мы изложили вкратце путь «вывода» этого уравнения из законов классической физики и формул де Бройля. Такой вывод невозможен, ибо квантовая механика — более общая теория и справедливость уравнения Шредингера доказывается его соответствием колоссальному фактическому материалу квантовой физики, а также его «внутренним совершенством», т. е. согласованностью с общими физическими представлениями. Выше мы привели лишь некоторые «наводящие рассуждения». Теперь немного об истории открытия этого уравнения.

### **«Пенные гребни» на волнах излучения**

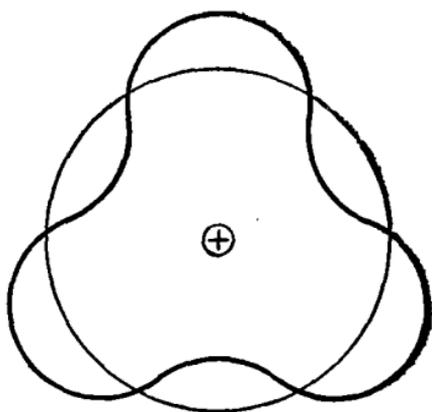
Положение, сложившееся в физике накануне появления работы Шредингера, без преувеличения можно назвать отчаянным. «Физика теперь снова зашла в тупик, во всяком случае для меня, — писал в мае 1925 г. В. Паули, — она стала слишком трудной, и я предпочел бы быть комиком в кино».

Многие ученые догадывались, что волны де Бройля — это решения какого-то неизвестного пока уравнения. Но лишь австрийскому ученому Э. Шредингеру удалось его найти.

Эрвин Шредингер (1887—1961) — был не только выдающимся физиком и математиком, он любил поэзию и сам писал стихи, переводил Гомера на английский и провансальских поэтов на немецкий язык, пробовал свои силы как скульптор, а его работа «Что такое жизнь? (С точки зрения физика)» получила всемирную известность. Воспитанный в духе классической физики, испытавший сильное влияние идей и личности Л. Больцмана, Шредингер с трудом принял идеи Бора о квантовых скачках.

Рис. 6. Только целое число волн де Бройля может уложиться в орбиту Бора.

«К современной теории атома, — вспоминал австрийский физик в 1929 г., — я приближался очень медленно. Ее внутренние противоречия звучат как пронзительные диссонансы по сравнению с чистой, неумолимо ясной последовательностью мысли Больцмана. Было время, когда я прямо-таки готов был обратиться в бегство... Известное облегчение впервые доставила мне идея де Бройля об электронных волнах...».



С концепцией де Бройля Шредингер познакомился благодаря статье А. Эйнштейна о квантовой теории газов (1925 г.). «Можно полагать, — писал Эйнштейн, — что каждому движению соответствует волновое поле... Это волновое поле — пока еще неизвестной физической природы — в принципе должно оказывать свое влияние на движение... Думаю, что речь здесь идет не только о простой аналогии». Под влиянием этой статьи Эйнштейна Шредингер пишет летом 1925 г., т. е. всего за полгода до открытия своего волнового уравнения, работу «К эйнштейновской теории газа», которую заканчивает такими словами: «...Все это означает ничто иное, как принятие всерьез волновой теории де Бройля — Эйнштейна движущихся частиц, согласно которой эти частицы представляются в виде некоторых «пенных гребней» (Schaukkaum) на фоне образующих их волн излучения».

Кроме идеи о волновой природе материи, Шредингера привлекла в работе де Бройля оригинальная интерпретация квантовых условий Бора — Зоммерфельда (5). По де Бройлю устойчивыми будут лишь те орбиты, в которых укладывается целое число волн (рис. 6). Иными словами, длина устойчивой орбиты ( $l$ ) должна быть целым кратным длины волны электрона:  $l = n\lambda$  (где  $n$  — целое). Тогда, подставляя в

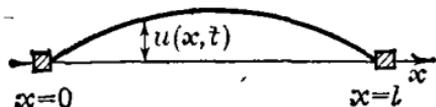


Рис. 7. К задаче о колебании струны, закрепленной с обоих концов.

(5) формулу де Бройля (9), получаем:

$$\oint 1/\lambda dq = n$$

Это уравнение натолкнуло Шредингера на идею сформулировать теорию атома как *математическую задачу на собственные значения*.

**Математическое пояснение.** Подобные задачи часто встречаются в математической физике. Приведем в качестве простейшего примера уравнение свободных колебаний однородной струны, закрепленной на концах:

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \quad (15)$$

где  $u(x, t)$  — смещение точек струны в момент времени  $t$  от положения равновесия (рис. 7),  $a$  — постоянная величина. Так как струна закреплена с обоих концов, то значения функции  $u(x, t)$  в точках  $x = 0$  и  $x = l$  будет равно нулю:

$$u|_{x=0} = 0 \text{ и } u|_{x=l} = 0 \quad (16)$$

Эти условия называются *граничными*. Кроме того, имеются определенные *начальные* условия, но в дальнейшем они нам не понадобятся.

Будем искать частные решения уравнения (15) в виде

$$u(x, t) = X(x) T(t) \quad (17)$$

**т. е. методом разделения переменных.**

Подставляя (17) в (15), получим:

$$X \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a^2 T \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \text{или} \quad \frac{1}{a^2} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right) = \left( \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right)$$

В этом равенстве левая часть зависит только от  $t$ , а правая — только от  $x$ . Такое возможно лишь когда обе части равенства не зависят ни от  $x$ , ни от  $t$ , а равны некой постоянной, которую мы обозначим через  $-b$ . Тогда можно записать:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + a^2 b T = 0 \quad (18a)$$

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + b X = 0 \quad (18b)$$

Найдем нетривиальные (т. е. ненулевые) решения уравнения (18б), для которого граничные условия (16) примут следующий вид:

$$X|_{x=0} = X|_{x=l} = 0 \quad (19)$$

В итоге мы приходим к такой задаче: найти значения параметра  $b$ , при которых существуют нетривиальные решения уравнения (18б), удовлетворяющие граничным условиям (19). Эти значения параметра  $b$  называются *собственными*, а соответствующие им решения — *собственными функциями* уравнения (18б).

Можно показать (мы это здесь опускаем), что нетривиальные решения возможны только при  $b > 0$ ; тогда общее решение уравнения (18б) имеет вид:

$$X(x) = C_1 \cos(\sqrt{b} \cdot x) + C_2 \sin(\sqrt{b} \cdot x)$$

Приняв во внимание граничные условия (19), получаем:

$$X(0) = C_1 \cdot 1 + C_2 \cdot 0 = C_1 = 0$$

и

$$X(l) = C_2 \cdot \sin(\sqrt{b} \cdot l) = 0$$

Отсюда:

$$\sin(\sqrt{b} \cdot l) = 0 \quad \text{и} \quad l\sqrt{b} = k\pi \quad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Следовательно, нетривиальные решения задачи возможны лишь при

$$b_k = \left(\frac{k\pi}{l}\right)^2$$

т. е. только при некоторых, «избранных», значениях этого параметра.

Аналогия с квантованными орбитами, в которых может уместиться лишь целое число волн де Бройля, напрашивается сама собой. Конечно, уравнение (15) не похоже на уравнение (14) — разные порядки производной по времени. Но важно другое — идея рассмотреть задачу о движении электрона в атоме как математическую задачу на определение собственных значений и собственных функций некоторого дифференциального уравнения. Оставалось найти это уравнение.

### Исторические статьи

С задачами на собственные значения Шредингер подробно познакомился на лекциях Фрица Хазенерля — талантливого австрийского физика, трагически погибшего во время первой мировой войны. Получая Нобелевскую премию, Шредингер сказал: «Если б

Хазенерль не был убит таким молодым, он стоял бы сейчас на этом месте». Исключительно важную роль в работе Шредингера сыграла дружеская помощь выдающегося немецкого математика Германа Вейля. Почти во всех основных статьях Шредингера 1926—1927 гг. можно встретить слова благодарности Вейлю за ценные консультации при разработке методов решения и за сообщение о современном состоянии соответствующих математических проблем.

К лету 1925 г. ночва для открытия волнового уравнения была подготовлена. «В то время, — вспоминал в 1964 г. П. Дебай, — Шредингер получил мою кафедру в университете Цюриха, а я был в Техническом университете, и у нас был совместный семинар. Мы говорили о теории де Бройля и пришли к выводу, что не понимаем ее... Поэтому я попросил Шредингера устроить для нас специальный коллоквиум. Он начал его готовить. Между его выступлением и его публикациями прошло всего лишь несколько месяцев».

Первая из цикла статей под общим заглавием: «Квантование как задача о собственных значениях» поступила в редакцию «Annalen der Physik» 27 января 1926 г. В ней было дано так называемое стационарное уравнение Шредингера (см. далее). Последняя, четвертая, публикация цикла поступила в редакцию 21 июня 1926 г., в ней содержится приведенное выше временное уравнение.

### “... what does psi really mean?”

В свое время среди физиков ходила эпиграмма на Шредингера, составленная на английском и немецком языках и приписываемая Э. Хюккелю:

<i>Erwin with his psi can do</i>	<i>Gar Manches rechnet Erwin</i>
<i>Calculations quite a few</i>	<i>schon</i>
<i>But one thing has not been seen</i>	<i>Mit seiner Wellenfunktion</i>
<i>Just what does psi really mean?</i>	<i>Nur wissen möcht'man gerne</i>
	<i>wohl</i>
	<i>Was man sich dabei vorstell'n</i>
	<i>soll? *</i>

Действительно, вопрос о физическом смысле  $\Psi$ -функции стал после открытия уравнения Шредин-

\* Перевод стихка: Эрвин может с помощью своей пси-функции многое вычислить. Одно лишь неясно — что же такое пси-функция?

гера одним из центральных. Вокруг него долго велись горячие споры. Сам Шредингер связывал с волновой функцией некоторое непрерывное распределение электрического заряда, представляя электрон как «размазанную» в пространстве заряженную массу. «Он думал, — писал о Шредингере М. Борн, — что осуществил возврат к классическому мышлению. Он рассматривал электрон не как частицу, но как некоторое распределение плотности, которое давалось квадратом модуля его волновой функции  $|\Psi|^2$ . Он считал, что следует полностью отказаться от идеи частиц и квантовых скачков и никогда не сомневался в правильности этого убеждения. Я, напротив, имел возможность каждодневно убеждаться в плодотворности концепции частиц, наблюдая за блестящими опытами Дж. Франка по атомным и молекулярным столкновениям, и был убежден, что частицы нельзя просто упразднить. Следовало найти путь к объединению частиц и волн. Я видел связующее звено в идее вероятности...»

И еще одна цитата, хорошо передающая суть споров вокруг проблемы физической интерпретации математического аппарата квантовой механики. В лекции «Современное состояние атомной физики», прочитанной в Гамбургском университете в феврале 1927 г. немецкий физик А. Зоммерфельд так характеризовал ситуацию в квантовой теории: «...В трехмерном пространстве электрон нельзя локализовать. Это подчеркивает Гейзенберг, а Шредингер иллюстрирует это, «размазывая» заряд электрона в сплошную пространственную массу. Лично я не верю в этот размазанный, растекающийся электрон уже потому, что вне атома корпускулярно концентрированные электроны, обладающие большой скоростью, с несомненностью могут быть установлены экспериментом. С другой стороны, неоспоримый факт, что сплошные плотности Шредингера при расчете физических и химических действий атома оказывают неоценимую помощь и в этом смысле реальны в большей степени, нежели точечно локализованный электрон старой теории. Весьма возможно, что сплошную плотность заряда и связанный с ней сплошной ток заряда в теории Шредингера мы должны понимать статистически в смысле нескольких важных работ Борна...»

Согласно интерпретации Борна квадрат модуля волновой функции  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$  определяет вероятность обнаружения электрона в момент времени  $t$  в «точке» пространства с координатами  $(x, y, z)$ . Иными, более точными, словами, выражение  $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$  есть вероятность локализации электрона к моменту времени  $t$  в элементе объема  $dV$  окрестности точки  $(x, y, z)$ . Тогда  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$  следует понимать как плотность вероятности локализации электрона в окрестности точки  $(x, y, z)$  к моменту времени  $t$ .

Возвращаясь к рассмотренным в начале главы дифракционным экспериментам, можно сказать, что почернение фотопластинки, пропорциональное числу электронов, попадающих на единицу ее площади, определяется квадратом модуля волновой функции (квадратом модуля амплитуды волны де Бройля).

В итоге физически наблюдаемой величиной оказывается не сама  $\Psi$ -функция, но  $|\Psi|^2$ , поэтому возможное наличие в выражении для  $\Psi$  мнимой единицы не приводит к противоречиям в теории.

Поле, описываемое функцией  $\Psi(x, y, z)$ , — его иногда называют дебройлевским в отличие от электромагнитного и гравитационного полей — не силовое. Если бы оно описывало, например, карточную игру, то в результате прохождения такой «волны удачи» по поверхности Земли в один момент времени вероятность выигрыша для данного игрока, скажем в Лас-Вегасе, могла быть много больше, чем в Монте-Карло, тогда как в следующий момент — наоборот и т. д.

### С позиций физика-классика

Заметим, что в классической физике, в тех случаях, когда условия задачи были не полностью известны и по неизвестным параметрам проводилось усреднение, также использовались вероятностные представления. Но там они оказывались как бы внешними по отношению к физическим законам. В сознание теоретика-классика прочно вошла мысль о первичности однозначно предсказывающих закономерностей по отношению к вероятностным, ибо последние характеризуют наше незнание и, как следствие, неполноту формулировки задачи. Вероятности в классической физике считались принципиально устранимыми благодаря более тонким опытам и более точным измерениям.

Часто вероятность локализации электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на облако (рис. 8). Чем больше точек в некоторой области, т. е. чем гуще облако, тем большую часть времени проводит там электрон. Там же, где вероятность застать его меньше, точечное облако разреженней.

Физики и химики часто употребляют выражения «электронное облако», «распределение электронной плотности» и т. п. Мы тоже будем их использовать. Однако следует помнить, что электронное облако — это не наглядный образ самого электрона, «размазанного» в пространстве, а наглядное изображение распределения вероятности его возможной локализации в различных пространственных областях, т. е., в конечном счете, электронное облако характеризует состояние движения электрона.

Для лучшего понимания сказанного приведем такую аналогию. Допустим, перед нами очень много фотографий одного из участников футбольного матча, скажем, вратаря. Используя эти фотографии (или кинопленку, или, наконец, визуальное наблюдение), можно нанести на чертеж все точки футбольного поля, где во время матча в разные моменты застал вратаря объектив фотографа. Ясно, что наибольшее число отметок придется на участок поля, непосредственно примыкающий к воротам, — там вратарь бывает чаще, там больше поэтому вероятность его обнаружения. Полученное таким способом «вратарное облако», конечно не будет образом самого вратаря, а будет характеризовать его движение по футбольному полю во время матча. Правда, в отличие от электрона, вратарь — макрообъект и его движение можно было бы представить и по-другому, начертив, к примеру, траекторию его перемещений и избежав, тем самым, введения вероятностных представлений. Для электрона же такой альтернативы нет,

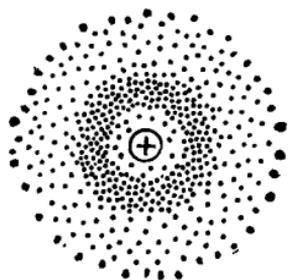


Рис. 8. Электронное облако.

его движение можно описать только в терминах вероятности и потенциальной возможности.

### Ограничения на $\psi$ -функцию

Обычно на  $\psi$ -функцию накладывают ряд ограничений (стандартных условий). Волновая функция в области ее определения должна быть:

- однозначна,
- непрерывна и непрерывно дифференцируема,
- конечна,
- нормирована.

Последнее условие означает следующее. Поскольку вероятность обнаружения электрона где-либо в доступной для него области пространства, равная сумме вероятностей его обнаружения во всех точках этой области, есть 1 (ибо это — вероятность достоверного события, «обшарив» всю область определения волновой функции, мы электрон обязательно найдем), то:

$$\int |\psi(x, y, z, t)|^2 dV = 1 \quad (20)$$

Приведенное выражение называется *условием нормировки* волновой функции. Так как координаты  $x, y, z$  изменяются непрерывно, то вместо суммы в формуле (20) стоит интеграл.

Кроме того, в зависимости от особенностей системы (например, ее симметрии, топологических свойств и т. д.) на соответствующие волновые функции могут накладываться дополнительные условия сверх указанных стандартных условий.

Еще раз подчеркнем, что понятие волновой функции — центральное в квантовой механике, и не только потому, что она описывает распределение электронной плотности в пространстве, но и потому, что она содержит в себе всю возможную, допускающую опытную проверку информацию о состоянии микросистемы (атома, молекулы; иона и т. д.) и позволяет вычислить вероятности возможных результатов любых измерений.

## Наложение состояний

Одним из основных принципов квантовой механики является *принцип суперпозиции* (наложения) *состояний*. Суть его заключается в следующем. Допустим, некоторая система может находиться и в состоянии  $\psi_1$ , в котором какая-то физическая величина  $L$  имеет определенное значение  $L_1$  и в состоянии  $\psi_2$ , в котором  $L = L_2$ . Тогда существует состояние, в котором измерение величины  $L$  приводит либо к значению  $L_1$ , либо — к  $L_2$ :  $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — числа, вообще говоря, комплексные.

Разумеется, число налагающихся состояний может быть и больше двух:  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ . В этом случае можно говорить о существовании суперпозиции этих состояний:

$$\psi = \sum_{m=1}^n C_m \psi_m$$

Измерение величины  $L$  в состоянии  $\psi$  даст одно из значений  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_n$ .

## ГАРМОНИЯ ФИЗИКИ И МАТЕМАТИКИ

Квантовая механика — наука в высшей степени математизированная, поэтому для понимания дальнейшего материала книги необходимо, хотя бы в общих чертах, познакомиться с ее математическим аппаратом, чему и будет посвящен настоящий раздел.

### Что такое оператор!

В январе 1926 г. М. Борн и Н. Винер высказали идею, развитую впоследствии К. Эккартом, Дж. фон Нейманом и другими исследователями и составляющую ныне одну из основ формализма квантовой теории. Суть этой идеи состояла в сопоставлении каждой классической физической величине некоторого оператора, обладающего определенными свойствами.

«В сотрудничестве с Норбертом Винером, — вспоминал Борн, — я пытался распространить теорию непрерывного энергетического спектра на случай более общих систем (свободные частицы) с прерывным спектром; мы развили операторное исчисление,

которое очень близко примыкало к шредингеровскому методу, в то время (зима 1925—1926 гг., когда Борн читал лекции в Массачусетском технологическом институте — И. Д.) нам не известному».

Математическое пояснение. *Оператором* называют правило, с помощью которого одной функции  $\varphi$  может быть сопоставлена другая  $f$ . Символически это записывают так:

$$f = \hat{L}\varphi$$

Оператор обозначается буквой со «шляпкой».

Например, функции  $x^2$  можно сопоставить функцию  $2x$  с помощью оператора дифференцирования  $\frac{d}{dx}$ :

$$2x = \frac{d}{dx} (x^2)$$

Если для оператора  $L$  и функции  $\psi$  ( $\psi \neq 0$ ) выполняется соотношение

$$\hat{L}\psi = L\psi \quad (21)$$

где  $L$  — некоторое число, вообще говоря, комплексное, то  $\psi$  называется *собственной функцией*, а  $L$  — *собственным значением оператора  $L$* . Так, рассмотренное выше уравнение (18б) можно записать в операторной форме:

$$\hat{L}X(x) = -bX(x)$$

где  $\hat{L} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ .

Совокупность собственных значений оператора называют его *спектром*.

### Свойства квантовомеханических операторов

Математический аппарат квантовой механики построен таким образом, что экспериментально наблюдаемыми значениями физической величины могут быть только собственные значения уравнения (21), а волновыми функциями системы — только фигурирующие в этом уравнении собственные функции оператора  $L$ . Чтобы это условие выполнялось,  $L$  должен обладать определенными свойствами, а именно он должен быть *линейным* и *самосопряженным* (эрмитовым).

Математическое пояснение. а) *Линейным* называется оператор, удовлетворяющий следующему условию:

$$\hat{L}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1\hat{L}\psi_1 + C_2\hat{L}\psi_2$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — вещественные или комплексные числа.

Требование линейности связано с принципом суперпозиции.

б) И операторы, и их собственные функции могут быть комплексными, т. е. включать в себя мнимую единицу  $i = \sqrt{-1}$ . Но физические величины вещественны, и потому им должны соответствовать только операторы с вещественными собственными значениями. Это налагает на операторы дополнительное условие — они должны быть *самосопряженными* или — другое название — *эрмитовыми*. Оператор называется эрмитовым, если выполняется следующее соотношение:

$$\int \underbrace{\varphi^* \hat{L} \psi}_{\text{эрмитов}} dV = \int \psi (\hat{L} \varphi)^* dV = \int \psi \hat{L}^* \varphi^* dV$$

В приведенном равенстве одновременно с добавлением к символу оператора знака комплексного сопряжения (\*), меняются местами функции  $\psi$  и  $\varphi^*$ , — одна из них ( $\psi$ ) «уходит» из-под символа оператора, а другая ( $\psi^*$ ) встает на ее место.

Напоминаем: знак (\*) показывает, что в соответствующей математической величине (числе, функции, операторе и т. д.) надо везде изменить знак перед мнимой единицей. Для вещественной величины  $L$  имеет место соотношение:  $L^* = L$ .

Рассмотрим некоторые примеры. Нетрудно убедиться в неэрмитовости оператора дифференцирования  $\frac{d}{dx}$ . Действительно, если  $\psi(x)$  и  $\varphi(x)$  обращаются в нуль на бесконечности, то, пользуясь известной формулой интегрирования по частям  $\left( \int u dv = uv - \int v du \right)$ , которая в данном случае дает

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{d}{dx} \psi dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* d\psi = \varphi^* \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \\ &- \int_{-\infty}^{+\infty} \psi d\varphi^* = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{d}{dx} \varphi^* dx \end{aligned}$$

получаем:

$$\int \varphi^* \frac{d}{dx} \psi dx \neq \int \psi \frac{d}{dx} \varphi^* dx$$

Однако этот недостаток оператора дифференцирования легко исправить, умножив его на мнимую единицу. Мы предоставляем читателю самостоятельно доказать эрмитовость оператора  $i \frac{d}{dx}$ .

В дальнейшем выражения вида  $\int \varphi^* \hat{L} \psi dV$  и  $\int \varphi^* \psi dV$  мы часто будем записывать в более компактной форме, предложенной П. Дираком:  $\langle \varphi | L | \psi \rangle$  и  $\langle \varphi | \psi \rangle$ . Если функция характеризуется каким-либо индексом, то в скобках Дирака указывают только

этот индекс, например:  $\int \varphi_n^* L \varphi_m dV = \langle n | L | m \rangle$ . Условие эрмитовости принимает тогда вид:

$$\langle \varphi | \hat{L} | \psi \rangle = (\langle \psi | \hat{L} | \varphi \rangle)^* \quad \text{или} \quad \langle n | \hat{L} | m \rangle = (\langle m | \hat{L} | n \rangle)^*$$

Эрмитовы операторы обладают следующими важными свойствами:

1) Их собственные значения вещественны; в самом деле:

$$\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n$$

откуда  $\langle n | \hat{L} | n \rangle = L_n \langle n | n \rangle = (\langle n | \hat{L} | n \rangle)^* = L_n^* \langle n | n \rangle$  и  $L_n = L_n^*$ .

2) Их собственные функции  $\psi_n$  и  $\psi_m$ , относящиеся к различным собственным значениям  $L_n$  и  $L_m$  ( $L_n \neq L_m$ ), ортогональны:

Это также легко доказать. Действительно, если  $\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n$  и  $\hat{L} \psi_m = L_m \psi_m$ , то

$$\langle m | \hat{L} | n \rangle = L_n \langle m | n \rangle = (\langle n | \hat{L} | m \rangle)^* = L_m (\langle n | m \rangle)^* = L_m \langle m | n \rangle$$

откуда  $(L_n - L_m) \langle m | n \rangle = 0$  и, при условии  $L_n \neq L_m$ ,  $\langle m | n \rangle = 0$ .

### Спектр оператора

Итак, квантовомеханические операторы физических величин должны быть линейными и эрмитовыми. Оба требования — физические по своему происхождению. Допустим, что спектр оператора дискретен и, решая уравнение вида (21), мы получаем набор соответствующих собственных функций и собственных значений. При этом возможны два случая: либо каждому собственному значению  $L_n$  отвечает одна собственная функция  $\psi_n$ , так что

$$\begin{array}{ccccccc} \psi_1, & \psi_2, & \dots, & \psi_n, & \dots & & \\ \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & & & \\ L_1, & L_2, & \dots, & L_n, & \dots & & \end{array}$$

либо некоторым (или всем) собственным значениям отвечает больше одной собственной функции:

$$\begin{array}{ccccccccccc} \psi_1, & \psi_2, & \dots, & \psi_{n-1}, & \psi_n, & \underbrace{\psi_{n+1}, \dots, \psi_{n+f}}_{\text{f-кратно вырождено}}, & \dots & & & & \\ \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & \downarrow & & & & & \\ L_1, & L_2, & \dots, & L_{n-1}, & L_n, & L_{n+f}, & \dots & & & & \end{array}$$

В последнем случае говорят, что собственное значение  $f$ -кратно вырождено.

Собственные функции  $\psi_{n+1}, \dots, \psi_{n+f}$ , соответствующие вырожденному собственному значению  $L_{n+f}$ ,

могут быть взаимно неортогональны. Но из них можно составить разнообразные линейные комбинации

$$a_{n+1}\psi_{n+1} + \dots + a_{n+l}\psi_{n+l} \equiv \varphi_{n+1}$$

которые также будут собственными функциями  $L$ , относящимися к тому же собственному значению  $L_{n+1}$ , причем система функций  $\varphi_{n+1}$  может быть сделана ортогональной.

### От классической механики к квантовой

До сих пор мы вели общий разговор о том, какими должны быть операторы физических величин в квантовой механике. Теперь поговорим о том, каковы же они на самом деле, т. е. каков их конкретный вид.

В квантовой механике существуют определенные правила сопоставления линейного эрмитового оператора  $L$  физической величине  $L$ , имеющей классический аналог, т. е. являющейся функцией классических переменных —  $x_i$  и  $p_k$  (координат и компонент импульса). Если оставить в стороне некоторые «тонкости», то в простейшем виде эти правила сводятся к следующему.

Классическое выражение для данной физической величины записывают в *канонической* или (другое название) *гамильтоновой форме*, где переменными служат координаты и импульсы. Например, выраженная таким образом полная энергия материальной точки, движущейся в потенциальном поле  $U(x, y, z, t)$ , — *функция Гамильтона* — имеет вид:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t) \quad (22)$$

Для получения из классической функции Гамильтона квантовомеханического оператора полной энергии частицы (*гамильтониана*) нужно канонические переменные заменить на операторы:  $x \rightarrow \hat{x}$ ,  $y \rightarrow \hat{y}$ ,  $z \rightarrow \hat{z}$  и  $p_x \rightarrow \hat{p}_x$  и т. д. Таким образом, для построения нужного оператора  $L$  надо знать прежде всего операторы координат и проекций импульса.

### Операторы координат

Эти операторы самые простые — они представляют собой умножение функции, на которую они

действуют, на эту координату

$$\hat{x}\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z) \text{ и т. д.}$$

или, короче:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z \quad (23)$$

Оператор физической величины, являющейся функцией только от координат, например оператор потенциальной энергии  $\hat{U}(x, y, z)$ , есть также оператор умножения:  $\hat{U} = U(x, y, z)$ .

### Оператор импульса

Декартовым компонентам импульса в квантовой механике отвечают операторы:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (24)$$

Компоненты оператора импульса образуют вектор:

$$\hat{p} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \bar{i} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{j} + \frac{\partial}{\partial z} \bar{k} \right) = -i\hbar \nabla \quad (25)$$

### Оператор энергии

Теперь можно определить явный вид некоторых операторов. Начнем с оператора энергии (гамильтониана). Подставляя в классическую функцию Гамильтона (22) выражения (23) и (24), получаем:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\nabla^2$  — так называемый оператор Лапласа (лапласиан), который, будучи умноженным на  $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)$ , представляет собой оператор кинетической энергии частицы:  $\hat{T}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ .

Гамильтониан играет в квантовой механике особую роль, ибо он практически определяет свойства системы. В дальнейшем мы встретимся с ним не раз.

### Момент импульса

Теперь обратимся к оператору момента импульса электрона. В классической механике момент импульса  $\vec{M}$  определяется как векторное произведение следующего вида:

$$\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{p}]$$

Математическое пояснение. Существуют различные способы перемножения векторов, из которых наиболее распространены следующие два:

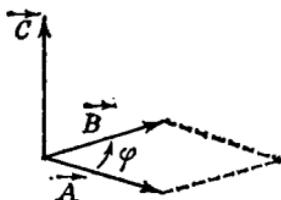
а) Скалярное произведение векторов  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$  определяется так:

$$\vec{A}\vec{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z = |\vec{A}| |\vec{B}| \cos \varphi$$

где  $\varphi$  — угол между перемножаемыми векторами.

Если  $\vec{A}\vec{B} = 0$ , то  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$  называются *ортогональными* друг другу.

б) При перемножении векторов по второму способу получается не скаляр, а вектор  $\vec{C}$ , перпендикулярный плоскости векторов  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$  и имеющий величину  $|\vec{C}| = |\vec{A}| \cdot |\vec{B}| \sin \varphi$ . Направление  $\vec{C}$  таково, что совокупность векторов  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  и  $\vec{C}$  образует правую систему



Площадь параллелограмма равна:

$$|\vec{C}| = |\vec{A}| \cdot |\vec{B}| \sin \varphi$$

Полученное произведение называется *векторным* и обозначается символами  $[\vec{A} \times \vec{B}]$ ,  $[\vec{A}\vec{B}]$  или  $\vec{A} \times \vec{B}$ . Векторное произведение можно записать через компоненты:

$$C_x = A_y B_z - A_z B_y; \quad C_y = A_z B_x - A_x B_z; \quad C_z = A_x B_y - A_y B_x$$

Обратите внимание на циклическую перестановку (чередование) индексов.



Нетрудно убедиться, что векторное произведение обладает свойством антикоммутативности:

$$[\vec{A} \times \vec{B}] = - [\vec{B} \times \vec{A}]$$

В квантовой механике оператор момента импульса определяется следующей формулой

$$\hat{M} = [\hat{r} \times \hat{p}]$$

или, в компонентах:

$$\hat{M}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad \hat{M}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

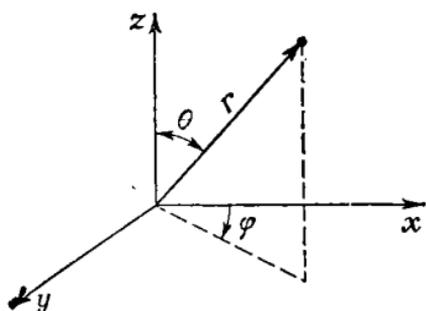


Рис. 9. Так связаны между собой сферические и декартовы координаты ( $dV$  — элемент объема):

$$0 \leq r < \infty: \quad 0 \leq \theta \leq \pi: \quad 0 \leq \varphi < 2\pi:$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi: \quad y = r \sin \theta \sin \varphi:$$

$$z = r \cos \theta: \quad dV = dx dy dz =$$

$$= r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

Часто оператор проекции момента на ось квантования  $z$  удобно выразить не в декартовых, а в так называемых сферических координатах (рис. 9). Тогда он после весьма громоздких преобразований принимает простой вид:

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (27)$$

В то же время вид операторов  $\hat{M}_x$  и  $\hat{M}_y$  в этих координатах, наоборот, усложняется.

Отвечающие оператору  $\hat{M}_z$  собственные функции и собственные значения находят из уравнения

$$\hat{M}_z \Phi(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial \Phi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi} = M_z \Phi(r, \theta, \varphi)$$

решение которого можно записать следующим образом:

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = C(r, \theta) e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi}$$

где  $C(r, \theta)$  — произвольная функция от  $r$  и  $\theta$ .

Для выполнения условий однозначности  $\Phi(r, \theta, \varphi)$  необходимо, чтобы

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \Phi(r, \theta, \varphi + 2\pi)$$

т. е.

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} = e^{i \frac{M_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)}$$

откуда:

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} 2\pi} = 1$$

Это условие удовлетворяется, если  $M_z/\hbar$  — целое [см. пояснение к формуле (8)], т. е.:

$$M_z = m\hbar \quad (28)$$

где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Собственные функции оператора  $\hat{M}_z$ , отвечающие его собственным значениям (28) и условию нормировки

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi = 1$$

имеют вид:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Уравнения, определяющие собственные функции и собственные значения оператора квадрата момента  $\hat{M}^2$ , имеют более сложный вид, поэтому мы ограничимся тем, что приведем только конечный результат:

Собственные значения  $\hat{M}^2 : \bar{M}^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$

Собственные функции  $\hat{M}^2 : Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi}$

Вид сомножителя  $\Theta_{lm}(\theta)$  мы здесь не конкретизируем, ввиду его сложности, заметим только, что функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , называемые *сферическими* или *шаровыми*, удовлетворяют условиям конечности и однозначности при целых положительных значениях  $l \geq \geq |m|$ . Кроме того, сферические функции будут не только собственными функциями оператора  $\hat{M}^2$ , но и  $\hat{M}_z$ , причем имеет место  $(2l+1)$ -кратное вырождение, т. е. каждому значению квадрата момента импульса (каждому  $l$ ) отвечает  $(2l+1)$  различных собственных функций  $\hat{M}_z$ .

Иными словами, при фиксированном значении момента импульса его проекция на произвольную ось квантования  $z$  может принимать  $(2l+1)$  значений, так как в силу условия  $l \geq \geq |m|$ , число  $m$  изменяется в интервале от  $-l$  до  $+l$ .

Хотя мы не стали выписывать общее математическое выражение сферических функций, для лучшего понимания дальнейшего полезно привести формулы нескольких первых  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (все функции нормированы):

$$l=0, \quad m=0: \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l=1, \quad m=0: \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$\begin{aligned}
m = \pm 1: \quad Y_{1, \pm 1} &= \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
l = 2, \quad m = 0: \quad Y_{20} &= -\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
m = \pm 1: \quad Y_{2, \pm 1} &= \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
m = \pm 2: \quad Y_{2, \pm 2} &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}
\end{aligned}$$

На этом мы закончим рассказ о важнейших квантовомеханических операторах и обратимся вновь к общей теории.

### От перестановки сомножителей...

Намеченное выше соответствие между физическими основами квантовой механики и теорией линейных операторов будет неполным, если не рассмотреть вопрос о том, как на языке операторов формируется критерий возможности одновременного измерения двух физических величин.

Чтобы ответить на этот вопрос, следует обратить внимание на одну очень важную особенность операторов. Допустим, мы имеем два оператора  $\hat{A} = \sin$  и  $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ , действующих на функцию  $x^2$ . Нетрудно убедиться в том, что результат действия произведения этих операторов будет зависеть от порядка сомножителей\*, в самом деле:

$$\hat{A}\hat{B}(x^2) = \sin \frac{d}{dx}(x^2) = \sin 2x$$

но 
$$\hat{B}\hat{A}(x^2) = \frac{d}{dx} \sin(x^2) = 2x \cos x^2$$

В то же время произведение операторов  $\hat{B} = \frac{d}{dx}$  и  $\hat{C} = C$  (оператор умножения на постоянную величину), действуя на ту же функцию  $x^2$ , будет давать один и тот же результат независимо от по-

\* Везде предполагается, что операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  определены на одном и том же множестве функций.

рядка операторов-сомножителей:

$$\widehat{B}\widehat{C}(x^2) = \frac{d}{dx}Cx^2 = 2Cx$$

$$\widehat{C}\widehat{B}(x^2) = C\frac{d}{dx}x^2 = 2Cx$$

Поэтому говорят, что операторы могут быть *коммутирующими* или *некоммутирующими*. Два оператора  $\widehat{A}$  и  $\widehat{B}$  называются коммутирующими, если для любой ограниченной функции  $\psi$  выполняется равенство:  $\widehat{A}\widehat{B}\psi = \widehat{B}\widehat{A}\psi$ , т. е.  $\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{B}\widehat{A}$ , и некоммутирующими в случае  $\widehat{A}\widehat{B} \neq \widehat{B}\widehat{A}$ .

Оператор  $[\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}]$  называется *коммутатором* и обозначается символом  $[\widehat{A}, \widehat{B}]$ .

Вернемся теперь к поставленному выше вопросу. Для того, чтобы две величины  $A$  и  $B$  могли иметь определенные значения в некотором состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi_n(x, y, z)$ , эта волновая функция, очевидно, должна быть собственной функцией операторов  $\widehat{A}$  и  $\widehat{B}$ , т. е. должны иметь место два уравнения:

$$\widehat{A}\psi_n = A\psi_n \quad \text{и} \quad \widehat{B}\psi_n = B\psi_n$$

Можно доказать, что это условие будет выполняться только в случае коммутации операторов  $\widehat{A}$  и  $\widehat{B}$ :  $[\widehat{A}, \widehat{B}] \equiv 0$ .

Таким образом, если две квантовомеханические величины имеют *одновременно определенные значения*, то отвечающие им операторы коммутируют, и наоборот, если двум физическим величинам отвечают коммутирующие операторы, то эти величины будут *одновременно иметь определенные значения*. Если же операторы не коммутируют, то соответствующие физические величины либо не могут иметь одновременно определенных значений, либо имеют их только в особых случаях (далее мы приведем пример такого особого случая).

Еще раз подчеркнем: коммутирующие операторы имеют общую систему собственных функций, тогда как *системы* собственных функций некоммутирующих операторов различны (совпадать могут лишь отдельные функции).

Правда, в случае вырождения отнюдь не любая собственная функция одного из коммутирующих операторов обязательно будет собственной функцией другого. Но при этом всегда можно путем составления

линейных комбинаций построить общую систему собственных функций двух коммутирующих операторов (к этому мы еще вернемся).

Теперь для лучшего понимания сказанного приведем несколько примеров.

### Как найти коммутатор!

Нетрудно доказать, что одноименные координата и проекция импульса не могут иметь одновременно определенных значений, так как отвечающие этим величинам квантовомеханические операторы не коммутируют:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] \psi(x) &= (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) \psi(x) = \\ &= -i\hbar \left( x \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} x \right) \psi(x) = i\hbar \psi(x) \\ [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar \neq 0 \end{aligned}$$

Аналогично:

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \neq 0$$

Приведем еще несколько важных примеров коммутационных соотношений:

$$\begin{aligned} [\hat{M}^2, \hat{M}_x] &= [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \\ [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar \hat{M}_z, \quad [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar \hat{M}_x, \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar \hat{M}_y \end{aligned}$$

Таким образом, проекции момента импульса  $\hat{M}_x$ ,  $\hat{M}_y$  и  $\hat{M}_z$  не могут иметь одновременно определенные значения. Исключением является случай, когда момент импульса равен нулю (соответственно, и  $l = 0$ ), так как при этом  $M_x = M_y = M_z = 0$ . Это и есть упомянутый выше «особый случай».

В то же время квадрат момента импульса и одна из его проекций (скажем,  $M_z$ ) могут иметь одновременно определенные значения. Поэтому-то, говоря о понятии момента импульса в квантовой механике, мы рассматривали только собственные функции двух операторов:  $\hat{M}^2$  и  $\hat{M}_z$ .

### Важное неравенство

Итак, мы выяснили условия, при которых возможно одновременное измерение двух физических величин. Теперь обратимся к случаю, когда такое изме-

рение невозможно, так как соответствующие операторы не коммутируют. Выясним, как связаны между собой неопределенности значений одновременно неизмеримых величин  $A$  и  $B$ .

За меру «разброса» величины около среднего значения (обозначено  $\langle \dots \rangle$ ) примем ее *дисперсию*, которая определяется средним квадратом отклонения этой величины от ее среднего значения, т. е.:

$$\langle \Delta A^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Как было показано Вейлем и Шредингером, для физических величин  $A$  и  $B$ , которым отвечают некоммутирующие операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , имеют место следующие соотношения:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = i\hat{C}$$

и

$$\langle \Delta A^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2$$

Последняя формула устанавливает минимально возможное значение произведения неопределенностей величин  $A$  и  $B$ .

Для частного случая ( $\hat{A} = \hat{x}$ ,  $\hat{B} = \hat{p}_x$  и  $\hat{C} = \hbar$ ) получаем:

$$\langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p_x^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \hbar^2$$

Это полностью согласуется с приведенным ранее соотношением неопределенностей Гейзенберга.

### Математические ожидания

Важнейшей формулой квантовой механики является формула, определяющая средние значения или, как еще говорят, *математические ожидания* физических величин.

Если состояние микросистемы описывается волновой функцией  $\psi_n$ , являющейся одной из собственных функций оператора  $L$ , то в этом состоянии физическая величина  $L$  имеет определенное значение  $L_n$ , которое мы и должны получить экспериментально.

Когда же волновая функция  $\psi$  не совпадает ни с одной из собственных функций оператора  $L$ , то в этом состоянии величина  $L$  не имеет определенного

значения. При измерениях, проводимых над системой, может с определенной вероятностью получиться любое собственное значение  $L_n$ .

Допустим, мы имеем большое число совершенно одинаковых экземпляров системы, находящихся в одном и том же состоянии, описываемом функцией  $\psi$  (например, число Авогадро атомов водорода). Производя измерение величины  $L$  в каждой системе, мы получим набор значений этой величины и определим ее среднее значение (математическое ожидание)  $\langle L \rangle$  в состоянии  $\psi$ , которое выражается следующей формулой:

$$\langle L \rangle = \int \psi^* \hat{L} \psi dV \quad (29)$$

Если  $\psi$  — собственная функция оператора  $L$  (т. е.  $\hat{L}\psi = L_m\psi$ ), то  $\langle L \rangle = \int \psi^* \hat{L} \psi dV = L_m \int \psi^* \psi dV = L_m$ , т. е. величина  $L$  имеет вполне определенное значение (дисперсия  $\langle \Delta L^2 \rangle = 0$ ), равное одному из собственных значений оператора  $\hat{L}$ .

Записывая формулу (29), мы полагали, что функция  $\psi$  нормирована на единицу. В противном случае вид (29) несколько усложняется:

$$\langle L \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{L} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad (30)$$

Заметим, что в квантовой механике все средние значения физических величин могут быть заданы точно, но... не все одновременно.

### **Законы сохранения в квантовой механике**

Завершая рассказ о свойствах квантовомеханических операторов, обратимся к вопросу о законах сохранения. В классической механике есть такой термин: *интеграл движения*. Им обозначают физические величины, сохраняющие при движении постоянное значение, определяемое начальными условиями. Есть такие величины и в квантовой механике, их средние значения в любом состоянии не изменяются с течением времени.

Чтобы квантовомеханическая физическая величина  $L$  была интегралом движения и для нее был бы справедлив соответствующий закон сохранения, необходимо, чтобы оператор  $\hat{L}$  удовлетворял двум условиям:

- а) не зависел явно от времени и
- б) коммутировал с гамильтонианом ( $[\hat{H}, \hat{L}] \equiv 0$ ).

Рассмотрим один простой пример. Гамильтониан свободного электрона ( $U(x, y, z) = 0$ ) имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

Очевидно, что

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{H}, \hat{p}_y] = [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0$$

т. е. если свободный электрон в какой-то начальный момент времени находился в состоянии с определенным импульсом, то это значение импульса будет сохраняться во времени.

### Стационарное состояние

Для правильного понимания многих квантовомеханических вопросов необходимо особо остановиться на понятии *стационарного состояния*.

Рассмотрим систему, у которой оператор Гамильтона не зависит явно от времени. В этом случае волновое уравнение Шредингера (14) допускает разделение переменных:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$$

Тогда, учитывая формулы (14) и (26), получаем:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} &= i\hbar \psi(x, y, z) \frac{df(t)}{dt} = \hat{H} \Psi(x, y, z, t) = \\ &= f(t) \hat{H} \psi(x, y, z) = f(t) E \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

Отсюда:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \tag{31}$$

и

$$\hat{H} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \tag{32}$$

Последнее уравнение называется *стационарным уравнением Шредингера*. Его решения  $\psi(x, y, z)$  соответствуют состояниям системы, в которых энергия

имеет определенное значение; такие состояния называются *стационарными*.

Решением уравнения (31) будет экспоненциальная функция:  $f(t) = e^{(-i/\hbar)Et}$ .

Из сказанного следует, что волновая функция стационарного состояния имеет вид:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{(-i/\hbar)Et} \quad (33)$$

Таким образом, стационарным в квантовой механике будет не такое состояние, которое вообще не зависит от времени, но то, которое зависит от него по приведенному выше закону (33).

Важная особенность стационарного состояния состоит в том, что в нем математическое ожидание любой физической величины, оператор которой не зависит явно от времени, постоянно.

В самом деле:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \int \Psi^*(x, y, z, t) \hat{L} \Psi(x, y, z, t) dV = \\ &= \int e^{(i/\hbar)Et} \psi^*(x, y, z) \hat{L} e^{(-i/\hbar)Et} \psi(x, y, z) dV = \\ &= e^{(i/\hbar)Et} e^{-(i/\hbar)Et} \int \psi^*(x, y, z) \hat{L} \psi(x, y, z) dV = \\ &= \int \psi^*(x, y, z) \hat{L} \psi(x, y, z) dV \end{aligned}$$

Нетрудно показать, что распределение электронной плотности в стационарном состоянии также не зависит от времени:

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$$

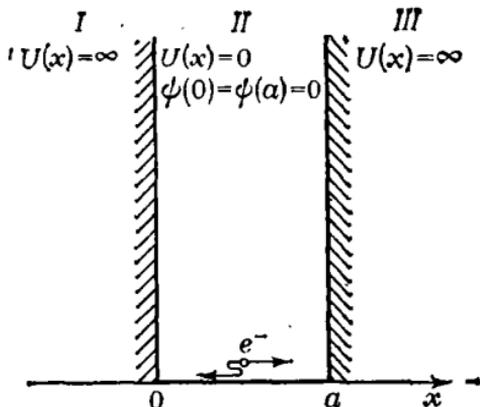
Отсюда, кстати, следует, что всякие утверждения о *самопроизвольном* изменении характера ее распределения в изолированной молекуле, — например, пере-

ход бензола из состояния  в состояние  и обратно, — ошибочны с позиций квантовой механики.

### ЭЛЕКТРОН НА ДНЕ КОЛОДЦА

Посмотрим теперь, как изложенный выше аппарат квантовой механики используется в конкретных задачах. В качестве примера обратимся к одномерному

Рис. 10. Одномерное движение электрона по дну потенциального «колодца».



движению электрона в прямоугольной потенциальной яме ширины  $a$  с бесконечно высокими стенками (рис. 10). Эта простая задача (вполне доступная даже тем читателям, чья математическая подготовка ограничена) вместе с тем очень полезна, так как позволяет проиллюстрировать ряд важных квантовомеханических концепций.

### Откуда возникает квантование энергии!

Итак, в нашем случае электрон движется вдоль оси  $x$  в обоих направлениях (вперед и назад), но по условию задачи он не может находиться вне ямы, где  $U = \infty$ , и потому его волновая функция  $\psi(x) = 0$  при  $x \leq 0$  и  $x \geq a$ . Найдем выражение для функции  $\psi(x)$  и энергии электрона внутри ямы, т. е. между точками 0 и  $a$  (область II на рис. 10). Уравнение Шредингера для этой области, если принять в ней  $U(x) = 0$ , имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (34)$$

с граничными условиями  $\psi(0) = \psi(a) = 0$ .

Вводя обозначение  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ , получаем:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$$

Общее решение такого дифференциального уравнения хорошо известно:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (35)$$

В формуле (35) коэффициенты  $A$  и  $B$  не равны нулю одновременно — в противном случае получается тривиальное решение.

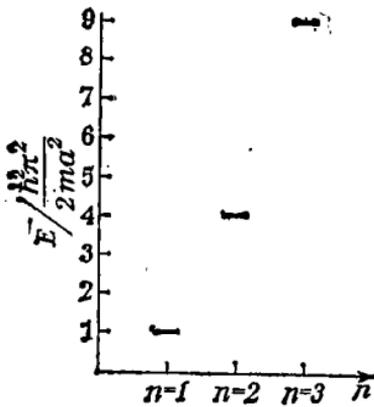
Теперь учтем граничные условия:

а)  $\psi(0) = A \sin k \cdot 0 + B \cos k \cdot 0 = B = 0$

б)  $\psi(a) = A \sin ka = 0$

Таким образом, коэффициент  $B$  оказался равным нулю и поэтому, если нас интересуют только

Рис. 11. Энергетические уровни, получаемые при решении задачи о движении электрона на дне «колодца».



нетривиальные решения, следует положить  $A \neq 0$ . Тогда  $\sin ka = 0$ , откуда  $ka = n\pi$  (где  $n$  — целое) и

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{a^2}$$

или

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \cdot n^2 \quad (36)$$

Из формулы (36) видно, что энергия электрона может принимать только определенные значения, т. е. квантуется. Эти значения — собственные значения уравнения (34) — образуют систему энергетических уровней (рис. 11), нумеруемых квантовым числом  $n$ . Квантование энергии не было заложено в условие задачи, а появилось в процессе ее решения вследствие учета граничных условий, которые, в свою очередь, вытекают из физических ограничений, налагаемых на движение.

### Нахождение волновой функции

Теперь мы можем записать выражение для собственных функций уравнения (34):

$$\psi_n(x) = A \sin \sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} \cdot x$$

или, подставляя сюда (36),

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{\pi nx}{a}$$

Эта функция, как нетрудно убедиться, удовлетворяет всем стандартным условиям. При этом, в силу условия нормировки:

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi nx}{a} = A^2 \frac{a}{2} = 1$$

откуда

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

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n x}{a}$$

На рис. 12 приведены первые три волновые функции и соответствующие им плотности вероятности для электрона, движущегося в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Легко видеть, что вероятность локализации электрона в окрестности некоторой точки внутри ямы может существенно изменяться при переходе от одного состояния к другому. Этот вывод имеет весьма общий характер. Так, например, распределение электронной плотности в основном и возбужденных состояниях молекулы различно.

### Симметрия и вырождение

Рассмотрим теперь движение электрона в двумерной бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме. В этом случае электрон заключен не между двумя стенками, а движется в плоскости прямоугольника со сторонами  $a$  и  $b$  (рис. 13).

Как и в аналогичной классической задаче, движение электрона можно «разложить» на два независимых движения: одно в направлении оси  $x$ , а другое в направлении оси  $y$ . Тогда энергия электрона будет

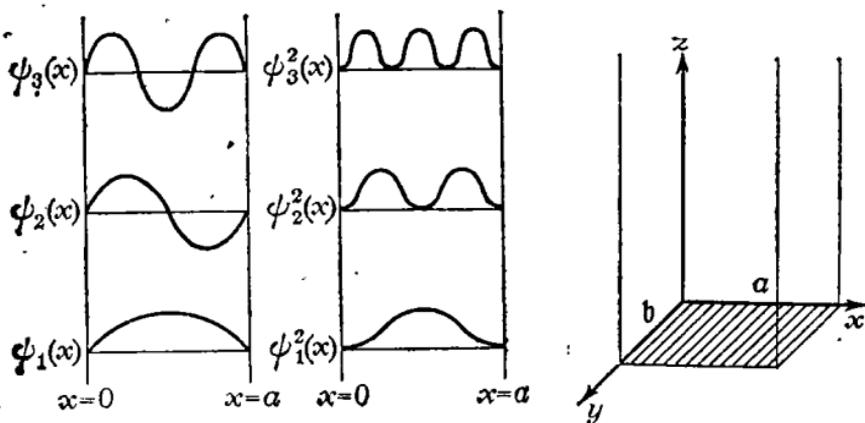


Рис. 12. Графики функции  $\psi(x)$  и  $\psi^2(x)$  для рассмотренной в тексте задачи.

Рис. 13. Площадка размером  $a \times b$ , на которой может быть локализован электрон.

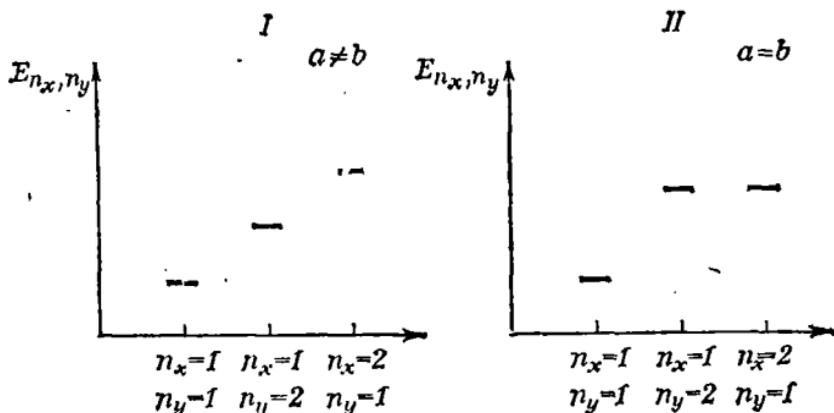


Рис. 14. Взаимосвязь симметрии поля, в котором движется электрон, и структуры вырождения энергетических уровней.

определяться двумя квантовыми числами  $n_x$  и  $n_y$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n_x^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} n_y^2$$

где  $n_x = 1, 2, \dots$ ;  $n_y = 1, 2, \dots$

а соответствующая волновая функция примет вид произведения, в котором каждый сомножитель зависит только от одной независимой переменной:

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \psi_{n_x}(x) \cdot \psi_{n_y}(y)$$

Рассмотрим два состояния системы:  $n_x = 1, n_y = 2$  и  $n_x = 2, n_y = 1$ .

Если  $a \neq b$ , то каждому состоянию отвечает свое значение энергии:

Состояние	Энергия
$n_x = 1, n_y = 2$	$E_{12} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{1^2}{a^2} + \frac{2^2}{b^2} \right)$
$n_x = 2, n_y = 1$	$E_{21} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{2^2}{a^2} + \frac{1^2}{b^2} \right)$

Таким образом,  $E_{12} \neq E_{21}$ , и, следовательно, вырождение отсутствует (рис. 14, I).

Когда же  $a = b$ , то в обоих состояниях энергия системы одинакова

$$E_{12} = E_{21} = 5 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (37)$$

или, в общем случае:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

Таким образом, всем комбинациям чисел  $n_x$  и  $n_y$ , дающим одно и то же значение суммы  $(n_x^2 + n_y^2)$  будет отвечать одно и то же значение энергии, т. е. будет иметь место вырождение (рис. 14, II).

Итак, увеличение симметрии системы (в данном случае, переход от прямоугольника, ограничивающего область движения электрона, к квадрату) приводит к вырождению по энергии некоторых состояний [см. (37)]. Связь между симметрией системы и структурой вырождения энергетических уровней является одной из глубоких идей квантовой механики. \*

## ЭЛЕКТРОННОЕ ВЕРЕТЕНО

### Четвертая координата

Уравнение Шредингера описывает состояния электрона, движущегося в трехмерном пространстве. При этом требования теории относительности никак не учитываются. Если же их учесть, то уравнение Шредингера следует заменить другим, релятивистским уравнением Дирака, из которого непосредственно вытекает существование у электрона собственного момента импульса, а следовательно, и собственного магнитного момента. Собственный момент электрона ( $S$ ) называют также *спиновым* (от английского глагола to spin — прясть, плести, крутить(ся), вертеть(ся)) или просто *спином*.

Спин — это внутренняя степень свободы электрона, имеющая сугубо квантовый характер. При переходе к классической механике спин обращается в нуль, и в этом смысле он не имеет классического аналога.

Правда, иногда с целью наглядной иллюстрации этого понятия электрон уподобляют вращающемуся вокруг своей оси заряженному шарик. Но надо признать, что это крайне грубая аналогия, ибо, как мы видели, электрон даже отдаленно не напоминает шарик. Поэтому в дальнейшем мы этой аналогией пользоваться не будем.

Хотя понятие о спине строго следует из релятивистской квантовой теории, его можно ввести и в нерелятивистское рассмотрение как величину, необхо-

---

\* Подробнее см. И. С. Дмитриев. Симметрия в мире молекул. Л.: Химия, 1976.

димую для правильного описания ряда опытных фактов (тонкой структуры атомных спектров, аномально-го эффекта Зеемана и т. д.). Такую теорию частиц со спином называют *феноменологической* или *полуэмпирической*. Познакомимся с некоторыми положениями этой теории.

### Момент орбитальный и момент собственный

Математические выражения для квадрата спинового момента импульса электрона ( $S^2$ ) и его проекции на ось квантования  $z$  ( $S_z$ ) полностью аналогичны выражениям для квадрата орбитального момента  $M^2$  и его проекции  $M_z$ :

$$\begin{aligned} \bar{M}^2 &= l(l+1)\hbar^2 & \bar{S}^2 &= s(s+1)\hbar^2 \\ (l=0, 1, 2, \dots) & & (s=+\frac{1}{2}) & \\ M_z &= m\hbar & S_z &= m_s\hbar \\ (m=0, \pm 1, \dots, \pm l) & & (m_s=\pm\frac{1}{2}) & \end{aligned} \quad (38)$$

Однако квантовое число спинового момента ( $s$ ) в отличие от  $l$  может принимать лишь одно значение  $s = \frac{1}{2}$  и тогда:

$$s = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (39)$$

Итак, спиновый момент электрона или, короче, его спин равен  $(\sqrt{3}/2)\hbar$ . Иногда об электро-не говорят как о частице с полуцелым спином, имея в виду значения квантового числа  $s$ , а не величину собственного момента электрона  $S$ .

Особо следует сказать о часто встречающихся формулировках: «спин электрона может быть

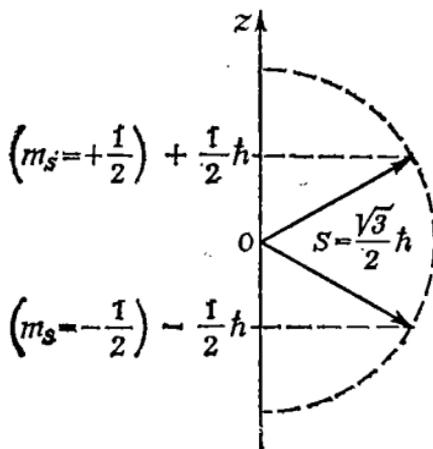


Рис. 15. Две возможные проекции спинового момента электрона на ось квантования  $z$ .

равен  $+\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ » или «электрон со спином вверх и вниз». В обоих случаях речь идет не о спине электрона — момент не может быть отрицательным [см. формулы (38) и (39)], а о значениях квантового числа  $m_s$ , характеризующего проекцию спинового момента электрона на ось квантования (рис. 15).

### Алгебра спинов

Так как понятие о спине не имеет классического аналога, то получить выражение для оператора спинового момента импульса электрона так, как это мы делали раньше, т. е. исходя из канонической классической формулы для данной физической величины, невозможно. Однако было установлено, что коммутационные соотношения для операторов квадрата собственного момента импульса электрона  $\hat{S}^2$  и его проекций  $S_x$ ,  $S_y$  и  $S_z$  аналогичны приведенным выше соотношениям для операторов  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_x$ ,  $\hat{M}_y$  и  $\hat{M}_z$ , т. е.:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z; \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x; \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \\ [\hat{S}^2, \hat{S}_x] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0\end{aligned}$$

Коммутирующим операторам  $\hat{S}^2$  и  $S_z$  отвечают только две собственные функции (соответственно двум возможным значениям проекции спинового момента). Эти функции обозначаются символами  $\alpha$  и  $\beta$  и удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha &= m_s\hbar\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \hat{S}_z\beta &= m_s\hbar\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \\ \hat{S}^2\alpha &= s(s+1)\hbar^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \\ \hat{S}^2\beta &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta\end{aligned}$$

При этом спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$  ортогональны и нормированы на единицу.

## Магнитные моменты

С механическим моментом электрона (как орбитальным, так и спиновым) связаны соответствующие магнитные моменты. Если воспользоваться классической моделью, то величина орбитального магнитного момента  $\mu_{\text{орб}}$ , отвечающего движению электрона со скоростью  $v$  по круговой орбите радиуса  $r$ , равна

$$\mu_{\text{орб}} = - \frac{e}{2mc} M = - \gamma M$$

где  $\gamma = \frac{e}{2mc}$  — гиромагнитное отношение, т. е. отношение величины магнитного момента к механическому.

Поскольку  $M = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ , то

$$\mu_{\text{орб}} = - \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2mc}$$

Величина  $\frac{e\hbar}{2mc} \equiv \beta_M = 9,2731 \cdot 10^{-21}$  эрг/Гс представляет собой атомную единицу магнитного момента, называемую *магнетоном Бора*.

По аналогии с орбитальным моментом вводится спиновый магнитный момент электрона  $\mu_{\text{сп}}$ :

$$\mu_{\text{сп}} = \gamma_{\text{сп}} S$$

При этом  $\gamma_{\text{сп}} = \frac{e}{mc}$ , что в два раза больше гиромагнитного отношения для  $\mu_{\text{орб}}$ .

Учитывая, что  $S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$  (где  $s = \frac{1}{2}$ ), получаем:

$$\mu_{\text{сп}} = \frac{e\hbar}{mc} \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = \sqrt{3} \beta_M$$

Взаимодействие магнитных полей, создаваемых орбитальным и спиновым моментами электрона, называется *спин-орбитальным взаимодействием*. Его строгое рассмотрение возможно только в рамках релятивистской квантовой теории.

## КОГДА ЭЛЕКТРОНОВ МНОГО...

До сих пор речь шла в основном о квантовомеханическом описании состояний одной частицы (точнее, одного электрона). Если же электронов в системе

много (в данном случае «много» означает два и больше), то в поведении такой системы появляются свои особенности, которые нельзя вывести из других, сформулированных ранее положений квантовой механики, и потому эти особенности следует рассматривать как новые и самостоятельные квантовомеханические постулаты. В чем же их суть?

### Теоретик считает мух

Рассмотрим для начала систему, состоящую из двух электронов. Допустим, что в некоторый момент времени  $t_0$  координаты этих электронов заданы точно и мы можем сказать, что, скажем, в окрестности точки  $(x_1, y_1, z_1)$  находится первый электрон, а в окрестности точки  $(x_2, y_2, z_2)$  — второй. В то же время, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, мы ничего не можем сказать об импульсах того и другого электрона в момент  $t_0$ . Последнее означает, что электроны могут двигаться с любыми скоростями и в любых направлениях. Но тогда, по прошествии некоторого времени мы сможем найти их в любом месте пространства, т. е. области локализации электронов перекрываются. На рис. 16 условно показано «расплывание» волновой функции электронов. Заштрихованная область отвечает большей вероятности нахождения в ней любого из электронов. Естественно, обнаружив электрон в этой области, мы никаким способом не сможем установить, какой же это электрон — «1» или «2». Таким образом, в квантовой механике нельзя указать, в каком месте пространства в данный момент времени находится каждый из электронов  $N$ -электронной системы. Одинаковость микрочастиц в квантовой механике имеет, как мы видим, гораздо более глубокую природу, чем одинаковость классических частиц. В классической механике всегда можно (по крайней мере в принципе!) определить индивидуальную траекторию каждого из множества одинаковых объектов (например, бильярдных шаров), для чего достаточно либо как-то эти объекты пометить, либо внимательно следить за движением каждого из них. Достаточно наглядным примером может служить наблюдение за полетом нескольких мух. Стоит немного отвлечься, «потерять» траектории их движения, и

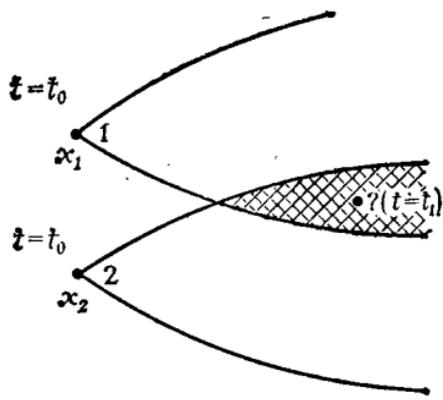


Рис. 16. Иллюстрация невозможности различить одинаковые микрочастицы по состоянию их движения.

сказать, где какая муха уже нельзя. В квантовой механике траектория «потеряна» с самого начала, ибо мы в принципе не можем пользоваться этим понятием при описании движения микрочастиц

(о чем уже шла речь выше), и потому в квантовой механике одинаковые частицы оказываются тождественными и принципиально неразличимыми.

Сказанное позволяет сформулировать следующий постулат, называемый принципом тождественности микрочастиц.

В системе, состоящей из  $N$  тождественных частиц, осуществляются лишь такие состояния, которые не меняются при перестановке любых двух таких частиц. При этом под перестановкой понимают «обмен» как пространственными координатами, так и спиновыми переменными  $i$ -й и  $j$ -й частиц, т. е.  $(\vec{r}_i, \sigma_i) \rightleftharpoons (\vec{r}_j, \sigma_j)$ .

Здесь спиновая переменная  $\sigma$  принимает два значения, соответствующие двум возможным проекциям спинового момента электрона на ось  $z$ .

Одним из первых, кто указал на важность понятия тождественных частиц для квантовой механики, был В. Гейзенберг, который уже в начале 1926 г. писал: «Характерная черта атомных систем состоит в том, что они включают в себя части — электроны, — которые одинаковы и подвержены действию одинаковых сил».

### Оператор перестановки

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению особенностей многоэлектронных систем, остановимся на физическом смысле многоэлектронной волновой функции, описывающей такие системы.  $N$ -Электронная волновая функция зависит от  $4N$  переменных, так как каждый электрон характеризуется тремя пространственными координатами  $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$  и одной спиновой  $(\sigma)$ :

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) \quad (40)$$

Квадрат модуля этой функции определяет вероятность одновременной локализации электронов с определенными значениями проекции спина в окрестностях определенных точек пространства.

Из принципа тождественности следует, что гамильтониан  $N$ -частичной системы не изменяется при перестановке частиц, понимаемой в указанном выше смысле. Эту перестановку можно описать математически посредством специального оператора  $\hat{P}_{ik}$ , определив его следующим равенством:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik} \Psi (\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}_i, \sigma_i; \dots; \bar{r}_k, \sigma_k; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N) = \\ = \Psi (\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}_k, \sigma_k; \dots; \bar{r}_i, \sigma_i; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N) \end{aligned} \quad (41)$$

Как видим, действие оператора перестановки  $\hat{P}_{ik}$  сводится к замене  $(\bar{r}_i, \sigma_i) \rightleftharpoons (\bar{r}_k, \sigma_k)$ . В простейшем случае двухчастичной системы равенство (41) принимает вид:

$$\hat{P}_{12} \Psi (\bar{r}_1, \sigma_1; \bar{r}_2, \sigma_2) = \Psi (\bar{r}_2, \sigma_2; \bar{r}_1, \sigma_1)$$

Обычно для краткости совокупность пространственных и спиновых координат  $i$ -й частицы обозначают одной буквой, например  $x_i \equiv (\bar{r}_i; \sigma_i)$ , а иногда используют и более компактную запись, указывая лишь условный номер частицы:  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ . В дальнейшем мы будем пользоваться обоими вариантами.

### Принцип антисимметрии

В силу инвариантности гамильтониана  $N$ -электронной системы относительно перестановки электронов должно выполняться следующее соотношение

$$\hat{P}_{ik} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}_{ik}$$

т. е. операторы  $\hat{P}_{ik}$  и  $\hat{H}$  — коммутируют друг с другом.

Это, в свою очередь, означает, что для них существуют общие собственные функции  $\Psi$ :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (42a)$$

$$\hat{P}_{ik} \Psi = \lambda \Psi \quad (42b)$$

где  $\lambda$  — собственное значение оператора перестановки.

Теперь найдем  $\lambda$ . Ясно, что двукратное действие оператора  $\hat{P}_{ik}$  на волновую функцию  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ ,

ничего не изменяет, так как в итоге электроны  $i$  и  $k$  «возвращаются на свои места»:

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ik}^2 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) = \\ & = \hat{P}_{ik} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N) = \\ & = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) \end{aligned} \quad (43)$$

С другой стороны, если учесть (42б), этот же результат можно записать иначе:

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ik}^2 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) = \\ & = \lambda^2 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) \end{aligned} \quad (44)$$

Сравнивая (43) и (44), получаем:  $\lambda^2 = 1$ , откуда:

$$\lambda_1 = 1 \quad \text{и} \quad \lambda_2 = -1$$

Какое из полученных значений  $\lambda$  следует выбрать?

В нерелятивистской квантовой теории постулируется (а в более общей теории доказывается), что система частиц с полуцелыми спинами, — т. е. система фермионов, к числу которых относятся электроны, — описывается волновой функцией, меняющей знак при перестановке координат и спиновых переменных любой пары электронов, например  $x_i$  и  $x_k$ :

$$\begin{aligned} & \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) = \\ & = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N) \end{aligned} \quad (45)$$

Этот принцип называется *принципом антисимметрии* или *принципом Паули*.

### ЧТО ТАКОЕ ОРБИТАЛИ

Обратимся вновь к волновой функции  $N$ -электронной системы (40). Эта функция, как следует из сказанного выше, описывает состояние всей такой системы в целом. В связи с этим возникает вопрос: можно ли каждому отдельному электрону такой системы приписать свою волновую функцию?

### Один из многих

Строго говоря, ответ должен быть отрицательным, и вот почему. В квантовой механике состояния далеко не каждого микрообъекта можно описать с помощью волновой функции. Если, например, два элек-

трона находятся на значительном расстоянии друг от друга и потому практически могут рассматриваться как невзаимодействующие, то тогда каждый из них можно соотнести со своей волновой функцией. При наличии же взаимодействия между частицами волновой функцией описывается лишь система в целом, но не каждая из составляющих ее частиц. Иными словами, понятие состояния отдельной частицы в последнем случае теряет смысл.

Так обстоит дело при строгом подходе. Но практически, точно решить уравнение Шредингера для систем с двумя и более электронами до сих пор не удалось. Поэтому для описания атомных и молекулярных многоэлектронных систем приходится обращаться к тем или иным приближениям, из которых наиболее распространенным является *одноэлектронное* или (другое название) — *орбитальное*. В его основе лежит представление о существовании индивидуальных состояний каждого электрона, которые представляют собой стационарные состояния движения электрона в некотором эффективном поле, создаваемом ядром (или ядрами) и всеми остальными электронами. Эти стационарные состояния описываются соответствующими одноэлектронными функциями. Иными словами, в рамках такого приближения каждый электрон многоэлектронной системы полагается как бы независимым. Одноэлектронная функция называется *орбиталью*, если она зависит только от пространственных координат, или *спин-орбиталью*, если наряду с тремя пространственными включает также спиновую переменную.

### Детерминант Слэтера

Теперь рассмотрим такой вопрос: каким образом многоэлектронная волновая функция выражается через одноэлектронные (т. е. через спин-орбитали)?

Обратимся для примера к двухэлектронной системе. Учитывая вероятностную трактовку волновой функции, а также принимая одноэлектронное приближение и вспоминая, что вероятность одновременного наступления двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них, можно, казалось бы, представить двухэлектронную функцию как

произведение спин-орбиталей

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \quad (46)$$

В этом случае первый электрон находится в состоянии  $\psi_1$ , а второй — в состоянии  $\psi_2$ . Однако, в силу принципа тождественности, мы можем записать и другое равенство:

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_2) \psi_2(x_1) \quad (47)$$

Оно отвечает ситуации, когда первый электрон находится в состоянии  $\psi_2$ , а второй —  $\psi_1$ .

Кроме того, ни (46), ни (47) не удовлетворяют принципу антисимметрии (точнее, они не обладают вообще никакой симметрией относительно перестановки электронов). Этот недостаток можно устранить, если составить такую линейную комбинацию из функций-произведений (46) и (47):

$$\Psi(x_1, x_2) = A [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \psi_2(x_1)] \quad (48)$$

Убедимся в антисимметричности этого выражения:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2) &= A [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \psi_2(x_1)] = \\ &= -A [\psi_1(x_2) \psi_2(x_1) - \psi_1(x_1) \psi_2(x_2)] = -\Psi(x_2, x_1) \end{aligned}$$

Антисимметричную двухэлектронную функцию (48), составленную из спин-орбиталей  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , можно также представить в виде детерминанта\*:

$$\Psi(x_1, x_2) = A \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix}$$

где нормирующий множитель  $A$  равен  $1/\sqrt{2}$ .

В более общем случае  $N$ -электронной системы ее волновая функция выражается через ортогональные и нормированные спин-орбитали следующим образом:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (49)$$

Этот детерминант называется *детерминантом Слэтера* и сокращенно записывается так:  $\det |\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)|$ .

\* О детерминантах см. И. С. Дмитриев. Молекулы без химических связей. Л.: Химия, 1980, с. 11.

Такой способ построения многоэлектронной волновой функции системы из спин-орбиталей обеспечивает выполнение принципа антисимметрии, так как при перестановке двух столбцов (что соответствует перестановке двух электронов) детерминант, как известно, меняет знак. Из (49) также следует, что если среди номеров состояний окажутся два одинаковых (что соответствует равенству двух строк), весь детерминант тождественно обратится в нуль.

Таким образом, в одном и том же состоянии (т. е. на одной и той же спин-орбитали) не может находиться более одного электрона. Последнее утверждение составляет содержание принципа Паули, сформулированного в рамках одноэлектронного приближения.

Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, имеющим гораздо меньшую по сравнению с электростатическими эффектами величину, то каждую спин-орбиталь можно представить в виде произведения пространственной и спиновой частей:

$$\psi(x) = \varphi(\bar{r}) \begin{cases} \alpha \\ \text{или} \\ \beta \end{cases}$$

Два электрона системы, заселяющие орбитали и отличающиеся только спиновыми характеристиками, называются *спаренными*,\* а  $N$ -электронная система, состоящая только из спаренных электронов, называется *системой с замкнутыми оболочками*. В такой системе число электронов четное, и детерминант Слэтера в этом случае принимает вид:

$$\Psi(\bar{r}_1, \sigma_1, \dots; \bar{r}_N, \sigma_N) = (1/\sqrt{(2k)!}) \times$$

$$\times \det \begin{vmatrix} \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) & \varphi_1(\bar{r}_2) \alpha(2) & \dots & \varphi_1(\bar{r}_{2k}) \alpha(2k) \\ \varphi_1(\bar{r}_1) \beta(1) & \varphi_1(\bar{r}_2) \beta(2) & \dots & \varphi_1(\bar{r}_{2k}) \beta(2k) \\ \varphi_2(\bar{r}_1) \alpha(1) & \varphi_2(\bar{r}_2) \alpha(2) & \dots & \varphi_2(\bar{r}_{2k}) \alpha(2k) \\ \varphi_2(\bar{r}_1) \beta(1) & \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) & \dots & \varphi_2(\bar{r}_{2k}) \beta(2k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_k(\bar{r}_1) \beta(1) & \varphi_k(\bar{r}_2) \beta(2) & \dots & \varphi_k(\bar{r}_{2k}) \beta(2k) \end{vmatrix} \quad (50)$$

Отсюда, в частности, следует, что на одной орбитали не может находиться более двух электронов,

\* Еще раз подчеркнем, что в силу тождественности электронов, нельзя сказать, какой из них имеет «спин вверх», а какой — «спин вниз».

причем спины этих электронов должны быть антипараллельными (это наиболее распространенная формулировка принципа Паули).

В зависимости от того, идет речь об атомной или о молекулярной системе, говорят об *атомных* или о *молекулярных орбиталях* или *спин-орбиталях* (обозначают их — АО и МО или АСО и МСО).

### Если задачу нельзя решить точно...

Выше был затронут вопрос о приближенных методах, используемых в квантовой химии. Здесь мы остановимся на одном из них — так называемом *вариационном методе*.

Рассмотрим уравнение Шредингера для некоторой микросистемы, энергетический спектр которой дискретен:

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k$$

причем 
$$\int \Psi_k^* \Psi_l d\tau = \delta_{kl} = \begin{cases} 0, & k \neq l \\ 1, & k = l \end{cases}$$

Собственные функции гамильтониана  $\hat{H}$  образуют полную ортонормированную систему.

Возьмем далее вместо функции  $\Psi_k$ , являющейся точным решением уравнения Шредингера, некую произвольную (или, как ее еще называют, пробную) функцию  $\Phi$ . Впрочем,  $\Phi$  не вполне произвольна, предполагается, что она зависит от тех же переменных и удовлетворяет тем же условиям, что и функции  $\Psi_k$  (в частности,  $\Phi$  полагается нормированной на 1). Тогда пробную функцию  $\Phi$  можно разложить в ряд по собственным функциям гамильтониана  $\hat{H}$ :

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Psi_n$$

При этом, в силу нормированности  $\Phi$ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1$$

(Доказательство этого равенства мы предоставляем читателю).

Среднее значение энергии системы, вычисленное с функцией  $\Phi$  имеет вид:

$$\langle E \rangle = \int \Phi \hat{H} \Phi \, d\tau = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_n$$

Заметим, что значение интеграла  $\langle E \rangle$  зависит от вида функции  $\Phi$  иными словами,  $\langle E \rangle$  есть «функция от функции», т. е. *функционал*, который обозначают символом  $\mathcal{E}[\Phi]$ .

Если теперь заменить в правой части выражения для  $\langle E \rangle$  все значения  $E_n$  на наименьшее  $E_0$  (энергия основного состояния), то получится неравенство:

$$\langle E \rangle = \mathcal{E}[\Phi] \geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 \text{ или } \mathcal{E}[\Phi] \geq E_0$$

Таким образом, среднее значение энергии, вычисленное с произвольной функцией  $\Phi$  является оценкой сверху для точной энергии основного состояния системы. При  $\Phi = \psi_0$   $\mathcal{E}[\psi_0] = E_0$ .

Ясно, что среди пробных функций  $\Phi$  наилучшим приближением к  $\psi_0$  будет такая, которая отвечает абсолютному минимуму функционала энергии  $\mathcal{E}[\Phi]$ . Не останавливаясь на возникающих здесь математических проблемах, перейдем к рассмотрению конкретного примера.

Допустим, что пробная функция  $\Phi$  содержит некоторые числовые параметры. Тогда задача состоит в том, чтобы найти те их значения, которые обеспечат минимум  $\mathcal{E}[\Phi]$ . Например, в качестве пробной функции основного (1s) состояния атома водорода можно выбрать функцию вида  $\Phi_0 = Ae^{-\zeta r}$

где  $A^2 = \zeta^3/\pi$  — нормировочный множитель,  $\zeta$  — варьируемый параметр.

Пробная функция для удобства записана в так называемых атомных единицах:

атомная единица длины (1 Бор) =  $\hbar^2/me^2 = 5,2917$  нм

атомная единица энергии (1 Хартри) =  $me^4/\hbar^2 = 27,2107$  эВ =  $26,255 \cdot 10^2$  кДж/моль.

В такой записи формулы приобретают более простую форму. Так, например, гамильтониан атома водорода в атомных единицах ( $e = 1$ ,  $m = 1$ ,  $\hbar = 1$ ) имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

Более строго вид уравнения Шредингера для атома водорода в атомных единицах получается так. Сначала запишем это уравнение в «обычных» единицах:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

Так как  $x = a_0 x'$ ;  $y = a_0 y'$  и  $z = a_0 z'$ , где  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  — координаты, выраженные в атомных единицах длины ( $a_0 = \hbar^2/mc^2$ ), то

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{a_0} \frac{\partial}{\partial x'} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2}{\partial x'^2}$$

и аналогично для других координат.

Отсюда:

$$\nabla^2 = \frac{1}{a_0^2} \nabla'^2 \quad \text{и} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = a_0 r'$$

Тогда, учитывая, что  $E = \frac{me^4}{\hbar^2} E'$ , можно записать:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_0^2} \nabla'^2 \psi' - \frac{e^2}{a_0 r'} \psi' = \frac{me^4}{\hbar^2} E' \psi'$$

или, подставив значение  $a_0 = \hbar^2/mc^2$ :

$$-\frac{1}{2} \nabla'^2 \psi' - \frac{1}{r'} \psi' = E' \psi'$$

В дальнейшем будут использованы как обычные, так и атомные единицы (разумеется, без штрихов).

Функционал энергии с пробной функцией  $\Phi_0$  можно вычислить по формуле\*:

$$\langle E_0 \rangle = \mathcal{E}[\Phi_0] = A^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\zeta r} r \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] e^{-\zeta r} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi = \frac{1}{2} \zeta (\zeta - 2)$$

\* Мы опускаем математические выкладки с целью экономии места. Если читатель пожелает проделать все вычисления самостоятельно (что было бы очень полезно), то ему следует учесть, что оператор Лапласа в сферических координатах имеет вид:  $\nabla_{\text{сф}}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2$ , где  $\nabla_{\theta, \varphi}^2$  — угловая часть лапласиана, которую мы не выписываем в явном виде, так как  $\nabla_{\theta, \varphi}^2 e^{-\zeta r} = 0$  (функция  $\Phi_0$  не зависит от углов).

Собственно  $\langle E_0 \rangle$  уже не функционал, а просто функция от  $\zeta$ , минимум которой находится элементарно:

$$d \langle E_0 \rangle / d\zeta = \zeta - 1 = 0$$

откуда  $\zeta = 1$ .

Таким образом, оптимальной для основного состояния атома водорода среди пробных функций вида  $e^{-\zeta r}$  (их называют функциями Слэтера) является функция  $\Phi_0^{\text{opt}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \equiv \psi_{1s}$  и

$$\langle E_0^{\text{min}} \rangle = \frac{1}{2} \zeta (\zeta - 1) \Big|_{\zeta=1} = -0,5 \text{ ат. ед.} = E_0$$

Так как мы правильно угадали вид  $1s$ -АО водорода, то результаты, полученные вариационным методом, совпали с точными величинами. Если бы мы взяли функцию иного вида, скажем, гауссову:

$\Phi_0 \sim e^{-\zeta r^2}$ , то получили бы  $\langle E_0 \rangle = \frac{3\zeta}{2} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\zeta}$  и оптимальное значение  $\zeta = 8/9\pi$ , откуда  $\langle E_0^{\text{min}} \rangle = -4/3\pi = -0,42 \text{ ат. ед.} > E_0 = -0,5 \text{ ат. ед.}$

Отсюда видно, что эффективность вариационного метода зависит от выбора пробных функций. Часто используют иную модификацию этого метода, когда искомую функцию представляют в виде линейной комбинации некоторого (конечного!) числа линейно-независимых функций  $\{\chi_i\}$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), не обязательно ортонормированных:

$$\Phi = \sum_{n=1}^N c_n \chi_n$$

Тогда задача сводится к нахождению набора коэффициентов, обеспечивающих минимум функционала энергии:

$$\langle E \rangle \equiv \mathcal{E}(c_1, c_2, \dots, c_N) = \frac{\sum_n \sum_k c_n^* H_{nk} c_k}{\sum_n \sum_k c_n^* S_{nk} c_k}$$

где  $H_{nk} = \int \chi_n^* \hat{H} \chi_k d\tau \equiv \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_k \rangle$  — матричные элементы гамильтониана  $\hat{H}$  и  $S_{nk} = \int \chi_n^* \chi_k d\tau \equiv \langle \chi_n | \chi_k \rangle$  — интеграл перекрывания.

Условия минимума  $\mathcal{E}(c_1, c_2, \dots, c_N)$  имеют тогда вид:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_n^*} = 0; \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k} = 0$$

После дифференцирования  $\mathcal{E}$  по неизвестным коэффициентам получаются две системы линейных уравнений:

$$\sum_k (H_{nk} - \mathcal{E}S_{nk}) c_k = 0 \quad (I)$$

и

$$\sum_k c_k^* (H_{kn} - \mathcal{E}S_{kn}) = 0 \quad (II)$$

Так как вторая система получается из первой комплексным сопряжением, то достаточно рассмотреть лишь одну, скажем, первую систему. Она имеет нетривиальное (т. е. не нулевое для всех  $c_k$ ) решение при условии, что детерминант, составленный из множителей при неизвестных (а неизвестными здесь служат коэффициенты  $c_k$ ), равен нулю:

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - \mathcal{E}S_{11} & H_{12} - \mathcal{E}S_{12} & \dots & H_{1N} - \mathcal{E}S_{1N} \\ H_{21} - \mathcal{E}S_{21} & H_{22} - \mathcal{E}S_{22} & \dots & H_{2N} - \mathcal{E}S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - \mathcal{E}S_{N1} & H_{N2} - \mathcal{E}S_{N2} & \dots & H_{NN} - \mathcal{E}S_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

или, в сокращенной записи:

$$\det | H_{nk} - \mathcal{E}S_{nk} | = 0$$

Это уравнение, называемое *вековым* или *секулярным*, является алгебраическим уравнением  $N$ -го порядка относительно  $\mathcal{E}$  и потому имеет  $N$  корней, причем некоторые из них могут быть равны друг другу:

$$\mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \dots \leq \mathcal{E}_N$$

Получаемое таким образом значение  $\mathcal{E}_n$  дает оценку сверху для точной энергии  $n$ -го состояния системы ( $E_n$ ):

$$E_1 \leq \mathcal{E}_1; \quad E_2 \leq \mathcal{E}_2 \text{ и т. д.}$$

После нахождения значений  $\mathcal{E}_n$ , т. е. после решения секулярного уравнения, можно определить набор

коэффициентов  $\{c_n\}$  по уравнению (1), а следовательно, и волновую функцию  $\Phi$ . \*

Для лучшего понимания сказанного рассмотрим несложную задачу. Допустим, электрон движется в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины  $a$  и с бесконечно высокими стенками. Выше мы уже рассматривали точное решение этой задачи, теперь определим энергию электрона, используя описанный приближенный метод, а в качестве базисных функций  $\{\chi_n\}$  выберем полиномы  $x^n(a-x)^n$  ( $n = 1, 2$ ). Тогда  $\Phi = c_1x(a-x) + c_2x^2(a-x)^2$ , где  $a$ , напомним, — ширина ямы, а  $c_1$  и  $c_2$  — вариационные параметры. Для упрощения вычислений положим  $a = 1$ .

Составим секулярное уравнение:

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - \mathcal{E}S_{11} & H_{12} - \mathcal{E}S_{12} \\ H_{21} - \mathcal{E}S_{21} & H_{22} - \mathcal{E}S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

где  $H_{11} = \int_0^1 x(1-x) \hat{H} x(1-x) dx =$

$$= \int_0^1 x(1-x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] x(1-x) dx = \frac{\hbar^2}{6m}.$$

Аналогично для остальных матричных элементов гамильтониана и интегралов перекрывания получаем:

$$H_{12} = H_{21} = \frac{\hbar^2}{30m}; \quad H_{22} = \frac{\hbar^2}{105m}$$

$$S_{11} = \frac{1}{30}; \quad S_{12} = S_{21} = \frac{1}{140}; \quad S_{22} = \frac{1}{630}$$

$$\det \begin{vmatrix} \frac{1}{6} - \frac{\mathcal{E}m}{30\hbar^2} & \frac{1}{30} - \frac{\mathcal{E}m}{140\hbar^2} \\ \frac{1}{30} - \frac{\mathcal{E}m}{140\hbar^2} & \frac{1}{105} - \frac{\mathcal{E}m}{630\hbar^2} \end{vmatrix} = 0$$

Отсюда:  $\mathcal{E}_1 = 4,935\hbar^2/m$  и  $\mathcal{E}_2 = 51,065\hbar^2/m$ .

Точные значения:  $E_1 = 4,935\hbar^2/m$  и  $E_2 = 51,739\hbar^2/m$ .

Таким образом, для основного состояния результат оказался более чем удовлетворительным. (Подумайте о причине такого совпадения).

\* Более подробно вариационный метод изложен в книге: Л. Цюлике. Квантовая химия. Т. I. Основы и общие методы. М.: Мир, 1976, с. 156—167.

## Как найти электронную плотность?

Выше уже отмечалось (см. текст на стр. 63), что выражение

$$\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1, dx_2, \dots, dx_N$$

интерпретируется как вероятность одновременного нахождения первого электрона в элементе  $dx_1$  координатно-спинового пространства, второго — в элементе  $dx_2$  и т. д. Таким образом, квадрат модуля  $N$ -электронной волновой функции дает многомерное распределение плотности вероятности в конфигурационном пространстве, а не простую и ясную картину электронного распределения в атоме или в молекуле. Для химика же в подавляющем большинстве случаев интерес представляют лишь средние значения физических величин и то, как распределение электронной плотности в обычном трехмерном пространстве определяет разнообразные свойства системы. Но для этого достаточно знать только некоторые интегральные характеристики многомерного распределения плотности вероятности, которые называются *функциями* или *матрицами плотности*. О них-то и пойдет речь ниже.

Прежде всего, зададимся таким вопросом: как найти вероятность того, что первый электрон локализован в элементе объема  $dV_1$  окрестности точки  $\vec{r}_1$ , со спином  $\sigma_1$  (т. е. в элементе  $dx_1$ ), при произвольном положении и спинах остальных  $(N - 1)$  электронов?

Для нахождения этой величины надо проинтегрировать квадрат модуля  $N$ -электронной волновой функции по всем переменным, кроме  $x_1$ , и умножить полученный результат на  $dx_1$ :

$$dx_1 \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2, dx_3 \dots dx_N$$

Далее, вероятность локализации любого из  $N$  электронов системы в элементе  $dx_1$  в  $N$  раз больше приведенной выше величины (в силу принципа тождественности):

$$N dx_1 \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \equiv \\ \equiv \rho_1(x_1) dx_1$$

$$\text{где } \rho_1(x_1) \equiv N \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2$$

...  $dx_N$  — функция четырех переменных называемая функцией (матрицей) плотности первого порядка.

Заметим, что нижний индекс «1» при  $\rho$  указывает, что эта функция относится к одной частице,\* а индекс «1» при переменной  $x$  показывает, что речь идет о «точке» 1 координатно-спинового пространства, в которой рассматривается плотность вероятности. В дальнейшем этот последний индекс мы будем часто опускать.

Иногда используют также бесспиновую матрицу плотности

$$\rho_1(\vec{r}_1) = \int \rho_1(x_1) d\sigma_1$$

которая характеризует распределение электронной плотности в обычном трехмерном пространстве. Это распределение можно «прощупать» экспериментально, например методом электронографии.

Кроме одночастичной, в квантовой химии используется двухчастичная функция плотности

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N$$

определяющая вероятность одновременного нахождения одного из электронов в «точке»  $x_1$ , а другого — в «точке»  $x_2$  координатно-спинового пространства при произвольном положении в нем остальных  $(N-2)$  электронов.

Бесспиновая функция плотности второго порядка получается аналогично тому, как это делалось выше:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \rho_2(x_1, x_2) d\sigma_1 d\sigma_2$$

Теперь выясним, как с помощью функций плотности найти среднее значение физической величины  $L$ , которое в «обычной» записи определяется формулой (29):

$$\langle L \rangle = \int \psi^*(x) \hat{L} \psi(x) dx$$

Сначала обратимся к случаю одноэлектронной системы.

---

\* Поэтому  $\rho_1(x_1)$  называют еще *одночастичной* или *одноэлектронной* матрицей плотности.

Если  $L$  — оператор умножения, т. е. просто функция от  $x$ , то порядок сомножителей под знаком интеграла несуществен и можно записать

$$\langle L \rangle = \int L \psi(x) \psi^*(x) dx = \int L \rho_1(x) dx.$$

т. е. математическое ожидание  $\langle L \rangle$  определяется не волновой функцией  $\psi(x)$ , а функцией плотности, в нашем случае  $\rho_1(x) = |\psi(x)|^2$ .

Но если  $L$  — «истинный» оператор, например оператор дифференцирования, то описанного преобразования сделать уже нельзя, так как  $L$  действует только на функцию  $\psi(x)$ , а не на произведение  $\psi^*(x)\psi(x)$ . Однако функцию  $\psi^*(x)$  можно «замаскировать» так, чтобы оператор ее «не узнал» и на нее бы не действовал. Проще всего это сделать, обозначив переменную в  $\psi^*$  через  $x'$ . Тогда, если под знаком оператора окажется произведение  $\psi(x)\psi^*(x')$ , то оператор подействует лишь на функцию  $\psi(x)$  с нештрихованной переменной, после чего (т. е. после действия  $L$  на  $\psi(x)$ ) штрих можно убрать, иными словами, положить  $x' = x$  и провести интегрирование. Формально все эти операции записывают так:

$$\langle L \rangle = \int_{x'=x} \hat{L} \psi(x) \psi^*(x') dx$$

Произведение, стоящее под знаком оператора и содержащее переменные двух типов (со штрихом и без него), обозначают через  $\rho_1(x|x')$  и называют *обобщенной функцией (матрицей) плотности*. Тогда

$$\langle L \rangle = \int_{x'=x} \hat{L} \rho_1(x|x') dx$$

Разумеется,  $\rho_1(x|x')$  — не матрица, хотя чем-то и напоминает матричный элемент  $\rho_{ab}$ , где дискретные индексы, номера строк и столбцов заменены на непрерывные переменные  $x$  и  $x'$ . Однако терминология теории матриц получила широкое распространение и величину  $\rho_1(x|x') \equiv \rho_1(x)$  называют *диагональным элементом* матрицы плотности первого порядка.

Все изложенное без труда обобщается на случай  $N$ -электронных систем. В частности, математические ожидания физических величин могут быть выражены

через обобщенные матрицы плотности первого и второго порядков \*

$$\rho_1(x_1 | x'_1) = N \int \Psi(x_1 | x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1 | x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N$$

$$\rho_2(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \Psi(x_1, x_2 | x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2 | x_3, \dots, x_N) \times \\ \times dx_3 \dots dx_N$$

или через их бесспиновые аналоги

$$\rho_1(\vec{r}_1 | \vec{r}'_1) = \int_{\sigma'_1 = \sigma_1} \rho_1(x_1 | x'_1) d\sigma_1$$

и

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \int_{\substack{\sigma'_1 = \sigma_1 \\ \sigma'_2 = \sigma_2}} \rho_2(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) d\sigma_1 d\sigma_2$$

следующим образом:

$$\langle L \rangle = \int_{x' = x} \hat{L}(x) \rho_1(x | x') dx \\ \langle L \rangle = \frac{1}{2} \int_{\substack{x'_1 = x_1 \\ x'_2 = x_2}} \hat{L}(x_1, x_2) \rho_2(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) dx_1 dx_2$$

---

\* Можно, конечно, построить матрицы плотности и более высокого порядка, до  $N$ -го включительно, но для большинства практических целей достаточно функций  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , поскольку операторы наблюдаемых физических величин являются суммами одно- и двух-электронных операторов:  $\hat{L}^{(1)} = \sum_i \hat{L}(x_i)$  и  $\hat{L}^{(2)} = \sum_{\substack{i,j \\ (i < j)}} \hat{L}(x_i, x_j)$ .

или

$$\langle L \rangle = \int_{\vec{r}' = \vec{r}} L(\vec{r}) \rho_1(\vec{r} | \vec{r}') dV$$

$$\langle L \rangle = \frac{1}{2} \int_{\substack{\vec{r}'_1 = \vec{r}_1 \\ \vec{r}'_2 = \vec{r}_2}} \hat{L}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) dV_1 dV_2$$

Множитель  $\frac{1}{2}$  появился потому, что в сумме

$$\hat{L}^{(2)} = \sum_{\substack{ij \\ (i < j)}}^N \hat{L}(x_i, x_j) \text{ содержится } \frac{1}{2} N(N-1) \text{ членов.}$$

Зачем нужна матрица плотности? Как уже говорилось, многоэлектронные волновые функции системы содержат очень большую информацию, значительная часть которой, как правило, не представляет физического и химического интереса. Между тем, матрицы плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$  включают в себя все необходимые сведения о состоянии и электронной структуре системы. Использование формализма матрицы плотности в квантовохимических расчетах существенно упрощает их физическую и химическую интерпретацию (см. главу IV).

### Метод Хартри — Фока

В основе этого метода лежит одноэлектронное приближение, т. е. считается, что каждый электрон движется независимо в некотором усредненном поле ядра (ядер) и остальных электронов. Одноэлектронные функции (орбитали) находятся из решения уравнений Хартри — Фока:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (51)$$

где  $F$  — оператор, называемый *фокианом*,  $\varepsilon_i$  — орбитальные энергии, индекс  $i$  нумерует заполненные электронами орбитали (мы рассматриваем невозбужденные состояния системы, полный спин которой равен нулю).

Решения системы уравнений (51) определяют набор «наилучших» (в рамках одноэлектронного приближения) орбиталей  $\varphi_i$  для основного состояния многоэлектронной системы с замкнутой оболочкой и соответствующих им собственных значений фокиана. Последние играют роль «орбитальных энергий» служат разумным обобщением понятия энергии отдельной независимой частицы.

Сам фокиан можно представить как сумму двух операторов:

$$\hat{F} = \hat{H}_1 + \hat{G}$$

где  $H_1$  — оператор энергии электрона в поле ядра (ядер), а  $G$  — оператор электронного взаимодействия.

Для системы с заполненной электронной оболочкой полная энергия определяется следующим равенством:

$$E = 2 \sum_{i=1}^k \epsilon_i - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k (2J_{ij} - K_{ij})$$

где  $J_{ij}$  — кулоновский и  $K_{ij}$  — обменный интегралы, описывающие попарное взаимодействие электронов:

$$J_{ij} = e^2 \iint \frac{\Phi_i^2(r_1) \Phi_j^2(r_2) dV_1 dV_2}{r_{12}}$$

$$K_{ij} = e^2 \iint \frac{\Phi_i^*(r_1) \Phi_j(r_1) \Phi_j^*(r_2) \Phi_i(r_2) dV_1 dV_2}{r_{12}}$$

При этом первый представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$ , второй же появляется вследствие учета принципа антисимметрии.

Система Хартри — Фока (51) является системой нелинейных интегродифференциальных уравнений. Нелинейность уравнений означает, что их решения  $\Phi_i$  есть собственные функции оператора  $F$ , который, в свою очередь, определяется через эти орбитали  $\Phi_i$ . Эта особенность уравнений Хартри — Фока позволяет решать их методом итераций. Однако мы не будем останавливаться здесь на вычислительной стороне дела.

И в сфере звезд, и в облике планет  
Не атомы Вселенная крошится,  
Все связи рвутся, все в куски дробится,  
Основы расшатались — и сейчас  
Все стало относительным для нас.  
Д. ДОНН

## Глава II

### ЭЛЕКТРОН В АТОМЕ

В этой главе мы остановимся на кратком описании атомных состояний. Теории строения атома посвящена обширная литература от сверхпопулярной брошюры издательства «Малыш» до солидных научных монографий. Поэтому здесь мы коснемся в первую очередь тех вопросов, на которых обычно мало акцентируют внимание.

#### ОРБИТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

##### Квантовые числа

Начнем с рассмотрения электронных состояний атома водорода. Заметим, что задача эта представляет собой пример одной из немногих квантовомеханических задач, имеющих точное аналитическое решение, что обусловлено возможностью разделения переменных в сферической системе координат  $(r, \theta, \varphi)$ . Иными словами, волновая функция (или АО — здесь эти понятия совпадают)  $\psi(r, \theta, \varphi)$ , описывающая движение единственного электрона водородного атома, может быть представлена в виде произведения:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (52)$$

Нижние индексы в формуле (52) показывают, что АО характеризуется тремя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$  и  $m$  (некоторые из них нам уже знакомы).

Квантовое число  $l$ , целое и неотрицательное, определяет орбитальный момент импульса электрона, точнее, его квадрат:  $l(l+1)\hbar^2$ .

Квантовое число  $m$ , целое и не превышающее по абсолютной величине  $l$  ( $|m| \leq l$ ), представляет проекцию орбитального момента импульса на произвольно выбранную ось квантования  $z$ .

Заметим, что в центрально-симметричном поле число  $m$  остается неопределенным, так как выбор направления оси  $z$  произволен и в силу сферической симметрии системы все направления в пространстве физически равнозначны. Выделение же определенного направления производится путем наложения внешнего поля. Поэтому в отсутствие такого поля приписывание состоянию  $\psi$  какого-либо определенного квантового числа  $m$  физического смысла не имеет. Введение этого числа преследует здесь иную цель — подсчитать число возможных состояний. Например,  $nl$ -состояний три, так как при  $l = 1$   $m$  принимает три значения: 0,  $+1$ ,  $-1$ .

И, наконец, главное квантовое число  $n$  нумерует орбитальные энергии  $\epsilon_n$  в порядке их возрастания.

Для обозначения АО используются строчные латинские буквы:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \dots$$

Использование первых четырех букв исторически обусловлено и происходит от названия спектральных линий (sharp, principal, diffuse, fundamental), остальные следуют в алфавитном порядке. Перед этими буквами указывается главное квантовое число, например:  $1s$ ,  $2p$ ,  $4f$  и т. д. Квантовое число  $m$  может указываться в виде нижнего индекса:  $2p_0$ ,  $2p_{\pm 1}$ ,  $3d_{\pm 1}$ ,  $3d_{\pm 2}$  и т. д. В зависимости от абсолютной величины числа  $m$  различают орбитали типа  $\sigma$  ( $|m| = 0$ ),  $\pi$  ( $|m| = 1$ ),  $\delta$  ( $|m| = 2$ ) и т. д.

### Скрытая симметрия водородного атома

Характерным для атома водорода является то, что энергия  $\epsilon_n$  не зависит ни от числа  $l$ , ни от  $m$  и определяется только главным квантовым числом  $n$ :

$$\epsilon_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Иными словами, энергетический спектр атома водорода вырожден по квантовым числам  $l$  и  $m$ . Кратность вырождения энергетических уровней зависит от симметрии системы\*. Атомные системы

\* См. гл. I, раздел «Электрон на дне колодца».

характеризуются сферической симметрией, которая является их геометрической симметрией. Эта «шарообразность» атома водорода и приводит к тому, что энергия не зависит от магнитного числа  $m$ .

**Математическое дополнение.** Группа пространственной симметрии атома водорода  $O(3)$  является прямым произведением группы ортогональных унитарных преобразований трехмерного координатного пространства  $SO(3)$  на группу инверсии пространства относительно начала координат  $C_i$ , т. е.  $O(3) = SO(3) \times C_i$ .

Координатные волновые функции электрона при этом классифицируются по  $(2l+1)$ -мерным неприводимым представлениям (НП) группы  $SO(3)$ , что соответствует заданию квантовых чисел  $l$  и  $m$ , и по одномерным НП группы  $C_i$ , что соответствует заданию четности состояния. Квантовое число  $l$ , определяющее величину квадрата орбитального момента импульса, нумерует НП  $D^{(l)}$  группы  $O(3)$ . Каждому значению  $l$  соответствует  $(2l+1)$  различных значений  $m$ , т. е.  $(2l+1)$  равно размерности НП  $D^{(l)}$ \*. Таким образом, с помощью группы  $O(3)$  можно объяснить вырождение энергетического спектра атома водорода только по числу  $m$ .

Но почему энергия не зависит от  $l$ ? Не связано ли это с наличием некоторой симметрии, отражающей более глубокие и потому менее очевидные физические характеристики, чем пространственные?

Действительно, как было показано акад. В. А. Фоком в 1935 г., полная группа симметрии атома H, объясняющая оба типа вырождения (по  $m$  и по  $l$ ), есть группа вращений четырехмерного шара  $O(4)$ . Для того чтобы связать теорию атома водорода с симметрией четырехмерного шара, Фок записал уравнение Шредингера не в обычном виде, а в особых, введенных им координатах, зависящих от компонент импульса электрона, причем число таких координат (размерность пространства Фока) равно четырем.

**Математическое дополнение.** В классической механике доказывается, что при движении частицы в поле вида  $U = \frac{\alpha}{r}$  (где  $\alpha$  — некая постоянная), частным случаем которого служит кулоновское поле, имеет место закон сохранения специфический именно для этого поля. Сохраняющейся величиной оказывается при этом так называемый вектор Лапласа — Рунге — Ленца:

$$A = \frac{\vec{r}}{r} + \frac{1}{ma} [\vec{M} \times \vec{p}]$$

\* См. нашу книгу «Симметрия в мире молекул». Л.: Химия, 1976, с. 38—40.

В квантовой механике этому вектору по описанным в первой главе правилам сопоставляется оператор  $\hat{A}$ , коммутирующий с гамильтонианом. Если ввести вместо операторов  $\hat{M}$  и  $\hat{A}$  два вспомогательных оператора  $\hat{K}$  и  $\hat{N}$ , определяемых равенствами:

$$\hat{K} = \frac{1}{2} (\hat{M} + \hat{A}); \quad \hat{N} = \frac{1}{2} (\hat{M} - \hat{A})$$

и найти для их компонент коммутационные соотношения, то нетрудно будет получить следующие собственные значения операторов  $\hat{K}^2$  и  $\hat{N}^2$ :

$$\hat{K}^2 \psi = \mu(\mu + 1) \psi, \quad \hat{N}^2 \psi = \nu(\nu + 1) \psi$$

где  $(\mu, \nu = 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, \dots)$ .

Можно также показать, что квантовые числа  $\mu$  и  $\nu$  задают НП группы  $O(4)$ , которые можно поэтому обозначить символом  $(\mu, \nu)$ . Однако для описания атома водорода приемлемы далеко не все представления  $(\mu, \nu)$ . Из условия  $\hat{M}\hat{A} = 0$  следует, что  $K^2 = N^2$ , т.е.  $\mu = \nu$ . Следовательно, необходимо принимать во внимание только НП  $(\mu, \mu)$ .

Гамильтониан атома водорода можно выразить через операторы  $\hat{K}^2$  и  $\hat{N}^2$ , тогда его собственные значения, т. е. возможные значения энергии атома, равны:

$$\epsilon_{\mu} = - \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(2\mu + 1)^2}$$

Числа  $(2\mu + 1) \equiv n$  — целые ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), поэтому:

$$\epsilon_n = - \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

### Замечание о многоэлектронных атомах

Мы видим, что описание строения атома водорода далеко не простое дело. Для многоэлектронных атомов проблема еще более усложняется. Как правило, в этом случае одноэлектронное приближение используется в рамках модели центральносимметричного поля, т. е. считается, что электрон взаимодействует с ядром по некоторому закону  $U(r)$ . Это позволяет произвести разделение переменных  $r, \theta, \varphi$  и при рассмотрении многоэлектронных атомов. Но точное аналитическое выражение для радиальных функций  $R_{nl}(r)$  при этом, к сожалению, не получается. Эти

функции определяются путем решения уравнений Хартри — Фока.

Кроме того, орбитальные энергии в этом случае зависят уже от двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ , причем  $n$  нумерует  $e_{nl}$  с фиксированными  $l$  в порядке их возрастания целыми числами, начиная с  $(l + 1)$ .

Радиальная зависимость АО в многоэлектронных атомах может быть довольно сложной, но их узловая структура подобна узловой структуре орбиталей водородного атома: функция  $R_{nl}(r)$  характеризуется  $(n - l - 1)$  узлом, т. е. обращается в нуль  $(n - l - 1)$  раз при конечном значении  $r > 0$ .

Совокупность АО с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$  называют *оболочкой* или *nl-оболочкой*. Набор *nl-оболочек* с одинаковым значением  $n$  (но с различными  $l$ ) называют *электронным слоем*. Слои часто обозначают заглавными латинскими буквами:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

K L M N

(Термины «уровень» и «подуровень», встречающиеся иногда в литературе, мы здесь не употребляем, поскольку не считаем их удачными) \*.

Говоря о радиальной узловой структуре АО и об оболочечной структуре атома, следует иметь в виду, что и то и другое обусловлено ортогональностью АО, которая бывает двух типов: ортогональность АО с различными  $l$  (ортогональность по симметрии) и ортогональность АО с одинаковыми  $l$  (например,  $3d$ - и  $4d$ -АО). Последняя вводится в качестве дополнительного условия — своего рода «принудительная ортогональность», — позволяющего рассматривать соответствующие АО как различные. Именно в силу ортогональности второго типа  $4d$ -,  $5d$ - и т. п. АО имеют радиальные узлы, а следовательно, и локальные максимумы электронной плотности. То же, разумеется, относится и к АО других *nl-оболочек*, у которых  $(n - l - 1) \neq 0$ . Не будь условий ортогональ-

---

\* Более детально вопрос об оболочечной структуре атома рассмотрен в работе: Д. Н. Трифонов, И. С. Дмитриев. О количественной интерпретации Периодической системы. — В кн.: Учение о периодичности. История и современность. М.: Наука, 1981, с. 221—252.

ности, все эти орбитали «провалились» бы в остов атома, превратившись в безузловые АО с одним большим максимумом.

После этих замечаний обратимся к вопросу о графическом представлении атомных орбиталей.

### КАК НАРИСОВАТЬ АТОМНУЮ ОРБИТАЛЬ

Как уже отмечалось, АО в одноэлектронном приближении с использованием модели центрально симметричного поля представляют в виде произведения:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

где  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — уже знакомые нам сферические функции.

Поэтому в дальнейшем мы рассмотрим три случая графического представления АО: для радиальных функций  $R_{nl}(r)$ , для сферических  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  и так называемые изовероятностные поверхности. Начнем по порядку.

### Графическое представление радиальных функций

Для графического представления радиальных функций используется либо график самой функции  $R_{nl}(r)$ , либо график соответствующей ей плотности вероятности локализации электрона на расстоянии  $r$  от атомного ядра:

$$\rho_{nl}(r) = r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = r^2 R_{nl}^2(r)$$

причем функция  $\rho_{nl}(r)$  нормирована на единицу:

$$\int_0^\infty \rho_{nl}(r) \, dr = 1$$

Следует отметить, что в соответствии с условием нормировки сферических функций интегрирование по углам  $\theta$  и  $\varphi$  не приводит к появлению множителя  $4\pi$ , который иногда ошибочно включается в выражение для  $\rho_{nl}(r)$ .

Примеры графического представления радиальных функций приведены на рис. 17.

## Графическое представление угловой зависимости атомных орбиталей

Для графического представления сферических функций

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

используются полярные диаграммы, т. е. графики функций

$$r(\theta) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

в сферической системе координат.

Полярная диаграмма описывает распределение вероятности локализации электрона по направлениям, заданным углами  $\theta$  и  $\varphi$ . Легко видеть, что полярные диаграммы аксиально симметричны, если атомные орбитали характеризуются определенными значениями квантового числа  $m$ , так как в этом случае их зависимость от угла  $\varphi$  должна иметь вид:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad |\Phi_m(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

На рис. 18 приведены сечения полярных диаграмм плоскостью  $yz$ . Полные поверхности получаются вращением их вокруг оси  $z$ .

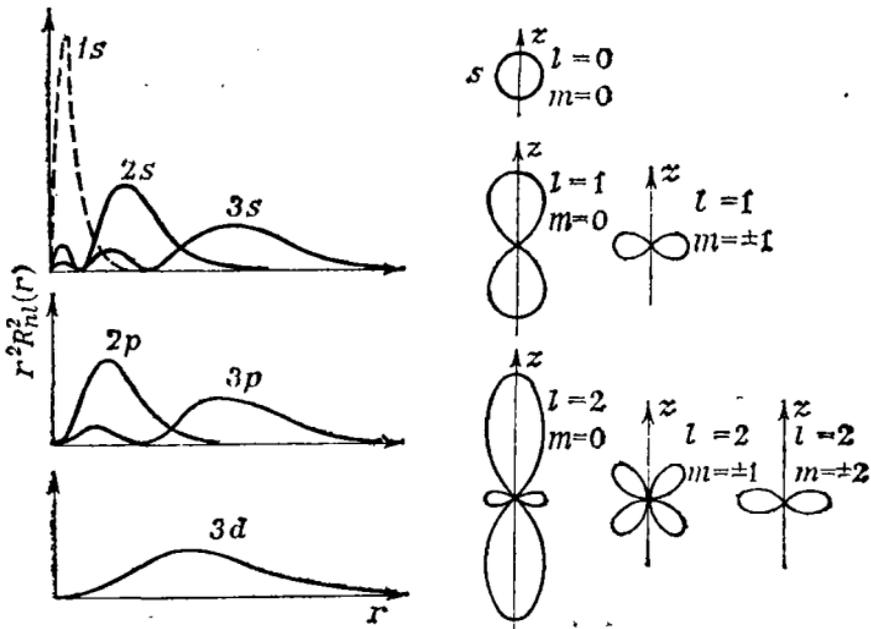


Рис. 17. Графическое представление радиальной электронной плотности  $\rho_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$  для некоторых состояний атома водорода.

Рис. 18. Полярные диаграммы для s, p и d-состояний атома водорода.

## Изобероятностные поверхности

Соответствующее атомным орбиталям распределение плотности вероятности локализации электрона в определенной точке трехмерного пространства может характеризоваться семейством *изобероятностных поверхностей* (или поверхностей равной вероятности), определяемых уравнением

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = C$$

где  $C$  — некоторая константа.

В частности, распределение электронной плотности, соответствующее  $ns$ -орбитали, описывается одной или несколькими (в зависимости от значения главного квантового числа  $n$  и конкретного значения константы  $C$ ) концентрическими сферами: для  $1s$  — одна сфера радиуса  $r_1(C)$ , для  $2s$  — либо одна сфера радиуса  $r_1(C)$  ( $C_2 < C \leq C_1$ ), либо две сферы радиусов  $r_1(C)$  и  $r_2(C)$  ( $C = C_2$ ), либо три сферы радиусов  $r_1(C)$ ,  $r_2(C)$  и  $r_3(C)$  ( $0 < C < C_2$ ) (рис. 19).

В качестве других примеров на рис. 20 приведены изобероятностные поверхности для  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбиталей атома водорода.

### Орбитали комплексные и вещественные

Атомные орбитали могут иметь как комплексную, так и вещественную форму. До сих пор мы рассматривали комплексные АО, характеризующиеся определенными значениями проекции орбитального момента импульса. Однако в квантовой химии часто

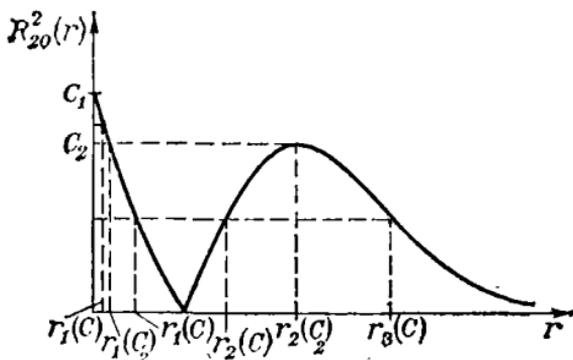


Рис. 19. К определению изобероятностных поверхностей для  $2s$ -АО.

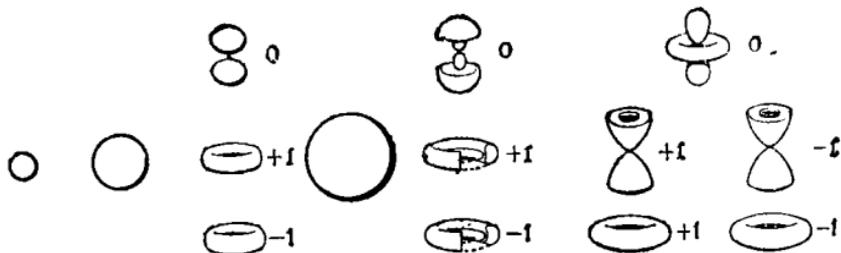


Рис. 20. Изовероятностные поверхности для комплексных  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -АО, характеризуемых определенными значениями проекции момента импульса.

используют вещественные комбинации таких орбиталей, определяемые по формулам:

$$\tilde{\psi}_{n, l, +\mu} = \frac{-1}{\sqrt{2}} [\psi_{nl, +\mu} + (-1)^\mu \psi_{nl, -\mu}]$$

$$\tilde{\psi}_{n, l, -\mu} = \frac{i}{\sqrt{2}} [\psi_{nl, +\mu} - (-1)^\mu \psi_{nl, -\mu}]$$

Здесь индекс  $\mu = |m|$  уже не имеет смысла проекции момента импульса. К сожалению, на это обстоятельство не всегда обращают внимание. Во многих учебниках состояние электрона в атоме характеризуется квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m$ , а для иллюстрации приводятся графические изображения вещественных АО.

Если выразить  $\tilde{\psi}_{n, l, \pm\mu}$  через декартовы координаты  $(x, y, z)$ , то каждая из этих функций окажется пропорциональной некоторому полиному от  $x$ ,  $y$  и  $z$ , который обычно указывается при  $\psi$  вместо индекса  $\mu$ .

Легко убедиться, что между комплексными и вещественными атомными орбиталями существует соответствие:

$\psi_{nl, m}$	$\tilde{\psi}_{nl, +\mu}$	$\tilde{\psi}_{nl, 0}$	$\tilde{\psi}_{nl, -\mu}$
$ns$	—	$ns$	—
$np_0$	—	$np_z$	—
$np_{\pm 1}$	$np_x$	—	$np_y$
$nd_0$	—	$nd_{z^2}$	—
$nd_{\pm 1}$	$nd_{xz}$	—	$nd_{yz}$
$nd_{\pm 2}$	$nd_{x^2-y^2}$	—	$nd_{xy}$

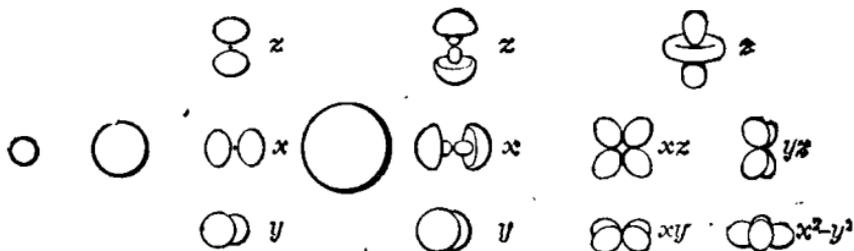


Рис. 21. Изовероятностные поверхности для вещественных  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ - и  $3d$ -АО.

Поверхности, представляющие вещественные АО  $\tilde{\Psi}_{nl, \pm \mu}$ , могут не обладать аксиальной симметрией (рис. 21).

Ввиду неоднозначности выбора АО могут возникнуть следующие два вопроса:

— какие АО, комплексные или вещественные, целесообразнее использовать при рассмотрении электронной структуры атома?

— каково реальное пространственное распределение электронной плотности в атоме, получаемое в одноэлектронном приближении?

### Какие АО выбрать!

В связи с первым вопросом следует отметить, что если рассматривается изолированный атом, то оба типа АО — и комплексные, и вещественные — могут использоваться в равной мере. (Для расчетов молекул по методу МО ЛКАО — см. далее — более удобными оказываются вещественные АО).

Необходимо, однако, иметь в виду, что для получения какой-либо информации об электронной структуре атома нужно оказать на него определенное «воздействие», например поместить в аксиальное магнитное поле. В этом случае следует предпочесть комплексные АО, которые, в отличие от вещественных АО, будут собственными функциями возмущенного гамильтониана.

### Теорема Унзольда

Ответ на второй вопрос впервые был дан А. Унзольдом. Он показал, что поскольку заселенность всех АО, с данными  $n$  и  $l$ , но различными  $m$ , статистически

равновероятна, то усредненная по различным  $m$  плотность вероятности сферически симметрична

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^{m=+l} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 &= R_{nl}^2(r) \sum_{m=-l}^{m=+l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \\ &= \frac{2l+1}{4\pi} R_{nl}^2(r) \end{aligned}$$

в то время как симметрия отдельной атомной орбитали может быть иной (например, изображаться диаграммой в виде «гантели»). Тем самым Унзольд разграничил понятия симметрии АО и симметрии распределения электронной плотности в атоме.

### Гибридные АО

Более общим, чем преобразование комплексных АО в вещественные является преобразование гибридизации. Под гибридизацией АО понимается их преобразование  $A$ , смешивающее АО не только с одинаковыми, но и с различными квантовыми числами  $l$  момента импульса:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_l \sum_m \psi_{nlm}(\vec{r}) A_{nk}^{lm}$$

где  $(l, m)$  нумерует строки, а  $(n, k)$  — столбец матрицы унитарного преобразования  $A$ .

Иногда гибридизацию понимают в более узком смысле, исключая из приведенного выше преобразования АО с одним и тем же  $l$ , но различными  $m$ . Подробнее на концепции гибридизации мы остановимся далее.

### Электронные термы и конфигурации

Перейдем теперь к обсуждению электронного строения многоэлектронных атомов, которое будем рассматривать в рамках одноэлектронного приближения. Кроме того, будем считать, что каждый электрон движется в некотором эффективном центрально-симметричном поле  $U(r)$ , создаваемым ядром и всеми остальными электронами (*приближение центрального поля*). Для наших целей нет необходимости исследовать конкретный вид поля  $U(r)$ , так как многие важные результаты можно получить только исходя из предположения о его сферически-симметричном характере. Так, например, известно, что при движении

электрона в центральном поле сохраняются энергия, момент импульса и его проекция на произвольную ось квантования  $z$ , т. е. одноэлектронное состояние (атомная орбиталь) может характеризоваться заданием квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  (см. выше).

Кроме того, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием (и другими релятивистскими эффектами), — а для не сильно возбужденных состояний атомов начала и середины Периодической системы это вполне разумное допущение, — то интегралами движения (из числа моментов импульса) оказываются следующие три величины.

1)  $\bar{L} = \sum_{i=1}^N \bar{l}_i$  — суммарный (иногда говорят — полный) орбитальный момент импульса всех электронов атома (мы здесь обозначили одноэлектронный момент через  $\bar{l}$ ).

Математическое выражение для квадрата этого момента и его  $z$ -компоненты полностью аналогичны приведенным ранее для одноэлектронного случая:

$$\bar{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$$

где квантовое число  $L$  принимает значения

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

S P D F G H

(указаны также принятые буквенные обозначения  $L$ );

$$L_z = M_L \hbar$$

где квантовое число проекции суммарного орбитального момента принимает значения

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L+1, -L$$

т. е. изменяется в пределах

$$-L \leq M_L \leq +L$$

через единицу.

Отсюда видно, что каждому значению  $L$  отвечает  $(2L+1)$  значений  $M_L$ .

2)  $\bar{S} = \sum_{i=1}^N \bar{s}_i$  — суммарный (или полный) спиновый момент всех электронов  $N$ -электронного атома или, короче, полный спин атома (разумеется, без учета спина ядра).

Выражения для  $\bar{S}^2$  и  $S_z$  аналогичны вышеприведенным:

$$\bar{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$

где квантовое число  $S$  принимает либо целые, либо полуцелые значения

$$S = 0, \quad 1, \quad 2, \\ 1/2, \quad 3/2, \quad 5/2, \dots$$

и

$$S_z = M_S \hbar$$

где  $M_S$  изменяется в пределах

$$-S \leq M_S \leq +S$$

через единицу.

3)  $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$  — результирующий (полный) электронный момент атома.

При этом:

$$\bar{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$$

$$\text{где } J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|$$

и

$$J_z = M_J \hbar$$

$$-J \leq M_J \leq +J$$

где соседние значения  $M_J$  также различаются на единицу.

При учете спин-орбитального взаимодействия моменты  $\bar{L}$  и  $\bar{S}$  по отдельности уже не сохраняются, интегралом движения остается лишь полный момент  $\bar{J}$ . Но мы пока будем пренебрегать спин-орбитальным взаимодействием (точнее, считать его пренебрежимо малым по сравнению с электростатическим) и рассматривать  $\bar{L}$  и  $\bar{S}$  как сохраняющиеся величины (*модель LS-связи*).

Состояние  $N$ -электронного атома в приближении *LS-связи* можно характеризовать четырьмя квантовыми числами:  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$ ,  $M_S$ , определяющими квадраты суммарных орбитальных и спиновых моментов и их проекций.\* Но энергия атома в этом приближении не зависит от ориентации в пространстве и взаимной ориентации векторов  $\bar{L}$  и  $\bar{S}$ , а следовательно, не зависит и от квантовых чисел  $M_L$  и  $M_S$ , а лишь от распределения электронов по АО (т.е. от электронной конфигурации атома — см.

\* Вместо чисел  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  часто используют другой набор:  $L$ ,  $S$ ,  $J$ ,  $M_J$ . Состояние, определяемое последним набором, представляет собой линейную комбинацию состояний  $LSM_LM_S$  с различными  $M_L$  и  $M_S$ , но одинаковыми  $L$  и  $S$ .

далее) и от значения двух «больших» квантовых чисел —  $L$  и  $S$ . Поэтому, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то энергетические уровни атома оказываются  $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$ -кратно вырожденными ( $(2L + 1)$ -кратно по направлениям  $\vec{L}$  и  $(2S + 1)$ -кратно — по направлениям  $\vec{S}$ ).

Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что энергия атома начинает зависеть не только от величины, но и от взаимной ориентации векторов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ . Как уже было сказано, интегралом движения в этом случае, строго говоря, является лишь полный момент  $\vec{J}$  (что следует из изотропности пространства по отношению к изолированному атому). Однако, если спин-орбитальное взаимодействие рассматривать как поправку (возмущение) к гамильтониану, то тогда  $(2L + 1)(2S + 1)$ -кратно вырожденный уровень под влиянием этого возмущения расщепляется на несколько различных, но близких уровней, каждый из которых характеризуется квантовым числом  $J$ . При таком учете спин-орбитального взаимодействия можно считать абсолютные величины векторов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  сохраняющимися, а вместе с ними сохранить для характеристики уровня числа  $L$  и  $S$  (добавив к ним число  $J$ ).

Ниже мы еще вернемся к этому вопросу. А сейчас займемся другой проблемой: как найти  $L$  и  $S$ ?

Допустим, что мы имеем дело с двухэлектронным атомом, у которого один электрон заселяет  $np$ -, а другой  $n'p$ -АО ( $n \neq n'$ ):  $np^1 n'p^1$  (случай неэквивалентных электронов, т. е. электронов, принадлежащих различным  $nl$ -оболочкам). Тогда, в соответствии с квантово-механической теорией сложения моментов,\* абсолютная величина суммарных моментов определяется одним из следующих значений чисел  $L$  и  $S$ \*\*

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

и

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

В нашем случае:

$$L = 1 + 1 = 2, \quad 1 + 1 - 1 = 1; \quad 1 - 1 = 0, \text{ т. е. } L = 0, 1, 2 \text{ и}$$

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1; \quad \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0, \text{ т. е. } S = 0, 1$$

\* Подробнее см. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Наука, 1974; с. 126—128.

\*\* Если  $N > 2$ , то сначала складываются моменты любых двух электронов, а затем добавляют моменты третьего, четвертого и т. д.

Таким образом, получаются 6 энергетических уровней:

	$L=0$	$L=0$	$L=1$	$L=1$	$L=2$	$L=2$
	$S=0$	$S=1$	$S=0$	$S=1$	$S=0$	$S=1$
Кратность вырождения:	1	3	3	9	5	15

Всего — 36 состояний, т. е. 36 двухэлектронных волновых функций, или, говоря школьным языком, 36 способов распределения двух электронов по  $np$ - и  $n'p$ -энергетическим ячейкам.

Допустим, оба электрона заселяют  $np$ -АО ( $np^2$ ), так называемый случай эквивалентных электронов.

Для эквивалентных электронов найти возможные значения  $L$  и  $S$  сложнее, так как среди них могут оказаться запрещенные принципом Паули. Тогда каждый электрон может находиться в состояниях, характеризующихся следующими числами  $m$  и  $m_s$ :

$$m=1, m_s=1/2; \quad m=1, m_s=-1/2; \quad m=0, m_s=1/2; \\ m=0, m_s=-1/2; \quad m=-1, m_s=1/2; \quad m=-1, m_s=-1/2$$

Так как  $M_L = \sum_{i=1}^N m_i$  и  $M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}$ , то все возможные значения указанных сумм проще всего получить с помощью следующей схемы:

		1	1	0	0	-1	-1	$m_l$
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	$m_{s_1}$
1	1/2							
1	-1/2	2						
0	1/2	1	1	0				
0	-1/2	1	1	0	0			
-1	1/2	0	1	0	-1	-1	0	
-1	-1/2	0	0	-1	-1	-2	0	
		$m_2$	$m_{s_2}$	$\delta$	$\gamma$	$\theta$	$\beta$	$\alpha$



В соответствии с принципом Паули мы не учли состояния, у которых числа  $m$  и  $m_s$  для обоих электронов одинаковы (заштрихованные клетки).

Теперь выберем состояние с максимальным  $|M_L|$  и учтем, что  $|M_L|^{\max} = L$ . В нашем случае  $|M_L|^{\max} = L = 2$  (для него  $M_S = 0$ ). И далее выписываем все

пять состояний, отвечающих  $L = 2$  и  $S = 0$ . Они лежат на диагонали а);

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \\ M_S = 0 \end{array}$$

Затем из оставшихся состояний снова выбираем то, которое характеризуется  $|M_L|^{\max} = L$ . Это будет состояние с  $M_L = 1$  и  $M_S = 1$ , ему соответствуют значения  $L = 1$  и  $S = 1$ , откуда получаем еще девять состояний — девять клеток на диагоналях б), в), г):

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} M_L = 1, 1, 0, 0, 0; -1, -1, -1 \\ M_S = 1, 0, -1; 1, 0, -1; 1, 0, -1 \end{array}$$

Остается последнее, однократно вырожденное состояние:  $L = 0, S = 0$ , т. е. одна клетка д).

Итак, мы получили три энергетических уровня:  $L = 2, S = 0$ ;  $L = 1, S = 1$  и  $L = 0, S = 0$  и 15 состояний. Если  $nl$ -оболочка полностью заселена электронами (например,  $ns^2, np^6, nd^{10}$  и т. д.), то для нее всегда  $L = 0$  и  $S = 0$ .

Рассмотрим теперь более детально, что представляют собой энергетические уровни многоэлектронного атома. Слэтеровский детерминант, составленный из спин-орбиталей, является  $N$ -электронной функцией, удовлетворяющей принципу Паули и соответствующей определенным проекциям  $N$ -электронных орбитального и спинового моментов, определяемых квантовыми числами  $M_L$  и  $M_S$ . Однако однодетерминантная волновая функция необязательно будет собственной для операторов квадрата полного орбитального и полного спинового моментов. Собственные функции этих операторов представляются линейными комбинациями детерминантов Слэтера, соответствующих одним и тем же значениям квантовых чисел  $M_L = \sum_{i=1}^N m(i)$  и  $M_S =$

$$= \sum_{i=1}^N m_s(i) \text{ в пределах выбранной конфигурации.}$$

Под электронной конфигурацией атома понимается определенное распределение электронов по  $nl$ -оболочкам:

$$K = (n_1 l_1)^{v_1} (n_2 l_2)^{v_2} \dots (n_f l_f)^{v_f}, \text{ причем } \sum_{p=1}^f v_p = N$$

Каждая  $n_p l_p$ -оболочка представляет набор  $2(2l_p + 1)$  спин-орбиталей, из которых  $\nu_p$  заселены, т. е. включены в детерминант Слэтера. Эти  $\nu_p$  спин-орбитали можно выбрать из  $(n_p l_p)$ -оболочки  $C_{2(2l_p+1)}^{\nu_p}$  способами. Следовательно, конфигурации  $K$  соответствует  $\prod_{p=1}^f C_{2(2l_p+1)}^{\nu_p}$  однодетерминантных функций, причем их число определяется фактически лишь незамкнутыми оболочками, для которых  $\nu_p < 2(2l_p + 1)$ . Например, для конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$  атома углерода можно построить  $C_6^2 = 15$  детерминантов. Из них можно составить далее 15 линейных комбинаций, соответствующих определенным значениям квантовых чисел  $L$  и  $S$  и образующих атомные термы.

*Термом* называется совокупность многоэлектронных функций определенной конфигурации, характеризующаяся общими для всех функций терма значениями квантовых чисел полных орбитального и спинового моментов ( $L$  и  $S$ ). Отдельные волновые функции терма различаются по квантовым числам проекций указанных моментов ( $M_L$  и  $M_S$ ).

Если не принимать во внимание взаимодействие орбитального и спинового моментов, то все волновые функции терма отвечают одному и тому же  $(2L + 1)(2S + 1)$ -кратно вырожденному энергетическому уровню атома. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению этого вырожденного уровня на уровни *тонкой структуры*, характеризующиеся квантовым числом полного спин-орбитального момента  $J$ . Поправка на спин-орбитальное взаимодействие определяется приближенным выражением

$$\Delta E_{KLS, J} = \frac{1}{2} A_{KLS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

из которого следует *правило Ланде* для константы спин-орбитального взаимодействия:

$$A_{KLS} = (\Delta E_{KLS, J} - \Delta E_{KLS, J-1})/J$$

Легко убедиться, что

$$\sum_J (2J+1) \Delta E_{KLS, J} = 0$$

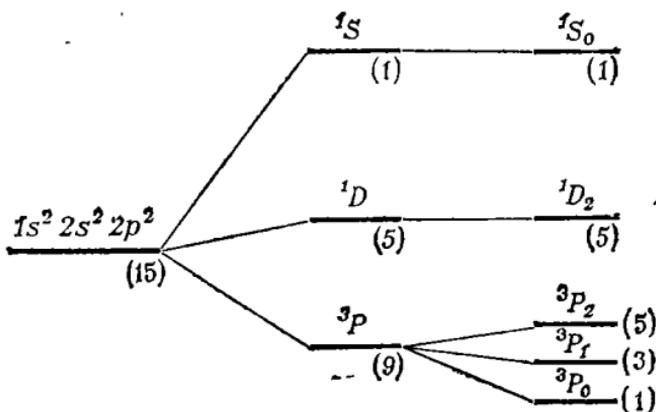


Рис. 22. Энергетические уровни атома углерода.

т. е. энергия термина равна средневзвешенному значению энергетических уровней тонкой структуры:

$$E_{KLS} = \frac{\sum_J (2J + 1) E_{KLS, J}}{(2L + 1)(2S + 1)}$$

Согласно правилам Хунда, энергия  $E_{KLS, J}$  будет наименьшей, если: 1) квантовое число  $S$  максимально; 2) при равных  $S$  максимально квантовое число  $L$ ; 3) при равных  $S$  и  $L$  квантовое число  $J$  максимально при  $A_{KLS} < 0$  и минимально при  $A_{KLS} > 0$ .

В качестве примера использования правил Хунда рассмотрим структуру энергетических уровней атома углерода для конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$  (рис. 22). Из пятнадцати однодетерминантных шестиэлектронных функций этой конфигурации можно составить девять функций термина  ${}^3P$  ( $L=1$  и  $S=1$ ), пять функций термина  ${}^1D$  ( $L=2$  и  $S=0$ ) и единственную функцию термина  ${}^1S$  ( $L=0$  и  $S=0$ ). Наименьшей энергии отвечает терм  ${}^3P$ , обладающий максимальной мультиплетностью по спину. За ним следует терм  ${}^1D$ , поскольку он характеризуется большим значением квантового числа  $L$ , чем терм  ${}^1S$ , при равной спиновой мультиплетности.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению лишь термина  ${}^3P$ , так как для остальных термов полный спиновый момент равен нулю (а мультиплетность — единице). Для термина  ${}^3P$  константа  $A > 0$  и, следовательно, уровни тонкой структуры этого термина возрастают в последовательности  ${}^3P_0$ ,

${}^3P_1, {}^3P_2$ , где нижний индекс указывает значения квантового числа  $J$ .

Строго говоря, орбитальные энергии  $\epsilon_{nl}$  различны для разных термов одной конфигурации. Согласно расчету Э. Клементи атомным орбиталям  $1s^2 2s^2 2p^2$ -конфигурации углерода в зависимости от терма соответствуют энергии  $\epsilon_{nl}$  (эВ):

$C : 1s^2 2s^2 2p^2$	${}^3P$	${}^1D$	${}^1S$
$2p$	-11,70	-10,34	-8,43
$2s$	-19,32	-19,59	-20,13
$1s$	-308,31	-308,85	-309,93

Таким образом, расстояние между энергетическими уровнями  $2s$ - и  $2p$ -АО при переходе от терма  ${}^3P$  к терму  ${}^1S$  увеличивается почти на 4,3 эВ (414,9 кДж/моль).

В большей степени орбитальные энергии зависят от атомной конфигурации. Эту зависимость можно показать на примере рассмотренной выше  $1s^2 2s^2 2p^2$ -конфигурации и возбужденных  $1s^2 2s 2p^3$  и  $1s^2 2p^4$ -конфигураций атома углерода. Из множества термов, соответствующих этим конфигурациям, выберем термы  ${}^3P$  и  ${}^1D$  (в эВ):

$C^* : 1s^2 2s^1 2p^3$	${}^3P$	${}^1D$	$C^* : 1s^2 2p^4$	${}^3P$	${}^1D$
$2p$	-9,80	-8,98	$2p$	-1,09	-0,27
$2s$	-22,86	-16,87	$2p$	—	—
$1s$	-308,85	-309,39	$1s$	-294,14	-294,41

Под полной электронной энергией атомной конфигурации следует понимать средневзвешенное значение энергии ее термов:

$$E_K = \frac{\sum_L \sum_S (2L+1)(2S+1) E_{KLS}}{\sum_L \sum_S (2L+1)(2S+1)} =$$

$$= \sum_L \sum_S \sum_J (2L+1)(2S+1)(2J+1) E_{KLS} / \prod_{p=1}^f C_{2(2l_p+1)}^{i_p}$$

Было бы ошибкой отождествлять энергию конфигурации с суммой орбитальных энергий

$$E_{\text{орб}} = \sum_{p=1}^f v_p e_p$$

Эта величина, как и орбитальные энергии, определяется не только конфигурацией, но и термом атомного состояния. Кроме того,  $E_{\text{орб}}$  составляет лишь часть, причем меньшую часть, полной электронной энергии термов.

По мере увеличения заряда атомного ядра погрешности, связанные с пренебрежением одноэлектронным спин-орбитальным взаимодействием, увеличиваются, и приходится учитывать расщепление каждой  $(nl)$ -оболочки на две подоболочки, различающиеся новым спин-орбитальным квантовым числом  $j$ :

$$\begin{array}{l} \nearrow \epsilon_{nlj'}; j' = l + \frac{1}{2} \\ \searrow \epsilon_{nlj''}; j'' = l - \frac{1}{2} \end{array}$$

При этом атомные спин-орбитали уже не могут быть представлены как произведение орбитали и спиновой функции ( $\alpha$  или  $\beta$ ) и конфигурация атома характеризуется распределением электронов по  $(nlj)$ -оболочкам:

$$(n_p l_p)^{v_p} \rightarrow (n_p l_p j_p')^{v_p'} (n_p l_p j_p'')^{v_p''}; v_p' + v_p'' = v_p$$

Многочелюстные волновые функции, соответствующие уровням тонкой структуры, строятся в этом приближении, называемом приближением  $j-j$ -связи, непосредственно из детерминантов «расщепленной» конфигурации.

Схему  $j-j$ -связи иллюстрирует пример атома свинца, основная конфигурация которого  $(...6s^2 6p^2)$  аналогична основной конфигурации атома углерода  $(...2s^2 2p^2)$ , но существенно отличается от последней структурой энергетических уровней (рис. 23).

Следует еще раз подчеркнуть, что выбор квантовых чисел, определяющих состояние атома, зависит от того, в каком приближении мы его рассматриваем. Так, без учета спин-орбитального взаимодействия состояния атома характеризуются квантовыми числами

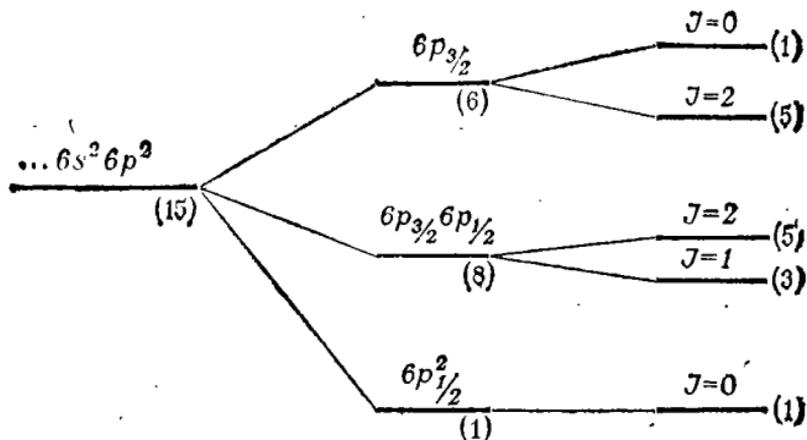


Рис. 23. Энергетические уровни атома свинца.

$L$  и  $S$ . Однако при учете этого взаимодействия уже нельзя говорить о сохранении орбитального и спин-ового моментов по отдельности, и соответствующие им квантовые числа  $L$  и  $S$  не будут более «хорошими» квантовыми числами. Вместо них следует использовать квантовое число  $J$ , характеризующее полный спин-орбитальный момент импульса, который в этом приближении будет сохраняться. В то же время, если спин-орбитальное расщепление энергетических уровней достаточно мало, можно установить соответствие между уровнями тонкой структуры и определяемыми в более грубом приближении энергетическими уровнями термов. Точно так же для тяжелых атомов квантовое число  $l$ , характеризующее одноэлектронный орбитальный момент импульса, перестает служить «хорошим» квантовым числом, лишь только мы учитываем спин-орбитальное взаимодействие на одноэлектронном уровне рассмотрения.

### Периодический закон и квантовая механика

Объяснение физического смысла Периодического закона представляет собой одно из важнейших достижений квантовой механики в химии. Для понимания природы периодичности необходимо иметь в виду следующее:

— сходство физико-химических свойств атомов обусловлено сходством их электронных конфигураций, причем в первую очередь важно сходство в распреде-

лении электронов по внешним, валентным АО (сравните С:  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; Si:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  и т. д.);

— заполнение АО происходит в порядке возрастания их энергий, что ориентировочно может быть выражено следующей последовательностью:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 6s \sim \\ \sim 5d \sim 4f < 6p < 7s < \dots$$

Эта последовательность справедлива только для нейтральных многоэлектронных атомов, находящихся в основном состоянии;

— заполнение АО происходит в соответствии с принципом Паули, согласно которому каждая АО (каждая ячейка) может быть заселена не более чем двумя электронами, причем в случае двукратно заселенной орбитали электроны должны иметь противоположные спины.

Здесь уместно еще раз остановиться на терминологии. Электроны, обладающие одним и тем же значением  $n$ , образуют *электронные слои* (слои с  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  часто обозначают буквами  $K, L, M, N, \dots$ ). Слои, в свою очередь, построены из *оболочек*, заполненных электронами с одинаковым значением числа  $l$  (их еще называют *nl-оболочками*).

Каждый  $n$ -й период открывается элементом, у которого начинает заполняться АО с главным квантовым числом  $n$ , т. е.  $n$ -й слой, что всегда соответствует  $ns$ -оболочке. Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией:  $ns^1$ . Завершается  $n$ -й период элементами, у которых наружные оболочки полностью заселены. В первом периоде это соответствует конфигурации  $1s^2$  (He), во всех остальных —  $ns^2 np^6$ .

Кроме того, элементы делят на *переходные* и *непереходные*. Последние образуют главные подгруппы, а первые — дополнительные. К непереходным относят  $ns$ - и  $np$ -элементы, т. е. элементы, у которых заполняются  $ns$ - и  $np$ -АО. Переходными называются элементы, в атомах которых происходит заполнение  $(n-1)d$  или  $(n-2)f$  оболочек. Примером  $d$ -элементов могут служить  $3d$ -элементы 4-го периода (от Sc до Zn). К  $f$ -элементам относятся лантаноиды (запол-

няется  $4f$  оболочка) и актиноиды (заполняется  $5f$  оболочка).

Номер группы, к которой относится химический элемент, равен числу наружных электронов его атома. Под наружными электронами понимают у элементов главных подгрупп — электроны, заселяющие оболочки «поверх» конфигурации благородных газов, у элементов дополнительных подгрупп — «поверх» оболочки из десяти  $(n - 1)d$  электронов.

### Каверзный вопрос

Как правило, порядок заполнения электронных  $nl$ -оболочек по мере увеличения атомного номера элемента ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$ ) объясняется тем, что орбитальные энергии в многоэлектронном атоме возрастают в той же последовательности. Так, например, «опережающее» заполнение  $4s$ -АО в атомах К и Са по сравнению с  $3d$ -АО связывают с тем, что  $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ . Но тогда встает вопрос: почему  $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ ? Обычно ответ сводится к тому, что преимущество  $4s$ -АО обусловлено наличием трех «внутренних» локальных максимумов, которые обеспечивают их большее проникновение в остов по сравнению с  $3d$ -АО, не имеющими таких максимумов.

Однако это объяснение нельзя признать удачным. Во-первых, разница в узловой структуре орбиталей одинаковой симметрии сама по себе еще не гарантирует определенного соотношения их энергий. Во-вторых (и это самое важное!), появление локальных максимумов, обусловленных ортогональностью  $4s$ -АО к  $s$ -орбиталям остова, следует рассматривать скорее как проявление эффекта «выталкивания» этих орбиталей из остова. Как уже отмечалось выше, не будь условий ортогональности,  $4s$ -орбиталь «провалилась» бы в остов, превратившись в безузловую  $1s$ -АО, имеющую только один большой максимум на ядре. Следует также заметить, что учет условий ортогональности возможен и при использовании безузловых  $4s$ -орбиталей, но с соответствующей заменой потенциала эффективного поля, действующего на описываемые этой орбиталью электроны, псевдопотенциалом, который отличается от исходного некоторой положительной добавкой. Иными словами, условия ортогональ-

ности должны приводить к увеличению орбитальных энергий.

На самом деле, порядок заполнения орбиталей обусловлен не отношением их энергий, а требованием минимума полной энергии атома, которая, как отмечалось выше, отлична от суммы одно-электронных энергий. Более того, сами энергии орбиталей зависят от выбора конфигураций, т. е. от порядка их заполнения.

Приходится признать, что порядок заполнения АО, определяющий структуру Периодической системы, пока еще не нашел удовлетворительного объяснения.

### Глава III

## ЧТО ТАКОЕ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА!

Понятие о молекулярной структуре возникло более ста лет тому назад. Но до сих пор не утихает полемика по поводу того, что же следует понимать под структурой молекулы и, вообще, сколько у нее структур. Ниже мы коснемся этой важной и трудной темы подробнее.\*

### ИЕРАРХИЯ ПРИБЛИЖЕНИЙ

#### С позиций квантовой механики

С позиций квантовой механики молекула представляет собой систему электронов и атомных ядер. Поэтому состояния изолированной молекулы должны описываться волновыми функциями вида:

$$\Psi(\bar{r}_1, \sigma_1; \bar{r}_2, \sigma_2; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N; \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_K) \quad (53)$$

где  $\bar{r}_i$  и  $\sigma_i$  — соответственно, пространственные и спиновые координаты электронов,  $\bar{R}_i$  — координаты ядер,  $N$  — число электронов,  $K$  — число ядер.

Строго говоря, приведенная волновая функция должна была бы зависеть и от спиновых переменных отдельных ядер, однако мы здесь не будем учитывать такую зависимость.

Физический смысл волновой функции (53) состоит в том, что квадрат ее модуля определяет вероятность одновременной локализации первого электрона в окрестности точки  $(\bar{r}_1, \sigma_1)$  конфигурационного (координатно-спинового) пространства, второго электрона —

\* См. также: Н. Г. Рамбиди, Н. Ф. Степанов, А. И. Деметьев, В. В. Угаров. Совместные квантовомеханические и экспериментальные исследования молекулярной структуры. — В кн.: Химическая связь и строение молекул/Под ред. В. И. Нефедова. М.: Наука, 1984, с. 5—20.

в окрестности точки  $(\bar{r}_2, \sigma_2)$  этого пространства и т. д., в то время как первое ядро находится в окрестности точки  $\bar{R}_1$ , второе — в окрестности  $\bar{R}_2$  и т. д. Существенным обстоятельством при этом оказывается принципиальная неразличимость всех электронов молекулы, в силу чего целесообразно ввести функции электронной плотности, определяющие вероятность локализации любого из  $N$  электронов системы в окрестности точки  $\bar{r}$ , независимо от значения их спиновых переменных и координат ядер.

$$\rho^{el}(\bar{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}_i, \sigma_i; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N; \bar{R}_1, \dots, \bar{R}_K) \times \\ \times \Psi(\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}'_i, \sigma_i; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N; \bar{R}_1, \dots, \bar{R}_K) d^3\bar{r}_1 d\sigma_1 \dots \\ \dots d^3\bar{r}_{i-1} d\sigma_{i-1} d\sigma_i d^3\bar{r}_{i+1} d\sigma_{i+1} \dots d^3\bar{r}_N d\sigma_N d^3\bar{R}_1 \dots d^3\bar{R}_K$$

где  $N$  и  $K$ , соответственно, — числа электронов и ядер в молекуле. Аналогичным образом могут быть определены функции распределения плотности локализации ядер или, как они будут называться в дальнейшем, — функции ядерной плотности:

$$\rho_j^{Nucl}(\bar{R}_j) = \int \dots \int \Psi^*(\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N; \bar{R}_1, \dots, \bar{R}_j, \dots, \bar{R}_K) \times \\ \times \Psi(\bar{r}_1, \sigma_1; \dots; \bar{r}_N, \sigma_N; \bar{R}_1, \dots, \bar{R}'_j, \dots, \bar{R}_K) \times \\ \times d^3\bar{r}_1 d\sigma_1 \dots d^3\bar{r}_N d\sigma_N d^3\bar{R}_1 \dots d^3\bar{R}_{j-1} d^3\bar{R}_{j+1} \dots d^3\bar{R}_K$$

При этом ядра, в отличие от электронов, считаются различными, даже если они обладают одинаковыми зарядами, массами и находятся в одинаковых «внутренних» состояниях (т. е. не являются изотопами или ядерными изомерами). Такое допущение вполне оправдано в силу относительно большой массы ядер  $\left(\frac{M_{\text{протон}}}{m_{\text{электрон}}} \approx 1836\right)$  и малости квантовомеханических эффектов, связанных с неразличимостью одинаковых ядер.

Очевидно, — и это следует подчеркнуть особо, — вследствие однородности и изотропности пространства для *изолированной* молекулы вероятность найти *любой* электрон или *любое* ядро в окрестности *любой* точки внутримолекулярного пространства одинакова, т. е. величины  $\rho^{el}(\bar{r})$  и  $\rho_j^{Nucl}(\bar{R}_j)$  в действительности от  $\bar{r}$  и  $\bar{R}_j$  не зависят. Поэтому, в строгой квантовомеханической теории нет аналога классического понятия молекулярной струк-

туры (как бы мы ни понимали этот термин). Слова «в строгой теории» означают, что речь идет о состояниях молекулы, описываемых собственными функциями (53) ее полного нерелятивистского гамильтониана, вид которого приводится ниже.

Иными словами, представления о химической связи между атомами, о геометрии молекулы, ее симметрии и топологии и многие другие имеют смысл только в рамках определенных приближений, вообще говоря, не вытекающих из основных (или, как часто говорят, первых) принципов квантовой механики\*. В свою очередь, выбор приближения определяется не только характером постановки решаемой задачи, особенностями рассматриваемой системы, а также соображениями физического и математического порядка, но учитывает (чаще всего, неявно) весь рациональный опыт исторического развития данной предметной области, причем последний фактор не менее важен, чем все остальные.

В самом деле, что заставляет теоретиков, занимающихся изучением строения молекул, немало сил тратить на обсуждение проблем локализации молекулярных орбиталей, выбора оптимального анализа заселенностей и т. д.? Ведь в принципе расчет можно провести, используя делокализованные (канонические) молекулярные орбитали, или же ограничиться одноцентровым базисом, в результате чего при стандартном анализе заселенностей вся электронная плотность окажется отнесенной к одному атому молекулы. Однако в обоих случаях результаты расчетов не удастся интерпретировать в рамках традиционных химических представлений, т. е. в терминах химических связей, неподделенных электронных пар и т. д. И дело не только в необходимости учета старых, давно известных фактов типа аддитивности и трансферабельности многих молекулярных свойств, дело еще в стремлении согласовать квантовомеханическое описание с определенным исторически сложившимся стилем химического мышления. Но мы слишком забежали вперед, вернемся к нашей теме и посмотрим, как в квантовой химии «рождается» понятие молекулярной структуры.

---

\* При этом сама квантовая механика является приближенной теорией по отношению, скажем, к квантовой электродинамике.

## Адиабатическое приближение

Первый шаг на пути к квантовомеханическому аналогу классического понятия молекулярной структуры состоит в отделении поступательного (трансляционного) и вращательного движений молекулы как целого от внутримолекулярных движений. Это осуществляется посредством перехода от неподвижной (лабораторной) системы координат к координатам центра тяжести молекулярной системы и к относительным координатам\*. Не останавливаясь на математической стороне дела, заметим, что отделение поступательного движения приводит к радиально-неоднородному распределению электронной и ядерной плотности в молекуле, а отделение вращения обуславливает угловую неоднородность этого распределения.

В итоге структура химического соединения будет (после отделения указанных движений) определяться функциями  $\rho^{el}$  и  $\rho^{Nuc}$ .

Далее, как правило, используют так называемое адиабатическое (от греческого «адиабатос» — замкнутый, непроходимый) приближение или — другое название — приближение Борна—Оппенгеймера (1927 г.). Остановимся на нем подробнее.

### Модельная задача

Начнем с простой модельной задачи о движении частицы в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками, которую мы рассматривали в главе I. Но на этот раз несколько видоизменим ее условия: пусть существует внешняя сила, меняющая размер ящика по закону

$$a = a_0 + a_1 \sin \omega t$$

где  $\omega$  — циклическая частота, связанная с периодом движения стенки ( $T$ ) соотношением  $\omega = 2\pi/T$ ,  $a$  — размер ящика.

Допустим также, что скорость изменения ширины ящика  $a$  много меньше скорости движения частицы в нем. Тогда за малый интервал времени  $\Delta t \ll T$  величина  $a$  практически не изменится, тогда как частица

---

\* Детальное изложение этого вопроса читатель сможет найти в книге: Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976, с. 445—448, 655, 656.

успеет несколько раз «пробежать» от одной стенки до другой! Ясно, что это возможно, если время  $\tau$  одного пробега расстояния  $a_0$  будет много меньше  $T$  ( $\tau \ll T$ ).

Из сказанного следует, что во время  $\Delta t$  ( $\tau < \Delta t < T$ ) частица будет находиться в квазистационарном состоянии, так как за это время размер ящика, а потому и потенциальная энергия, практически не изменяется и можно считать, что частица будет оставаться в данный временной промежуток на некотором энергетическом уровне  $E_n$ , не меняя квантового числа  $n$ , хотя величина  $E_n$  будет медленно меняться во времени по закону:

$$E_n(t) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m(a_0 + a_1 \sin \omega t)^2}$$

Иными словами, состояние движения частицы, описываемое волновой функцией

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \left\{ \sin \left( x \sqrt{2mE_n(t)}/\hbar \right) \right\} e^{-i/\hbar \int_0^t E_n(t) dt}$$

будет как бы «подстраиваться» под медленное изменение внешних условий. В таких случаях говорят, что движение имеет адиабатический характер.

В соответствие с соотношением неопределенности, можно записать

$$mva_0 \sim \hbar$$

откуда:

$$v \sim \frac{\hbar}{ma_0}$$

Следовательно, расстояние  $a_0$  частица пройдет за время

$$\tau \approx \frac{a_0}{v} \approx \frac{ma_0^2}{\hbar}$$

Тогда приведенное выше условие  $\tau \ll T$  примет вид

$$T \gg \frac{ma_0^2}{\hbar}$$

или

$$\omega \ll \omega_p \quad (54)$$

где  $\omega_p = \frac{2\pi\hbar}{ma_0^2}$  — характеристическая частота движения частицы в потенциальном ящике.

Итак, если неравенство (54) выполнено, то можно говорить об адиабатическом («подстраиваемом») движении, если же частота внешнего поля  $\omega$  сравнима с собственной частотой  $\omega_p$  (случай резонанса), то состояние движения частицы изменяется и она переходит на другой энергетический уровень.

### Критерий адиабатичности

Можно ли применить подобные рассуждения к молекулам? Да, можно, причем двояко. Во-первых, из спектроскопии известно, что характеристические частоты электронов в молекулярных системах лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, тогда как частоты колебаний ядер — в инфракрасной области, так что  $(\omega^{el}/\omega^{Nuc}) \sim 100$  и критерий адиабатичности для молекул выполняется (правда, как мы увидим далее, — не всегда). Во-вторых, слоистое строение электронных оболочек атомов и молекул позволяет разделить электроны на группы в зависимости от скорости их движения, так как периоды движения оптических (валентных) электронов и электронов остова существенно различаются. В настоящее время адиабатическое разделение быстрых и медленных электронов применяется главным образом в теории атомов, и мы о нем в дальнейшем говорить не будем, сосредоточив внимание на адиабатическом разделении электронных и ядерных движений.

### Историческая справка

Это разделение широко используется в квантовой химии и в молекулярной спектроскопии. Исторически оно проводилось еще до появления квантовой механики. Первая попытка обосновать адиабатическое приближение принадлежала Борну и Гейзенбергу (1924 г.), но она оказалась неудачной, так как неправильно был выбран параметр малости, по которому производилось разложение энергии молекулы. Вторая попытка (Борн и Оппенгеймер, 1927 г.) удалась, в результате чего полуинтуитивные рассуждения химиков и спектроскопистов получили квантовомеханическое обоснование. В дальнейшем разработкой этого вопроса занимались как сам Борн, так и многие другие авторы.

Не вдаваясь в математические детали, рассмотрим основные особенности приближения Борна — Оппенгеймера.

### Уравнение для электронов

Запишем полный нерелятивистский гамильтониан молекулы, следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T}^{\text{Nucl}}(\bar{R}) + \hat{T}^{el}(\bar{r}) + \hat{U}(\bar{r}, \bar{R})$$

где  $\hat{T}^{\text{Nucl}}(\bar{R})$  и  $\hat{T}^{el}(\bar{r})$  —, соответственно, операторы кинетической энергии ядер и электронов,  $\hat{U}(\bar{r}, \bar{R})$  — оператор потенциальной энергии молекулы, включающей энергию притяжения электронов к ядрам, а также энергии межэлектронного и межъядерного отталкивания.

Уравнение Шредингера для молекулярной системы примет тогда вид:

$$\hat{H}\Psi(\bar{r}, \bar{R}) = E\Psi(\bar{r}, \bar{R})$$

где  $E$  — полная энергия молекулы, а  $\bar{R}$  и  $\bar{r}$  — совокупности ядерных и электронных координат (спиновые переменные не учтены).

Зависимость волновой функции от двух наборов динамических переменных ( $\bar{R}$  и  $\bar{r}$ ) выражает тот факт, что движения электронов и ядер в молекуле строго говоря, связаны между собой. Но, как уже отмечалось, этой связью часто пренебрегают, полагая, что указанные виды внутримолекулярных движений можно разделить, т. е. считать их как бы независимыми. Тогда подсистемы ядер и электронов будут характеризоваться каждая своей волновой функцией и своим уравнением Шредингера. Для электронной оболочки молекулы последнее может быть записано следующим образом:

$$\hat{H}^{el}\Phi_m(\bar{r}|\bar{R}) = \epsilon_m(\bar{R})\Phi_m(\bar{r}|\bar{R}) \quad (55)$$

где  $\hat{H}^{el} = \hat{T}^{el} + \hat{U}(\bar{r}|\bar{R})$  — электронный гамильтониан.

Собственные значения  $\epsilon_m(\bar{R})$  и собственные функции  $\Phi_m(\bar{r}|\bar{R})$  этого уравнения характеризуются набором квантовых чисел электронного состояния ( $m$ ) и зависят от ядерных координат не как от динамических переменных, а как от параметров, поскольку от них как от параметров зависит  $\hat{H}^{el}$ . По этой причине ядерные координаты в формуле (55) отделены от координат электронов вертикальной чертой.

Таким образом, для каждого фиксированного  $\bar{R}$ , т. е. для каждой фиксированной ядерной конфигурации, собственная функция  $\Phi_m(\bar{r}|\bar{R})$  гамильтониана  $\hat{H}^{el}$  описывает состояние движения электронов в поле неподвижных ядер. Собственные значения гамильтониана  $\hat{H}^{el}$ , т. е.  $\epsilon_m(\bar{R})$ , называются *электронными термами* молекулы. Каждый электронный терм представляет собой энергетическую гиперповерхность в 3К-мерном пространстве ядерных координат.

### Уравнение для ядер

Подсистема ядер, при заданном электронном состоянии, в рассматриваемом приближении описывается волновыми функциями  $\chi_{mk}(\bar{R})$ , которые характеризуются совокупностью квантовых чисел  $k$  ядерных состояний и являются собственными функциями гамильтониана  $\hat{H}^{Nucl}$ :

$$\hat{H}^{Nucl} \chi_{mk}(\bar{R}) = [\hat{T}^{Nucl} + \epsilon_m^{ad}(\bar{R})] \chi_{mk}(\bar{R}) = E \chi_{mk}(\bar{R}) \quad (56)$$

где выражение

$$\epsilon_m^{ad}(\bar{R}) = \epsilon_m(\bar{R}) + \int \Phi_m(\bar{r}|\bar{R}) \hat{T}^{Nucl} \Phi_m(\bar{r}|\bar{R}) d^3\bar{r}$$

называется *адиабатическим потенциалом*. Как правило, в качестве  $\epsilon_m^{ad}(\bar{R})$  используют электронный терм молекулы, т. е.  $\epsilon_m^{ad}(\bar{R}) \equiv \epsilon_m(\bar{R})$ .

Полная волновая функция молекулы  $\Psi_{mk}(\bar{r}, \bar{R})$  в адиабатическом приближении вычисляется в виде произведения ядерной и электронной функций:

$$\Psi_{mk}(\bar{r}, \bar{R}) = \chi_{mk}(\bar{R}) \Phi_m(\bar{r}|\bar{R}) \quad (57)$$

При квантовомеханическом рассмотрении молекулы в приближении Борна — Оппенгеймера сначала решается электронное уравнение (55), а затем полученные значения электронных термов  $\epsilon_m(\bar{R})$  используются для исследования динамики ядер, описываемой уравнением (56).

### Коварная теорема

Без преувеличения можно сказать, что большая часть квантовохимических работ выполняется в адиабатическом приближении. Однако, как показывает

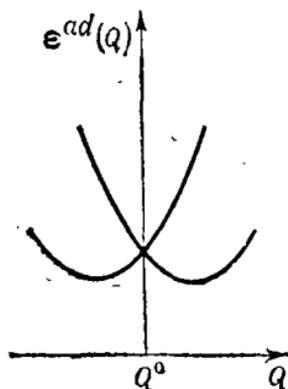


Рис. 24. Адиабатический потенциал вблизи точки вырождения.

детальный математический анализ, при наличии электронного вырождения это приближение оказывается неприменимым. В этом случае адиабатический потенциал теряет смысл потенциальной энергии ядер (и, соответственно, поверхности потенциальной энергии), становясь формальным понятием. Вместе с ним теряют физический смысл и отдельные состояния вырожденного электронного терма, которые полностью смешиваются с колебаниями ядер и образуют качественно новые состояния, называемые *вибронными* или *электронно-ядерными*. Кроме того, при конфигурации ядер  $Q^0 = \{Q_1^0, \dots, Q_K^0\}^*$ , отвечающей наличию электронного вырождения существуют некоторые особенности в поведении адиабатического потенциала, описываемые *теоремой Яна — Теллера*. Содержание этой теоремы, которую мы здесь приводим в формулировке И. Б. Берсукера, состоит в следующем.

Пусть адиабатический потенциал  $\epsilon^{ad}(Q_1, \dots, Q_K)$  нелинейной симметричной молекулы, являющийся формальным решением электронного уравнения Шредингера, имеет несколько пересекающихся в точке  $Q^0$  ветвей. (Для примера, на рис. 24 представлен случай двукратного вырождения, т. е. когда двум электронным состояниям  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  нелинейной симметричной молекулы отвечают в точке  $Q^0$  одинаковые значения  $\epsilon^{ad}$ , т. е. имеет место пересечение ветвей адиабатического потенциала). Тогда в этой точке потенциал не имеет минимума. Иными словами, для нелинейной симметричной многоатомной системы в случае электронного вырождения всегда найдутся такие ядерные смещения, для которых  $(\partial \epsilon / \partial Q)_{Q^0} \neq 0$ .

При этом оказывается, что получаемое основное вибронное состояние обладает той же кратностью вы-

\* Здесь  $Q_l$  — совокупность координат  $l$ -го ядра, но координат не декартовых, а нормальных, использование которых позволяет записать энергию колебаний в наиболее простом виде (см. нашу книгу «Симметрия в мире молекул», Л.: Химия, 1976).

рождения, той же мультиплетностью и теми же прочими сопоставимыми характеристиками, что и исходный электронный терм при максимально симметричной конфигурации ядер.

Поэтому отсутствие минимума адиабатического потенциала вблизи точки вырождения, вообще говоря, нельзя интерпретировать как условие *обязательного самопроизвольного* искажения исходной симметричной ядерной конфигурации и перехода к новой, менее симметричной и потому лишенной исходного вырождения.

Короче говоря, вблизи точки вырождения адиабатический потенциал минимума не имеет, но изменится ли от этого ядерная конфигурация, сказать заранее, без рассмотрения уравнения Шредингера для подсистемы ядер, нельзя.

### **С точки зрения химика**

Вернемся, однако, к приближению Борна — Оппенгеймера. Для химика его значение чрезвычайно велико, так как оно привносит в теорию строения молекул широкий круг фундаментальных понятий. Прежде всего сюда относятся практически все стереохимические понятия и представления (длина химической связи, угол между связями, конформация, конфигурация, симметрия ядерного полиэдра и т. д.), а также понятия многомерной поверхности потенциальной энергии и потенциальной кривой и многие, многие другие, которые вне рамок адиабатического приближения теряют смысл.

Более того, это приближение позволяет обосновать рассмотрение химической связи как «электронного» явления и сформулировать критерий ее образования на языке потенциальных поверхностей (или кривых), т. е. позволяет утверждать, что основному состоянию химически связанных атомов соответствует минимум на потенциальной поверхности (кривой).

Тяга к интерпретации явлений в терминах понятий, органически связанных с адиабатическим приближением, у химика столь велика (ибо тяга эта закалена и укоренена в более чем вековой традиции химического мышления), что даже в случаях его неприменимости наблюдается тенденция сохранить хоть в какой-то мере традиционный стиль химического теоретизирования. Однако открытия современной химии неумолимо ломают старые каноны.

Структура химического соединения в значительной степени определяется особенностями потенциальной поверхности, которая может иметь множество минимумов с различными характеристиками. Рассмотрим несколько наиболее важных случаев.

### Изомеры и квантовая механика

Если минимумы на потенциальной поверхности достаточно глубоки и неэквивалентны, т. е. различаются по глубине и (или) по форме, то каждая волновая функция ядер  $\chi_{mk}(\bar{R})$  будет локализована в окрестности одного из них и молекулярная структура будет характеризоваться координатами этого минимума ( $\bar{R}^{\min}$ ). Каков химический смысл этого утверждения? Он состоит в том, что каждому минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечает определенная ядерная конфигурация, при этом конфигурации с наиболее глубоким минимумом будет соответствовать основное состояние ядерной подсистемы молекулы, тогда как остальным конфигурациям — возбужденные состояния этой же молекулы. Таким образом, квантовомеханически мы имеем одну и ту же молекулярную систему в различных ядерных состояниях, каждому из которых отвечает свое распределение электронной плотности и своя совокупность свойств. Но в силу того, что переход из одной конфигурации в другую сильно затруднен (из-за большой глубины и неэквивалентности минимумов) химик воспринимает ядерные состояния, локализованные в окрестностях каждой такой «потенциальной бездны», как разные химические соединения с одинаковым брутто-составом и называет их *изомерами*.

Например, взаимные превращения так называемых валентных изомеров бензола



могут осуществляться фотохимически, тогда как термические превращения невозможны вследствие высоких потенциальных барьеров между минимумами, а

туннельные переходы — вследствие неэквивалентности последних, а также из-за их большой высоты и ширины.

В настоящее время понятие изомерии заметно усложнилось. Возросло, по сравнению с прошлым веком, число различных видов изомерии (особенно, стереоизомерии). Кроме того, нет единого мнения относительно правомерности использования этого понятия в случаях, когда вещества нестабильны (например, циклооктатетраен, [4.2.0]-бициклооктатриен и т. д.), т. е. когда, в отличие от рассмотренной выше ситуации, разделяющие минимумы барьеры невысоки. Это, в свою очередь, требует уточнения выражения «глубокий минимум». По мнению некоторых исследователей (Э. Илиела, В. Прелога, К. Мислоу и др.), разумно рассматривать одинаковые по составу соединения как изомеры, если барьеры между соответствующими минимумами выше  $kT$  (т. е. выше 2,5 кДж/моль при 25 °С).

### Аммиак наизнанку

Теперь обратимся к потенциальным поверхностям, минимумы которых глубоки, но эквивалентны. В этом случае волновые функции  $\chi_{mk}(\bar{R})$  будут локализованы по таким минимумам. В простейшем случае эту ситуацию можно смоделировать, рассмотрев одномерное движение частицы в поле потенциала с двумя эквивалентными минимумами.

Впервые такая задача была поставлена Ф. Хундом в мае 1927 г. Он показал возможность существования энергетически равноценных ядерных конфигураций многоатомных молекул, причем время перехода из одной конфигурации в другую может, по его словам, «иметь порядок от атомных до космических величин» в зависимости от высоты барьера. Впоследствии аналогичные задачи рассматривались многими физиками в связи с разнообразными проблемами — А. Нордхеймом (1927 г.) при изучении термоэлектронной эмиссии, Р. Оппенгеймером (1927 г.) при исследовании поведения атома водорода во внешнем электрическом поле и, наиболее известный пример, Г. Герни, Э. Кондоном и Г. А. Гамовым (1928 г.) в теории  $\alpha$ -распада атомных ядер.

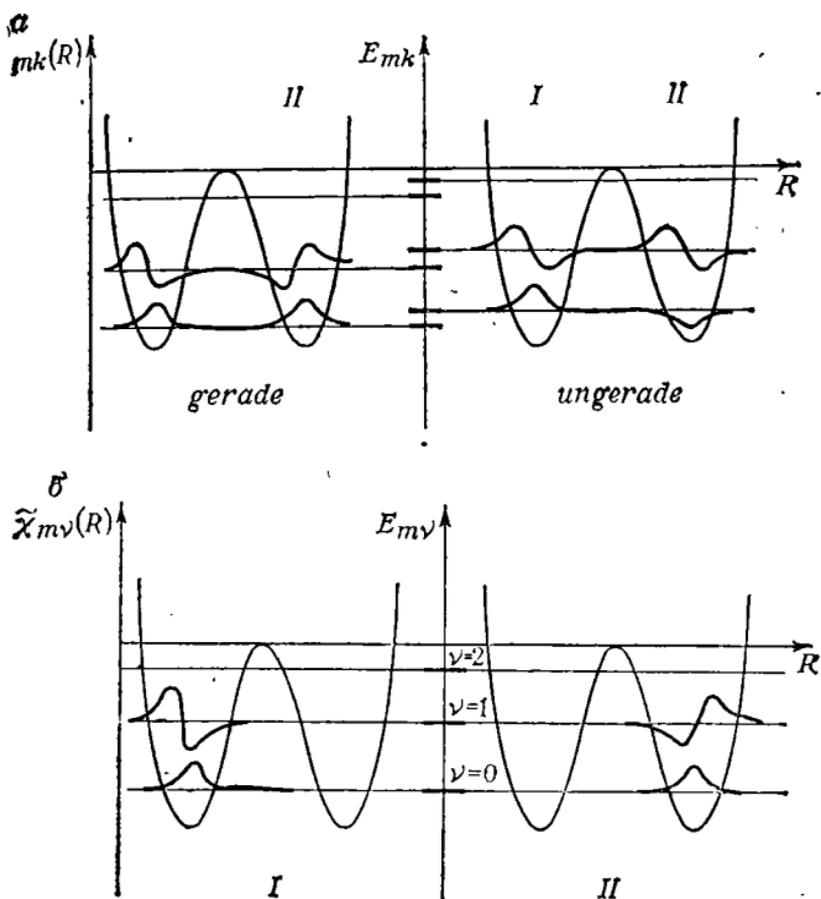


Рис. 25. Волновые функции и спектр энергии при одномерном движении частицы в поле потенциала с двумя эквивалентными минимумами: а — точные волновые функции ядер, делокализованные по минимумам; б — функций ядер, локализованные в окрестностях одного из минимумов.

Не вдаваясь в обсуждение математической стороны дела, отметим лишь наиболее существенные качественные аспекты проблемы Хунда. Самой важной чертой энергетического спектра, получаемого при рассмотрении этой проблемы, является его «парный» (дублетный) характер, поскольку соответствующие волновые функции могут быть как симметричны, так и антисимметричны относительно плоскости, проходящей через начало координат и перпендикулярной оси  $R$  (рис. 25а). Иными словами, спектр энергии включает пары колебательных энергетических уровней  $E_{mv}^{(g)}$  и  $E_{mv}^{(u)}$  ( $\nu$  — колебательное квантовое число), расстояние между которыми ( $\Delta E_{mv}$ ) мало по сравнению

с расстоянием между уровнями одной симметрии —  $g$  (от нем. gerade — четный) и  $u$  (ungerade — нечетный).

Если условие малости  $\Delta E_{mv}$  выполнено, то каждая пара функций  $\chi_{mv}^{(g)}$  и  $\chi_{mv}^{(u)}$  может быть преобразована в две эквивалентные функции

$$\tilde{\chi}_{mv}^I(\bar{R}) = 1/\sqrt{2} [\chi_{mv}^{(g)}(\bar{R}) + \chi_{mv}^{(u)}(\bar{R})]$$

и

$$\tilde{\chi}_{mv}^{II}(\bar{R}) = 1/\sqrt{2} [\chi_{mv}^{(g)}(\bar{R}) - \chi_{mv}^{(u)}(\bar{R})]$$

каждая из которых локализована в окрестности одного из минимумов (I или II) (рис. 25б) и характеризуется средней энергией колебательного уровня  $\nu$ :

$$E_{m\nu} = \frac{1}{2} [E_{m\nu}^{(g)} + E_{m\nu}^{(u)}]$$

В этой ситуации структуру химического соединения нельзя рассматривать независимо от методов его экспериментального исследования, которое связано с возмущением исходного состояния изучаемого объекта.

Хорошим примером может служить молекула аммиака. Как было экспериментально установлено на основании анализа ее вращательного спектра, в  $\text{NH}_3$  имеют место инверсионные колебания, т. е. молекула как бы «выворачивается наизнанку». Определенный из микроволновых спектров барьер инверсии оказался равным  $\approx 24,3$  кДж/моль. Какой «предстанет» эта молекула перед исследователем, зависит от метода ее изучения.

Если энергия возмущения, характерная для данного метода, меньше энергии расщепления колебательных уровней, то наблюдается делокализация ядерной плотности по эквивалентным минимумам. Молекула аммиака в этом случае будет иметь симметрию  $D_{3h}$  (тригональная бипирамида) и нулевой дипольный момент.

Если же энергия возмущения имеет тот же порядок что и  $\Delta E_{m\nu}$  или больше этой величины, то ядра локализуются в окрестности одного из минимумов. Тогда для аммиака экспериментально наблюдается структура с симметрией тригональной пирамиды ( $C_{3v}$ ) и с отличным от нуля дипольным моментом.

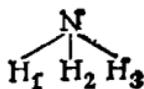
Из сказанного ясно, что для классификации состояний инверсионно-нежестких молекул пользоваться обычными точечными группами симметрии основной конфигурации уже нельзя. Например, группа  $C_{3v}$  не годится для описания колебательно-вращательных состояний молекулы аммиака, так как не учитывает возможность инверсионной перестановки ядер.

В 1963 г. английский ученый Лонге-Хиггинс предложил использовать для таких случаев перестановочные группы\*. Для молекулы такая группа включает следующие операции симметрии:

$E$  — идентичная операция

$\{(123), (132)\}$  — циклические перестановки атомов водорода

$\{(12), (13), (23)\}$  — парные перестановки атомов водорода



$E^*$  — инверсия ядер относительно центра массы молекулы и две сложные («комбинированные») операции

$\{(123)^*, (132)^*\}$  — циклическая перестановка плюс инверсия и

$\{(12)^*, (13)^*, (23)^*\}$  — парные перестановки с последующей инверсией.

По теореме Кэли любая конечная группа  $G$  порядка  $n$  изоморфна подгруппе группы перестановок  $P_n$ , а в ряде частных случаев  $G$  может быть изоморфна и самой группе  $P_n$ . Так, например, описанная выше группа перестановок изоморфна точечной группе  $D_{3h}$  ( $E \equiv E, (123) \equiv C_3, (12) \equiv C_2, E^* \equiv \sigma_h, (12)^* \equiv \sigma_v, (123)^* \equiv S_3$ ) и состояния молекулы аммиака можно классифицировать по неприводимым представлениям этой группы.

### Величина барьеров

Несколько слов следует сказать о влиянии природы лигандов и центрального атома на инверсионную нежесткость.

---

\* О перестановочных группах см. гл. VII нашей книги «Молекулы без химических связей». В более полном виде теория таких групп изложена в книге: И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, М.: Наука, 1969.

Как показали исследования, замещение атомов водорода в аммиаке на более электроотрицательные лиганды, имеющие неподделенные электронные пары, например галогены,  $-\text{NH}_2$  (и вообще  $-\text{NR}_2$ ),  $-\text{OR}$ , приводит к заметному увеличению инверсионного барьера. Так, последовательное замещение водорода на фтор ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{F} \rightarrow \text{NHF}_2 \rightarrow \text{NF}_3$ ) сопровождается резким возрастанием барьера с 24,3 кДж/моль ( $\text{NH}_3$ ) до  $\approx 84$ ,  $\approx 176$  и 314 кДж/моль. Наоборот, электроположительные заместители понижают барьер, стабилизируя плоскую структуру, как это имеет место в соединениях  $\text{NH}_2\text{BH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{Li}$ ,  $\text{NH}_2\text{BeH}$  и т. д.

Что касается влияния природы центрального атома на величину барьера инверсии, то для молекул состава  $\text{AX}_3$  инверсия наиболее отчетливо проявляется, когда А — атом элемента главной подгруппы V группы или изоэлектронный с ним ион ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и т. д.).

### Короткая жизнь энергетического уровня

Расщепление колебательного уровня ( $\Delta E_v$ ) можно связать со временем его жизни  $\tau_v$ . Произведение этих величин имеет порядок постоянной Планка:  $\tau_v \Delta E_v \sim \hbar$ .

В частном случае двух эквивалентных минимумов и одной колебательной (инверсионной) координаты (модельная задача) можно показать, что вероятность  $D_v$  прохождения системы из одной потенциальной ямы в другую равна:

$$D_v = \frac{\pi}{h\nu_v} \Delta E_v$$

где  $\nu_v$  — частота колебаний в одной из потенциальных ям.

Тогда «частота туннелирования» ядер сквозь потенциальный барьер определяется как произведение  $D_v \nu_v$ , а величина, обратная этому произведению, будет характеризовать время жизни колебательного уровня  $\nu$ :

$$\tau = \frac{1}{\nu_v D_v} = \frac{\hbar}{\pi \Delta E_v} = \frac{2\hbar}{\Delta E_v}$$

откуда  $\tau \Delta E_v = 2\hbar$ .

Энергия возмущения, вызываемого «вмешательством» прибора при экспериментальном изучении структуры химического соединения, также может быть связана со временем взаимодействия «молекула — прибор»  $\tau'$ , причем различные экспериментальные методы характеризуются разными значениями этой величины:

Метод	$\tau', \text{с}$
Электроннография	$10^{-20}$
Нейтроннография	$10^{-18}$
Рентгенография	$10^{-18}$
УФ-спектроскопия	$10^{-15} - 10^{-14}$
ИК- и КР-спектроскопия	$10^{-13}$
ЭПР	$10^{-4} - 10^{-8}$
ЯМР	$10^{-1} - 10^{-9}$
Исследование молекулярных пучков	$10^{-6}$

Для сравнения укажем «времена жизни»  $\tau$  (в с) некоторых локализованных состояний при  $v = 0$ :

$\text{NH}_3$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{ND}_3$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
$\text{PH}_3$	$10^{-3}$	$\text{AsH}_3$	10
$\text{PCl}_5$	$10^4$	$\text{PF}_5$	$10^{-5}$

Из этих данных видно, в частности, что для молекулы аммиака электроннографическим методом определяется структура  $C_{3v}$ , а метод ЯМР или исследование молекулярных пучков свидетельствуют о более высокой симметрии  $D_{3h}$ . В первом случае молекула  $\text{NH}_3$  обладает ненулевым постоянным дипольным моментом, во втором случае он отсутствует.

### Овраги и мелкие минимумы

Когда молекулярная система обладает потенциальной поверхностью со множеством минимумов, разделенных малыми и легко преодолимыми барьерами, то ее структура уже не может характеризоваться ядерной конфигурацией, так как плотность распределения ядер  $\rho_j(\bar{R}_j)$  в этом случае существенно делокализована. Атомы или фрагменты таких молекул постоянно мигрируют из одной внутримолекулярной области в другую на расстояния порядка длины химической связи и более.

В качестве примера приведем молекулу цианида лития. Расчет и эксперимент показали, что линейная

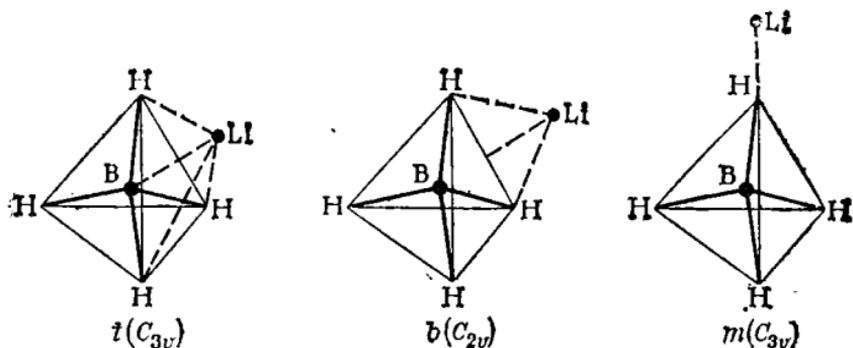


Рис. 26. Три экстремальные конфигурации иона  $\text{Li}^+$  и аниона  $[\text{BH}_4]^-$ .

изоцианидная конфигурация  $\text{Li} \rightarrow \text{N}=\text{C}$  является основной — ей отвечает минимум адиабатического потенциала. Однако энергетический барьер на пути миграции катиона лития, ведущей к образованию цианидной структуры ( $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$ ), невелик и составляет около 26,3 кДж/моль. В случае миграции  $\text{NaNc} \rightarrow \text{NaCN}$  барьер еще ниже (примерно в два раза). Небольшая величина барьеров приводит к деформационным колебаниям большой амплитуды, если  $E_{\text{возб}}$  меньше высоты миграционного барьера ( $h_{\text{мигр}}$ ) и к «скольжению» катиона щелочного металла вокруг аниона при  $E_{\text{возб}} \geq h_{\text{мигр}}$ .

Для ряда молекул, таких как  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$  и т. д., на потенциальной поверхности имеется по три экстремальные точки, в которых катион щелочного металла координирован с тремя (конфигурация типа  $t$ ), двумя ( $b$ ) и одним ( $m$ ) лигандом (рис. 26). Абсолютному минимуму отвечает конфигурация типа  $t$ . Так как в окрестностях минимумов потенциальные поверхности имеют пологий характер, то небольшой энергии возбуждения (порядка нескольких десятков кДж/моль) оказывается достаточно для внутримолекулярной перегруппировки. Так, ион  $\text{Li}^+$  может «квазисвободно» мигрировать вокруг тетраэдрического аниона  $\text{BH}_4^{1-}$  по поверхности, близкой к сфере. Структура молекулы  $\text{LiBH}_4$  будет тогда характеризоваться эффективной усредненной конфигурацией с симметрией  $T_d$ , что наглядно изображено на рис. 27 (взято из работы О. П. Чаркина).

Подобных «структурных формул» классическая химия не знала. Не знала их и квантовая химия до

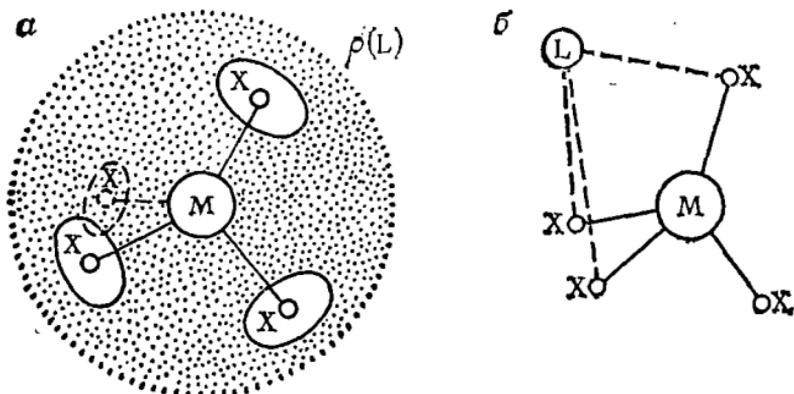


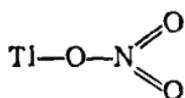
Рис. 27. Схематическое изображение структуры молекулы  $LMX_4$ :  
 а — глобально нежесткой; б — жесткой.

начала 60-х гг., и только изучение нежестких молекул заставило пересмотреть традиционное понимание термина «молекулярная структура».

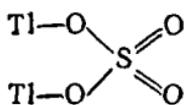
### Кстати, о формулах!

Надо сказать, что привычные, школьные, структурные (или графические) формулы соединений далеко не всегда оказываются адекватными, даже если оставить в стороне вопрос о структурной нежесткости молекул. Приведем один пример. Как следует записать структурные формулы нитрата и сульфата таллия (I)?

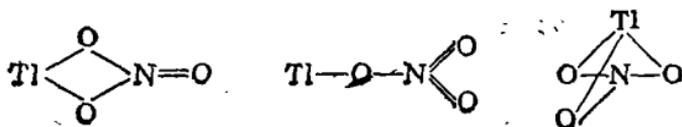
Если задать такой вопрос школьнику, он начертит для  $TlNO_3$  следующую графическую формулу



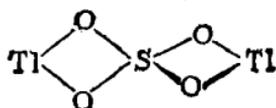
а для  $Tl_2SO_4$ :



Однако, как показывают электронографические исследования, в парах нитрата таллия сосуществуют три структуры



причем первая преобладает (71%). Для сульфата реализуется также неклассическая структура:



Как видим, порядок связи атомов может быть разным.

Итак, понятие молекулярной структуры далеко не однозначно и включает в себя и топологическое понимание структуры, восходящее к А. М. Бутлерову, и электронную структуру соединения, и его ядерную структуру.

Однако наше рассмотрение последней будет неполным, если мы не остановимся на таких стереохимических понятиях, как конформация, конфигурация и др. Они часто встречаются в литературе, но смысл их не всегда ясен.

#### ЕЩЕ РАЗ О ГЕОМЕТРИИ ЯДЕРНОГО ОСТОВА \*

Чтобы правильно ориентироваться в современных спорах об интерпретации терминов «конформация», «конформер», «конформационный переход» и др. (о чем мы порассуждаем позже), необходимо представлять их генезис.

#### «Откуда есть пошла...»

Симптоматично, что сформировавшийся на протяжении жизни одного поколения конформационный анализ стал уже обрастать легендами. Наиболее странная и романтическая из них связывает появление термина «конформация» с литературными пристрастиями выдающегося английского химика У. Н. Хоурта.

В. И. Соколов в монографии «Введение в теоретическую стереохимию» (1979 г.) пишет: «Английское слово conformation ввел Хоурт в 1927 г. ...Впервые оно зарегистрировано в поэзии Эдгара По». В журнале «Химия и жизнь» (№ 1 за 1978 г.) З. Е. Гельман уточняет, что слово это использовано Э. По не в поэзии, а в прозе, а именно в рассказе «Береника», по-

\* Этот раздел написан канд. хим. наук С. М. Шевченко.

явившемся в 1874 г. Оба автора ссылаются на весьма авторитетный источник — М. Стейси, одного из ближайших учеников и коллег Хоурта. Однако в статье Стейси, представляющей собой запись инаугурационной лекции по случаю получения первой Хоуртовской мемориальной медали Химического общества, сказано буквально следующее: «Доктор Р. С. Типсон сообщил мне следующую цитату из „Береники“ Э. А. По (приводится цитата — С. Ш.). Хотя Хоурт часто цитировал поэтов, например Мильтона, Робера Бриджеса и т. д., я сомневаюсь, взял ли он слово из этого источника, но, конечно, он всегда размышлял о размерах своих ныне хорошо изученных кольчатых систем, и он был очарован широкими различиями в устойчивости колец, и вообще нет сомнения, что он мог думать в трех измерениях». Кроме того, З. Е. Гельман, хотя и связывает термин «конформация» с Э. По, справедливо отмечает, что (вопреки мнению В. И. Соколова) слово conformation — вовсе не неологизм великого романтика, оно гораздо более древнего происхождения. «Словарь английского языка на исторических принципах» Мэррея (1901 г.) указывает на 1511 г. как на дату первого появления этого слова в письменном источнике. Оно встречается и, скажем, у Бена Джонсона (1637 г.), не менее Э. По популярного в англоязычных странах. Таким образом, ответ на вопрос, «откуда пришло в химию слово конформация?» однозначен: из литературного английского языка.

### **Зачем нужны новые слова!**

Но важно другое: почему именно это слово Хоурт, произвел, если можно так выразиться, в термины, причем столь удачно, что он в конечном счете прижился? И вообще, почему потребовался новый термин помимо обычного слова «форма»? Кстати, в русском переводе знаменитой книги Хоурта «Строение сахаров» именно «форма» фигурирует на месте оригинальной «конформации».

Здесь важно не допустить распространенной в отечественной литературе ошибки: обсуждая иноязычный термин, имеющий в русском языке хождение в среде специалистов, авторы иногда забывают, что собственно научным термином, который должен обозна-

чать лишь строго определенное понятие, он является лишь для нас. Для носителей того языка, из которого он пришел, он — слово, смысл которого «интуитивно ясен». В такой ситуации мы нередко находимся в более выгодном положении, чем носители языка, в котором термин впервые возник, поскольку для них данное слово обладает не единственным значением; но более или менее широким спектром значений. В результате может возникнуть двусмысленная ситуация, когда разные исследователи одинаково называют разные вещи. В полной мере такая неприятная возможность осуществилась и в случае понятия «конформация».

По нашему мнению, введение в химический обиход слова conformation главным образом было инспирировано тем, что спектр его значений много уже, нежели у гораздо более старого и более распространенного слова form. Слово form в английском языке, равно как и «форма» в русском, обнимает столь широкий круг явлений, что не может рассматриваться как термин; при его использовании смысл явления может оказаться затемненным. Когда же потребовалось подобрать понятие, описывающее не всю совокупность форм, а определенного вида формы молекул, и пришлось на помощь понятие conformation, одно (из трех) значение которого как нельзя более подходило к существу описываемого явления: способ, которым вещи придана форма посредством определенного расположения ее частей; форма, зависящая от расположения частей; структура, организация. Отметим еще, что слово conformation издавна использовалось в анатомии, означая там взаимное расположение частей человеческого тела. Оттуда, кстати, оно и попало в рассказ Э. По «Береника», где возникает в соответствующем контексте.

### **Молекула становится реальностью**

В конце 20-х гг. нашего века появились первые экспериментальные данные по геометрии насыщенных циклов. Молекула окончательно «обрела плоть и кровь», перестав быть до некоторой степени умозрительной конструкцией. Стало ясно, что молекулу как таковую можно измерить, и наиболее прозорливые химики почувствовали большие перспективы, таящиеся в такой возможности, предугадывая связь важных физико-химических свойств с тонкими особенностями стереохимии соединения. Хоурт одним из

первых стал широко использовать молекулярные модели — пространственные конструкции из шариков и стержней, дающие верное представление о взаимном расположении частей молекулы. Необычайная простота таких приспособлений не помещала им оказать (и оказывать по сей день) большую помощь химикам-органикам.

В своей монографии «Строение сахаров» (1929 г.) Хоурт писал именно о «конформациях моделей», которые, в его понимании, должны были отражать реально наблюдаемую геометрию структурных единиц сахаров. Термин «конформация» должен был служить целям отграничения и объединения определенного вида структурной информации. Ныне мы ясно понимаем, что необычайная важность для химии тонких структурных эффектов, относящихся к сфере конформационного анализа, сделала вполне оправданным введение особого термина для их обозначения. Однако к моменту выхода монографии Хоурта появились лишь первые разрозненные данные (рентгеноструктурного анализа и химических исследований), подтвердившие теорию неплоских циклов Заксе — Мора. Поэтому обобщения и вывод о перспективности этой теории представляются авторам поздней монографии «Конформационный анализ» (Э. Илиел и др., 1965 г.) «несколько преждевременными».

В действительности, заслуга Хоурта и заключается в том, что он указал на перспективность конформационных исследований. Хотя это смелое предвидение впоследствии полностью оправдалось, недостаток «предмета обобщения», т. е. работ, рассматривающих форму молекул, привел к тому, что само обобщение, то есть понятие конформации, показалось ненужным и не появлялось в литературе в течение двадцати лет. Такая же судьба постигла и термин «конstellация», введенный Эбелем в его главе фундаментального коллективного труда «Stereochemie» в связи с обсуждением кресловидной и ваннообразной форм циклогексана, а также *гош*- и *транс*-изомеров дизамещенных этанов. Он не ссылался на книгу англичанина, однако в его работе приведены ссылки на оригинальные статьи Хоурта того же периода. Поэтому можно предпологать, что Эбель был знаком с подходом Хоурта к строению углеводов. Основное значение публикации Эбеля заключается в том, что в ней была четко высказана мысль о связи конформационной (конstellационной) изомерии с внутримолекулярным движением, а именно — с внутренним вращением вокруг ординарной связи углерод — углерод.

## ФИЗИКИ И ХИМИКИ

В течение последующего двадцатилетия, когда работы, относимые ныне к сфере конформационного анализа, появлялись «по капле», существовал определенный разрыв между структурными исследованиями и исследованиями внутреннего вращения. Скорее всего, это можно объяснить тем, что результаты первых представляли тогда интерес прежде всего для химиков (хотя и не сразу входили в их обиход), тогда как последние оставались «внутренним делом» физики. Исследования внутреннего вращения развивались, в связи с появлением новых для того времени спектральных методов, интенсивно, и уже в 1944 г. был опубликован важ-

нейший обзор М. В. Волькенштейна в «Успехах химии» — обзор, содержащий основы учения о ротационной изомерии. Развита на основе этого учения поворотной-изомерная модель оказалась весьма плодотворной в физике макромолекул, однако связь работ по внутреннему вращению с химией не выглядела очевидной и химии, по существу, мало интересовались этими работами. Невидимая стена, еще разделявшая в те годы физику и органическую химию, мешала и физикам получить правильное представление о ценности их работ. Публикации Хоурта и Эбеля и даже послевоенные статьи, содержащие конформационный подход и терминологию, были, по-видимому, физикам неизвестны, и поэтому термин «конформация» не сразу проник в физическую литературу.

## Второе рождение

После второй мировой войны объем стереохимической информации стал резко расти. Теперь уже количество экспериментальных данных настоятельно требовало обобщения, единой концепции. Поэтому и был заново введен в литературу старый термин, оказавшийся по своему смыслу идеально подходящим к новому времени. Второе рождение термин «конформация» обрел в 1950 г. в статье будущего Нобелевского лауреата Д. Бартона, в которой без каких-либо ссылок дается следующее определение: «Слово конформация используется для того, чтобы обозначать различающиеся ненапряженные расположения в пространстве набора валентно связанных атомов». По нашему мнению, отсутствие ссылки на Хоурта здесь — не случайный грех, поскольку она отсутствует и в более поздней публикации Бартона. При этом в последней есть ссылка на статью В. Прелога, в которой в аналогичном смысле используется термин «конstellация»: «Как конstellации мы определим те формы молекул, которые проистекают из свободного вращения вокруг одинарных связей, например кресло и ванна циклогексана». В свою очередь, в этой обзорной работе Прелог не ссылается ни на Эбеля, ни, тем более, на Хоурта.

## О пользе неформального общения

Интересно здесь то, что по своему духу определение англичанина Бартона явно восходит к Хоурту, а определение Прелога, работавшего в немецкоязычной среде, к Эбелю. Вышеизложенное позволяет предположить, что слова «конформация» и «конstellация» все-таки существовали в научном обиходе между 1929 и 1950 гг. но — лишь в устной речи, причем происхождение их было забыто. Они не проникали в публикации, поскольку, как уже было сказано, до конца 40-х гг. объем и, казалось, значение структурнохимических исследований не требовали особой терминологии. Ведь введение терминологии — это признак обособления какого-то раздела науки, а прежде чем обо-

собраться, он должен сложиться. Так, еще в 1948 г. Бартон использовал слова «форма» и «конфигурация» там, где в 1950 г. он уже применял слово «конформация».

Как известно, непосредственное общение специалистов чрезвычайно важно для плодотворных исследований, особенно в новых областях. Так что есть основания считать, что вклад Хоурта и Эбеля заключается не только в том, что они несколько опередили свое время, но и в том, что их взгляды оказали непосредственное влияние на подход к вопросам стереохимии следующего поколения ученых.

Если теоретические концепции слишком опережают свое время, они, как правило, остаются незамеченными и не оказывают прямого влияния на развитие науки. Если они в точности соответствуют достигнутому уровню познания, их роль — лишь роль стартовой площадки для последующего взлета. Наиболее удачным является промежуточный вариант, при котором взгляды, высказанные «с небольшим опережением», определяют направление последующих изысканий и подход к новым явлениям.

Термин «конформация», по нашему мнению, имеет концептуальный характер, поскольку, как постепенно выяснилось, с ним связан определенный подход к стереохимии, приведший к возникновению целой группы производных понятий (конформер, конформационный переход, конформационный эффект и т. д.) и к выделению конформационного анализа в самостоятельную область химии.

Неформальное общение осуществляется преимущественно в пределах одного коллектива исследователей, знакомство же со взглядами прочих групп, в особенности, если речь идет о группах зарубежных, происходит, как правило, по публикациям или официальным выступлениям. Поэтому, вероятно, до появления работ 1950 г. слова «конформация» и «констелляция» использовались, соответственно, в англо- и немецкоязычных группах независимо. После этих публикаций названные термины стали широко использоваться в печатных работах, и уже к середине 1950-х гг. оформились принципы конформационного анализа, главным из которых является связь физических и химических свойств соединения с предпочти-

тельной конформацией его молекулы. Подготовка основополагающего обзора «Принципы конформационного анализа» потребовала от Д. Бартона и Р. Куксона изучения истории вопроса, и только тогда было восстановлено авторство Хоурта и Эбеля. В этом обзоре утверждалась эквивалентность терминов «конформация» (в английской химической литературе), «констелляция» (в немецкой химической литературе) и «вращательный изомер» (в литературе по химической физике). С тех пор конформационная изомерия стала прочно ассоциироваться с внутренним вращением и низкими потенциальными барьерами. Слово «констелляция» постепенно исчезло из научного обихода (поскольку его использование имело смысл лишь для ограниченного круга исследователей).

### **Торжество конформационного анализа**

Одновременный выход в 1965 г. монографий «Конформационный анализ», о которой мы уже упоминали, и «Конформационная теория» М. Ханака ознаменовал окончательное становление конформационного анализа. Традиции, зачастую не воспринимаемые сознательно, нередко определяют использование теоретических концепций и терминологии. Термин «конформация» появился в органической химии, и поэтому конформационный анализ рассматривался главным образом как раздел последней. Однако после развития их органиками конформационные представления перешли и в другие разделы химии. Термин «конформация» стал широко использоваться и в химической физике. Подобное проникновение очень характерно для науки второй половины XX в., отличительной чертой которой стала взаимосвязь и пересечение различных областей знания. Однако следует отметить, что собственно конформационному анализу взаимодействие с химической физикой сослужило в одном отношении дурную службу. Как известно, химики нередко склонны к излишнему пиетету по отношению к работе физиков. Многочисленные публикации по внутреннему вращению, появившиеся во время становления конформационного анализа, повлияли на восприятие конформационной изомерии, причем установилась обусловленная психологическими причинами традиция связывать

понятие конформации исключительно с внутренним вращением, сводить конформационную изомерию к ротационной. Только в последние годы получил распространение более общий подход к понятию конформации, и стало ясно, насколько широк круг вопросов, попадающих в сферу конформационного анализа.

### **Термины и уровень познания**

Как известно, значение понятия не является неподвижным, оно изменяется с течением времени, соответствуя состоянию культуры (в широком смысле). Но в оптимальном случае в каждый данный момент времени значение термина должно быть фиксировано. Иначе, строго говоря, его нельзя и называть термином. К сожалению, в тех случаях, когда в разряд терминов попадают слова, смысл которых «интуитивно ясен», нередко наблюдается путаница и различия в их понимании.

Говоря о первом появлении слова «конформация» в химии, В. И. Соколов в своей монографии пишет: «Термином „конформация“ стали характеризовать относительное расположение атомов в молекуле в данный момент времени, моментальный портрет молекулы...» Эти слова — типичный пример осовременивания истории. К моменту написания «Строения сахаров» еще не было ясного представления о характере внутримолекулярных движений. Поэтому Хоуорт писал именно о «форме моделей». Первая интерпретация термина «конформация» соответствовала достигнутому к моменту его появления уровню знания и означала не произвольное, а оптимальное расположение атомов в пространстве. Эбель уже связывал возможность появления различных констелляций молекулы с внутренним вращением, и в его представлении констелляция означала произвольное взаиморасположение атомов, возникающее в результате вращения вокруг ординарной связи углерод — углерод.

### **У начала неразберихи**

Цитированные выше «определения» терминов «конформация» и «констелляция» были, собственно, не определениями, а пояснениями «химического» значе-

ния слова. Но с той поры и началась неразбериха с интерпретацией понятия «конформация», под которым каждая группа исследователей понимала нечто свое и зачастую нечто, не имеющее физического смысла, неразберихи, апофеозом которой стали «Правила ИЮПАК» 1974 г. (раздел E: стереохимия). Выше отмечалось, что в психологическом плане такая ситуация была спровоцирована использованием в качестве научного термина употреблявшегося ранее слова, смысл которого «очевиден», а вместе с тем спектр значений достаточно широк.

Бросая взгляд на изменение представлений о конформации с 1950 г. по настоящее время, отметим, что основное различие во взглядах касалось двух вопросов: а) отвечает ли конформации только оптимальное расположение атомов в пространстве (минимум потенциальной энергии) или любое мгновенное расположение; б) каким образом отграничить конформационную изомерию от других ее видов (в частности, от конфигурационной). В 1950 г. Бартон писал о «ненапряженных расположениях в пространстве», т. е., казалось бы, склонялся к варианту оптимального расположения. Однако, по существу, ненапряженная система — конструкция условная, и поэтому его определение было двусмысленным и неработоспособным. В последующей публикации 1953 г. Бартон уточнил: «...расположения в пространстве атомов молекулы, которые свободны от углового напряжения» (это уточнение ничего не изменило) — и тут же указал в качестве примера на конформации этана, возможное число которых бесконечно. Значит, конформации в его понимании отвечало произвольное мгновенное расположение атомов, что подтверждается и указанием на тождественность терминов «конформация» и «констелляция» (в определении Прелога). Первые определения Бартона представляли странный гибрид альтернативных взглядов на понятие конформации. В то же время Прелог определенно называл констелляцией произвольное расположение атомов, однако включал в сферу действия понятия лишь ротационную изомерию. Близким по смыслу и непротиворечивым было и несколько более позднее определение У. Клайна (1954 г.): «Термин „конформация” обозначает различные расположения в пространстве атомов в един-

ственной классической органической структуре (конфигурации), расположения, получающиеся в результате вращения или искривления (но не разрыва) связей». К моменту подготовки фундаментальной работы (1956 г. Barton, казалось, устранил противоречия в своих взглядах и в качестве «одного из наиболее общих определений» дал следующее: «Конформации молекул — такие расположения атомов молекулы в пространстве, которые не совпадают друг с другом». Это определение не связывает конформационный анализ с конкретным видом внутримолекулярного движения. Косвенное ограничение сферы действия понятия содержится лишь в слове «молекула», и, таким образом, все упирается именно в определение молекулы. Заметим, что, хотя Barton, очевидно, об этом не думал, при таком определении все виды геометрической и даже оптическая изомерия становятся частными случаями конформационной. Barton и Куксон справедливо отмечали, что при этом определении «все молекулы будут, теоретически, иметь бесконечное число конформаций». Они все же связывали конформационную изомерию с преимущественно низкими потенциальными барьерами.

### **Конформации — это изомеры!**

Следует отметить, что, будучи химиками-органиками, Barton и Куксон не отдавали себе отчета в том, что данное ими определение не позволяет рассматривать конформации молекулы как изомеры. Они писали о «барьерах между различными конформациями» и о том, что термины «конформация», «конstellация» и «вращательный изомер» синонимичны. В то же время ясно (это было ясно и в 1956 г.), что как изомеры могут рассматриваться лишь конформации, отвечающие минимумам поверхности потенциальной энергии молекулы, ибо только для них имеется теоретическая возможность существования в качестве индивидуального соединения, только они являются принципиально наблюдаемыми. Отметим, что в литературе по химической физике термин «вращательный изомер» всегда использовался не в смысле определения конформации Бартона и Куксона, а лишь в приложении к устойчивым состояниям. Действительным

синонимом термина «вращательный изомер» термин «конформация» стал в опубликованном также в 1956 г. обзоре У. Добена и К. Питцера: «Под конформацией подразумевается пространственное расположение атомов в молекуле, которое может возникнуть при вращении вокруг ординарной связи и способно к существованию».

В соответствии с такой точкой зрения М. Ханак (1965 г.) предлагал использовать термин «конформация» только в отношении структур, отвечающих минимуму адиабатического потенциала, а прочие метастабильные структуры называть формами. Однако взгляд на конформацию как на изомер, в конечном счете, не получил поддержки. Вероятно, это связано с тем, что конформационный анализ на раннем этапе его развития в представлении химиков ассоциировался с внутренним вращением. Поэтому использование термина «конформация» в смысле «изомер» выглядело ненужным дублированием термина «ротационный изомер». Впрочем, термин «конформационный изомер», или «конформер», вскоре также получил широкое хождение, причем под конформером понималась стабильная конформация из бесконечного множества расположений атомов, возникающих из-за вращения вокруг ординарных связей.

В литературе на русском языке термин «конформация» возник в значении мгновенного расположения атомов: «Конформациями называют различные пространственные формы молекулы, способные переходить друг в друга путем вращения атомов без разрыва межатомных связей, в отличие от конформаций, взаимопревращения которых возможны лишь при разрыве связей» (И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, 1957 г.).

### **Конформации и внутреннее вращение**

Одновременный выход в 1965 г. двух монографий (Э. Илиела и др. и М. Ханака) продемонстрировал как огромные успехи экспериментальных методов, так и ограниченность теоретических представлений, лежащих в основе новой научной дисциплины. В обеих книгах, составивших фундамент подготовки следующего поколения химиков-органиков, конформации понимаются как различающиеся расположения атомов

**В молекуле, получаемые при вращении вокруг простых связей без разрыва последних. Пожалуй, можно сказать, что внутреннее вращение преследовало конформационный анализ, как злой рок. Уже было хорошо известно, что геометрия молекулы может меняться в результате, например, проходящей с преодолением низкого барьера инверсии пирамидального гетероатома. Подобные процессы единодушно относили к сфере конформационного анализа. И тем не менее в «Правилах ИЮПАК» 1974 г. (раздел E: стереохимия) была зафиксирована следующая «расширительная» трактовка:**

«Существуют различные взгляды относительно точного определения термина «конформация». (а) Классическая интерпретация: конформации молекулы определенной конфигурации — это различные расположения ее атомов в пространстве, которые отличаются друг от друга только в результате вращения вокруг ординарных связей. (b) Это определение обычно расширяют, включая и вращение вокруг  $\sigma$ -связей или связей промежуточного порядка между первым и вторым. (с) Третья точка зрения состоит в дальнейшем расширении определения с тем, чтобы включить также вращение вокруг связей произвольного порядка, в том числе двойных связей.

Молекулы, различающиеся по конформации, определяются как конформационные изомеры.» (E-1.7).

«Молекула в конформации, в которую ее атомы самопроизвольно возвращаются после малых смещений, определяется как конформер» (E-5.1).

Подобная трактовка, разумеется, неприемлема, поскольку связывает общее понятие конформации молекулы с частным видом внутримолекулярных движений. Кроме того, понятия «конформера» и «конформационного изомера» здесь определены различно, хотя в химической литературе первый термин всегда рассматривался как синоним второго, от которого он и произошел.

Сложности, связанные со строгим определением термина «конформация», послужили предметом специального обсуждения в приложении к «Правилам ИЮПАК»: Основным недостатком публикации ИЮПАК является непонимание ее авторами того обстоятельства, что *произвольные метастабильные со-*

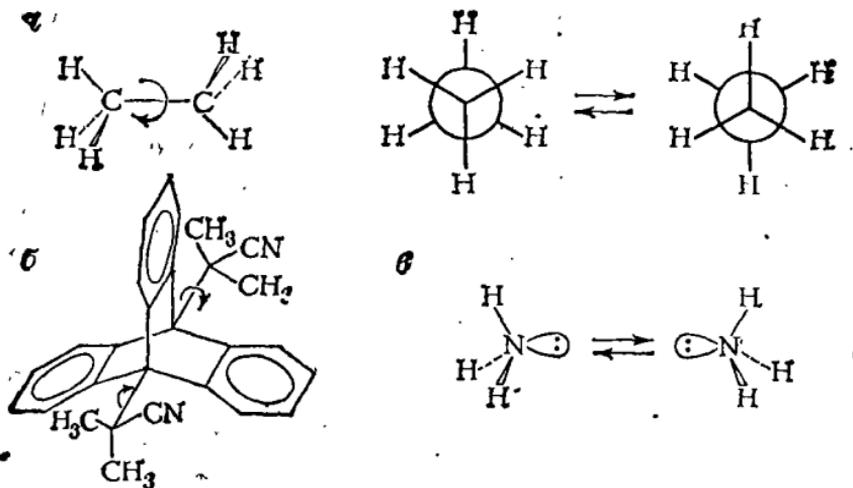


Рис. 28. Примеры конформационных переходов:

а — внутреннее вращение в этане, барьер 12 кДж/моль; б — внутреннее вращение в замещенном триптиcene, барьер 158 кДж/моль; в — инверсия пирамидального азота в аммиаке, барьер 25 кДж/моль.

стояния молекулы, вообще говоря, нельзя рассматривать как изомеры. Принципиальным вопросом, по существу, поставившим в тупик авторов Правил, является разграничение конформационной и иных видов пространственной изомерии, различие между конформацией и конфигурацией. Современные экспериментальные данные не позволяют провести такое разграничение, как это нередко делалось раньше, по высотам потенциальных барьеров, разделяющих изомеры. Скажем, внутреннее вращение вокруг ординарной связи относят к сфере конформационного анализа, но появление объемистых заместителей делает потенциальный барьер такого процесса сравнимым с барьером химической реакции (рис. 28).

Качественное различие типов изомерий по видам преодолеваемых при изомеризации препятствий (структурная изомеризация — через разрыв связей, геометрическая — через изменение валентных углов, конформационная — через изменение торсионных углов), положенное возглавляемой И. Уги (ФРГ) международной группой теоретиков в основу формализации логических структур химии (1976 г.), также неприемлемо. Например, проходящая с низким барьером инверсия пирамидального атома азота в аммиаке входит в сферу конформационного анализа, при этом,

однако, изменяются только валентные углы. Выбор границы оказывается совершенно произвольным.

Проблема разграничения конформации и конфигурации была решена в работе московских химиков В. Н. Дрозда, Н. С. Зефирова, В. И. Соколова и И. В. Станкевича (1979 г.), где строго определено понятие стереохимической конфигурации как имеющее смысл лишь для хиральных систем. Если это определение станет общепринятым, формально все виды пространственной изомерии, кроме оптической, могут включаться в сферу конформационной изомерии (выделение структурной изомерии связано уже с определением понятия молекулы).

Подобная расширительная трактовка получает в последние годы все большее распространение. В отношении самого понятия конформации сегодня также победила максимально широкая трактовка, и конформация толкуется как произвольное расположение ядерного остова молекулы в пространстве в данный момент времени. Такой подход, думается, наиболее удобен (особенно ясно это видно в динамической стереохимии), логичен и непротиворечив, и данная интерпретация сохранится, по всей видимости, долгое время. Однако не следует забывать, что при этом определении различные конформации молекулы не могут рассматриваться как изомеры, а переход между произвольными конформациями не является конформационной изомеризацией, аналогичной структурной изомеризации.

### **Конформация — «ненаблюдаемая величина»!**

Получается, что конформация (в том смысле, в котором это слово ныне употребляется) — до известной степени условная конструкция. В принципе ей не всегда можно сопоставить экспериментальные данные. В то же время возникновение представлений о конформационной изомерии всегда рассматривалось как расширение классических представлений о последней. Было бы противоестественным такое расширение, в результате которого первоначальное понятие потеряло смысл.

Все же конформационную изомерию следует рассматривать, как частный случай изомерии, и при образовании концептуальных понятий целесообразно

здесь, как и при рассмотрении иных видов изомерии, исходить из наблюдаемых величин. Таковыми являются геометрические параметры изомеров, их относительные энергии и величины барьеров перехода одного изомера в другой. Кроме того, необходимо исходить из известного правила, диктуемого принципом неопределенности: «Анализ химических систем требует моделей, которые представляют определенные классы эквивалентности состояний, а не сами состояния» (И. Уги и др., 1976 г.). Очевидно, что конформации представляют собой именно сами состояния, но вовсе не классы. Экспериментальные данные могут быть сопоставлены лишь тем конформациям, которые относительно стабильны в физическом смысле, т. е. являются конформерами в смысле приведенного выше правила ИЮПАК E-5.1.

Поэтому требуется четкое разграничение понятий конформации как произвольной мгновенной структуры и конформера как изомера, генетически связанного с многообразием возможных конформаций данной молекулы.

Нередко встречающееся смешение понятий конформации и конформера (пример тому — правило ИЮПАК E-1.7), недопустимо по двум причинам. Во-первых, оно приводит к введению «изомеров», по физическому смыслу таковыми не являющихся. Во-вторых, используются два разных термина для обозначения одного и того же объекта, что представляет собой засорение научного языка.

### Топология ППЭ

Как уже говорилось, в адиабатическом приближении каждому электронному состоянию молекулы соответствует единственная *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* в координатах ядер. По существу, конформационный анализ можно представить как анализ топологических особенностей многомерной ППЭ. Устойчивым конформациям отвечают локальные минимумы адиабатического потенциала глубиной не менее двух квантов колебаний (для каждой степени свободы) в минимуме. Оптимальные пути перехода между ними лежат через седловые точки первого порядка, отвечающие переходным состояниям. Обычное представление об определенном механизме реакций

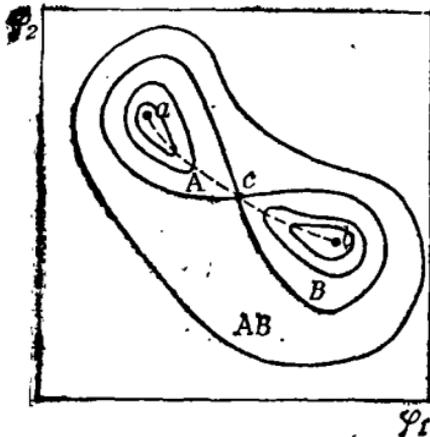


Рис. 29. Пример конформационной карты:

линии эквипотенциалов, ПНЭ;  $a, b$  — точки минимумов;  $c$  — седловая точка;  $\varphi_1, \varphi_2$  — независимые переменные

(в данном случае — конформационного перехода) означает неперенное существование конечного числа определенных оптимальных путей (в идеале — единственного пути), соединяющих любую пару минимумов.

В 1970 г. японский теоретик (теперь Нобелевский лауреат) К. Фукуи ввел понятие о *пути наименьшей энергии (ПНЭ)* — кривой, связующей пару минимумов, проходящей через переходное состояние и ортогональной ко всем пересекаемым контурам эквипотенциалов (рис. 29). Понятно, что статистически возможны переходы по любым маршрутам, но большинство переходов осуществляется по путям, близким ПНЭ.

ППЭ дает полную информацию о конформационных возможностях системы. Отметим, что если для химических реакций расчет ППЭ чрезвычайно трудоемок, то для конформационных превращений использование метода атоматомных потенциалов зачастую делает эту задачу вполне разрешимой. Однако трудность наглядного представления многомерных поверхностей делает их бесполезными для интерпретации конформационного поведения сложных систем. Широкое распространение получили лишь сечения этих гиперповерхностей — конформационные карты (пример — рис. 29). Кроме того, ППЭ и ПНЭ характеристичны, лишь будучи рассчитанными в «канонической» (определяемой с учетом масс атомов) системе координат, выбор которой сложен. А вот стационарные точки, в частности, седловые и точки минимума, не зависят от избранной системы координат. Экспериментально определяемые геометрические и энергетические характеристики конформационных изомеров, а также величины барьеров переходов между ними можно связать со стационарными точками, отвлекаясь

от иных особенностей ППЭ. Поэтому информация о ППЭ зачастую избыточна; практически значимое описание системы конформеров следует строить, исходя из понятия стационарных точек и приписывая этим точкам некоторые интегральные характеристики.

## Конформер и конформация

Понятие конформера связано с понятием оптимальной конформации, но не сводится к нему. По мнению некоторых химиков, изомерия может рассматриваться как теоретическая концепция только для молекул, находящихся в основных состояниях. Однако в таком случае понятие конформационной изомерии теряет смысл, например при комнатной температуре, когда некоторые ненулевые уровни внутреннего вращения заселены. Подобный подход противоречит и цитированному выше правилу классов эквивалентности. Поэтому разумно связать понятие конформера не только с точкой минимума ППЭ, но и с окрестностью этой точки.

Под конформером следует понимать набор конформаций, которые образуют в пространстве независимых геометрических переменных непрерывную область, включающую координаты минимума ППЭ, и лежат по энергии ниже наинизшей седловой точки первого порядка, примыкающей к названной области.

Эти области определены однозначно вследствие однозначности и непрерывности функции адиабатического потенциала. Случай двух конформеров (*A* и *B*) иллюстрирует рис. 29. Такой подход позволяет распространить концепцию конформационной изомерии на молекулы, находящиеся на ненулевых вращательных и колебательных уровнях. Конформеру отвечают усредненные (с учетом заселенностей энергетических уровней) геометрические и энергетические характеристики, наблюдаемые в эксперименте. Разумеется, если существенно заселены уровни, лежащие выше перевальной точки, пара конформеров превращается в один (*AB* на рис. 29). Это происходит при достаточно высоких температурах. Э. Илиел (1977 г.) указывал, что трудно определить изомеры безотносительно к температуре; рассматривать два минимума как отве-

чающие паре изомеров можно в том и только том случае, когда барьер между ними превышает  $kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура). Рассмотрение может быть распространено на произвольное число конформеров, если для каждого из них проводить граничный контур от наинизшей седловой точки.

### Какое понятие «главнее»!

Именно понятие конформера, лежащее в русле традиционных представлений об изомерии, представляется ключевым в конформационном анализе. Поэтому целесообразно определить *конформационный переход* лишь как *переход между конформерами* (но не между произвольными конформациями). Однако нередко конформационный переход определяется как непрерывный процесс изменения внутренних координат ядерного остова молекулы, протекающий без нарушения ее целостности. В таком определении конформационный переход непосредственно связывается с понятием конформации. В силу того, что конформация в определенном смысле «ненаблюдаема», «переход» остается искусственной конструкцией, которую, в общем случае, нельзя сопоставить с экспериментальными данными, например, параметрами активации. Кроме того, приведенное определение конформационного перехода противоречит и сложившимся представлениям, ибо тогда конформационным переходом можно считать, скажем, валентное колебание C—H метана.

Забавно, что обсуждение определений термина «конформация» в приложении к «Правилам ИЮПАК» 1974 г. кончалось фразой: «Обнадеживает, однако, что никакие определения в этой области не включали (пока) колебания атомов, для которых во всех случаях рассматриваются только усредненные по времени положения». Вот уж, действительно, нет предела дерзаниям ученых.

Различным электронным состояниям отвечают свои энергетические гиперповерхности, поэтому понятие конформационной изомерии в данном определении теряет смысл при рассмотрении набора электронных

состояний в совокупности, но сохраняет его для каждого из состояний, взятых в отдельности.

Именно поэтому в динамической стереохимии — разделе этой науки, изучающем изменение геометрии молекул в ходе химических реакций, — уместно пользоваться лишь термином конформация и говорить об изменении конформации, а не о конформационном переходе. Хотя, конечно, ничто нам не мешает рассматривать систему взаимодействующих молекул как одну псевдомолекулу и обсуждать ее конформеры. Другое дело, что в большинстве случаев, это нецелесообразно.

## Глава IV

### ЭЛЕКТРОН ГЛАЗАМИ ХИМИКА

Теперь более детально рассмотрим вопрос об электронном строении химических соединений. Начнем с исторических замечаний.

#### ТАЙНА ВАЛЕНТНОГО ШТРИХА

##### Первые шаги квантовой химии

С появлением квантовой механики возникло представление о непрерывном характере распределения электронного заряда в атомах, молекулах и твердых телах, что коренным образом отличало «новую» квантовую теорию, построенную в 1925—1926 гг., от «старой» теории Н. Бора (1913 г.). Вероятностная интерпретация волновой функции уточнила это представление, показав, что фактически речь идет о непрерывном (за исключением особых точек) распределении плотности вероятности пространственной локализации электрона.

Важность этого представления для теории химической связи трудно переоценить. Не случайно поэтому, немецкие ученые В. Гайтлер и Ф. Лондон свою известную статью 1927 г. «Взаимодействие нейтральных атомов и гомеоплярная связь с точки зрения квантовой механики», с которой берет начало современная квантовая химия, начали словами: «Взаимодействие между нейтральными атомами до сих пор представляло большие трудности для теоретического рассмотрения. Развитие квантовой механики дало для разработки этой проблемы совершенно новую точку зрения: прежде всего в новой «модели» распределение заряда полностью отлично от модели Бора, что уже влечет за собой совершенно новое соотношение сил (*Kräftepiel*) между нейтральными атомами».

Опираясь на математический аппарат квантовой механики и на ее физические представления, Гайтлеру и Лондону удалось решить проблему, стоявшую перед естествознанием в течение многих веков: в чем причина химического связывания (или агрегирования, или сродства, или связи и т. д. — в разное время терминология была различной)? Какова физическая реальность, стоящая за символикой валентных штрихов классической химии?

### Молекула $H_2$ с позиций квантовой механики

Рассматривая задачу об изменении энергии двух электронейтральных атомов водорода, находящихся в основном состоянии, когда их ядра сближаются до конечного расстояния  $R$ , Гайтлер и Лондон полагали, что атомы в молекуле в какой-то мере сохраняют свою индивидуальность и межатомное взаимодействие следует рассматривать как возмущение:

Когда атомы  $H_a$  и  $H_b$  пространственно удалены друг от друга, их можно считать невзаимодействующими и электронное состояние каждого из них следует описывать волновыми функциями  $\varphi_a(1)$  и  $\varphi_b(2)$  изолированных атомов  $H_a$  и  $H_b$ :

$$\varphi_a(1) = 1s_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$$

$$\varphi_b(2) = 1s_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$$

где цифры «1» и «2» — обозначают условные номера электронов атомов  $H_a$  и  $H_b$ ,  $r_{a1}$  и  $r_{b2}$  — расстояния электрон — ядро.

Если невзаимодействующие атомы рассматривать как единую систему, то произведение соответствующих им собственных функций представляет собой собственную функцию этой системы. При этом можно построить две двухэлектронные функции

$\varphi_a(1)\varphi_b(2)$  — первый электрон около ядра  $A$ ,  
второй — около ядра  $B$

$\varphi_a(2)\varphi_b(1)$  — первый электрон около  $B$ , второй — около  $A$

(58)

В силу неразличимости электронов первая функция-произведение ничуть «не хуже» второй, и той и

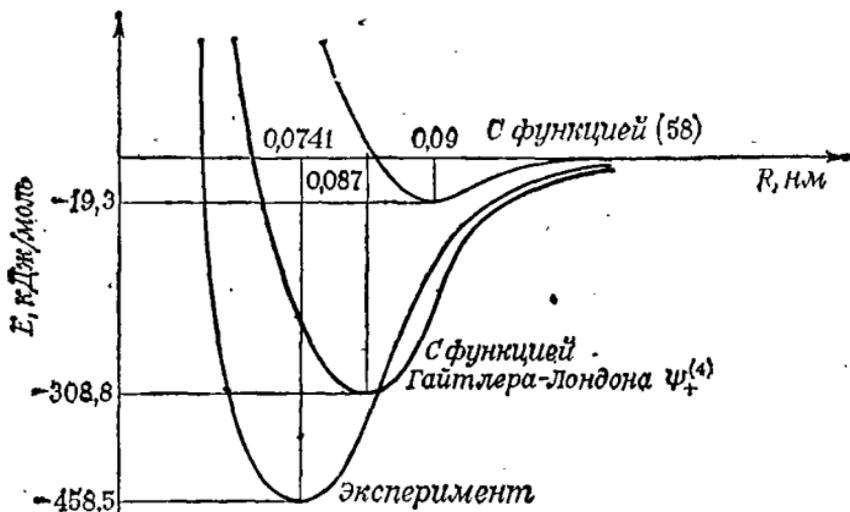


Рис. 30. Зависимость энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния.

другой отвечает одна и та же энергия, численно равная удвоенной энергии атома водорода. Таким образом, система двух атомов водорода, считающихся не взаимодействующими, оказывается двукратно вырожденной.

Вычисление с функцией вида (58) энергии такой системы в предположении, что межатомное взаимодействие на конечных  $R$ , близких по значению к равновесному, невелико и может рассматриваться как возмущение, дает неглубокий минимум на кривой  $E-R$  (рис. 30) в точке  $R_0 = 0,09$  нм. Величина минимума (т. е. энергия диссоциации  $D(\text{H}_2)$ ) составляет всего лишь 19,3 кДж/моль (эксперимент дает  $R_0 = 0,07413$  нм и  $D(\text{H}_2) = 458,5$  кДж/моль). Разумеется, такой результат нельзя считать удачным даже при самых непритязательных требованиях к расчету, и поэтому следует построить более приемлемые двухэлектронные функции. Такими функциями могут быть линейные комбинации вида:

$$\Psi_+ = N_+ [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \quad (59a)$$

$$\Psi_- = N_- [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \quad (59b)$$

где  $N_+$  и  $N_-$  — нормировочные множители.

Эти функции, однако, не учитывают электронных спинов. Ко времени написания статьи Гайтлера и

Лондона принцип Паули еще не был сформулирован в общем виде и отнесение функций  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$ , соответственно, к синглетному и триплетному спиновым состояниям осуществлялось косвенным путем. В современной же записи полные (координатно-спиновые) двухэлектронные функции молекулы  $H_2$  по Гайтлеру — Лондону имеют вид:

$$\text{Функции триплетного состояния молекулы водорода } \left( \sum^3 u \right) \begin{cases} \Psi_-^{(1)} = N_- \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \} \alpha(1) \alpha(2) \\ (M_s = -1) \\ \Psi_-^{(2)} = N_- \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \} \beta(1) \beta(2) \\ (M_s = -1) \\ \Psi_-^{(3)} = N_- \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \} \{ \alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1) \} \\ (M_s = 0) \end{cases} \quad (60)$$

$$\text{Функция синглетного состояния } H_2 \left( \sum^1 g \right) \begin{cases} \Psi_+^{(4)} = N_+ \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \} \{ \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \} \\ (M_s = 0) \end{cases}$$

Далее мы вернемся к этим функциям, а сейчас обратимся к энергетическим характеристикам молекулы водорода, получаемым в методе Гайтлера — Лондона.

### Математические формулы...

Гамильтониан молекулы  $H_2$  в атомных единицах можно записать в следующем виде, сгруппировав слагаемые наиболее удобным для дальнейших рассуждений образом:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}}_{\hat{H}_a \text{ — гамильтониан атома } H_a} - \underbrace{\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}}_{\hat{H}_b \text{ — гамильтониан атома } H_b} - \underbrace{\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}}_{\hat{H}' \text{ — гамильтониан, учитывающий взаимодействия, характерные для молекулы}}$$

Теперь можно вычислить энергию синглетного и триплетного состояний с учетом орто-нормированности функций  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  и спиновых функций  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$E_{\pm} = \frac{\int \Psi_{\pm} \hat{H} \Psi_{\pm} dV_1 dV_2}{\int \Psi_{\pm} \Psi_{\pm} dV_1 dV_2} \equiv \frac{\langle \Psi_{\pm} | \hat{H} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle}$$

В результате для энергии молекулы получается следующее выражение

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (61)$$

где  $2E_H$  — энергия двух изолированных атомов водорода, находящихся в основном состоянии;

$$S = \int \varphi_a(i) \varphi_b(i) dV_i \quad (62a)$$

это интеграл перекрывания орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ , центрированных на разных атомах  $H_a$  и  $H_b$ :

$$Q = -2 \int \frac{\varphi_a(1) \varphi_a(1)}{r_{1b}} dV_1 + \iint \frac{\varphi_a(1) \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_b(2)}{r_{12}} \times \\ \times dV_1 dV_2 \quad (62b)$$

— это кулоновский интеграл и

$$A = -2S \int \frac{\varphi_a(1) \varphi_b(1)}{r_{1b}} dV_1 + \iint \frac{\varphi_a(1) \varphi_b(1) \varphi_a(2) \varphi_b(2)}{r_{12}} \times \\ \times dV_1 dV_2 \quad (62b)$$

— это обменный интеграл.

В приведенных интегральных выражениях спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$  в силу их орто-нормированности отсутствуют.

Если бы расчет производился с простейшими функциями-произведениями (58), то формула (61) приняла бы вид

$$E = 2E_H + Q$$

и минимум на потенциальной кривой был бы обусловлен тем, что первый интеграл в  $Q$  при не очень больших  $R$  отрицателен и по абсолютной величине превосходит второй, так что в целом  $Q$  получается отрицательной величиной. Но энергия химической связи при таком грубом расчете составляет, как мы видели, лишь 10% от экспериментальной величины, тогда как расчет по методу Гайтлера — Лондона дает:  $R_0 = 0,0869$  нм и  $E_{\min} = -303,8$  кДж/моль (рис. 30).

В работе Гайтлера и Лондона в аналитическом виде были выражены только кулоновский интеграл и интеграл перекрывания, для  $A$  авторы ограничились оценкой. Впоследствии японский физик Й. Сугиура вычислил интеграл  $A$ . Но и до расчета Сугиуры было

уже ясно, что по порядку величины  $R_a$  и  $E_{\min}$  совпадают с экспериментальными, чего не давала ни одна доквантовомеханическая теория ковалентной связи.

### ...и их физический смысл

Каков же физический смысл интегралов в формуле (61)? Обратимся сначала к кулоновскому интегралу. Подынтегральное выражение первого слагаемого в выражении для  $Q$

$$\frac{\Phi_a^2(1) dV_1}{r_{1b}}$$

представляет собой энергию взаимодействия заряда  $dq_{1a} = \Phi_a^2(1) dV_1$ , соответствующего орбитали  $\Phi_a$ , с ядром  $b$  (рис. 31), а сам интеграл

$$\int \frac{\Phi_a^2(1)}{r_{1b}} dV_1$$

характеризует энергию взаимодействия зарядового распределения, отвечающего орбитали  $\Phi_a$ , с ядром  $b$ . Аналогичный смысл будут иметь интегралы

$$\int \frac{\Phi_a^2(2)}{r_{2a}} dV_2, \quad \int \frac{\Phi_b^2(1)}{r_{1b}} dV_1 \quad \text{и} \quad \int \frac{\Phi_b^2(2)}{r_{2a}} dV_2$$

появляющиеся в процессе вывода формулы (61). Все они представляют взаимодействия ядер  $H_a$  и  $H_b$  с «чужими» (т. е. первоначально им не принадлежавшими) электронами (см. рис. 31)\*. Так как все написанные выше четыре интеграла численно равны друг другу в силу симметрии задачи и неразличимости электронов, то в первом слагаемом интеграла  $Q$  должен был бы появиться коэффициент 4, но после сокращений в ходе математических выкладок остается коэффициент 2.

По нашему мнению, читателю, особенно начинающему, было бы крайне полезно проделать эти выкладки самостоятельно, в виде упражнения.

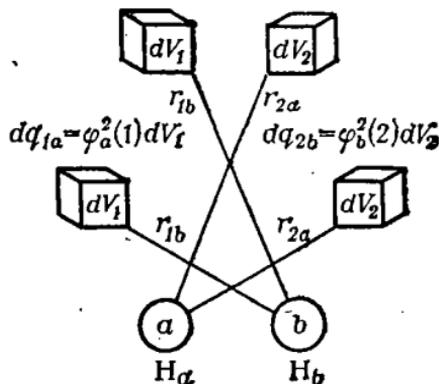
Рассуждения, аналогичные вышеприведенным, показывают, что второе слагаемое в  $Q$  характеризует

\* Интегралы, описывающие взаимодействия ядро — «свой» электрон, «ушли» в выражение для  $E_H$ .

$$dq_{1b} = \varphi_b^2(1) dV_1$$

$$dq_{2a} = \varphi_a^2(2) dV_2$$

Рис. 31. К физическому смыслу кулоновского интеграла.



энергию взаимодействия двух зарядовых распределений, обусловленных орбиталями  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  (см. рис. 31).

Так как в рассматриваемом варианте метода Гайтлера — Лондона ионные члены не учитываются (т. е. «разные» электроны постоянно нахо-

дятся на разных орбиталях), то и интегралов типа

$$\int \frac{\varphi_a^2(1) \varphi_b^2(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

здесь не появляется.

### Что такое обмен!

Теперь перейдем к обменному интегралу  $A$ . Его смысл раскрыть труднее. Математически он возникает при выводе формулы (61) в силу: а) неразличимости электронов и связанной с ней необходимостью учитывать в выражении для  $\Psi$  два возможных способа «равновесного», т. е. (без ионных членов) распределения электронов по орбиталям  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ :  $\varphi_a(1)\varphi_b(2)$  и  $\varphi_a(2)\varphi_b(1)$  и б) в силу учета принципа Паули. Название этого интеграла как раз и отражает то обстоятельство, что второе слагаемое в нем содержит координаты обоих электронов и их «переставленные» координаты. Отсюда видно, что термин «обменный», строго говоря, следовало бы применять только к этому второму слагаемому в выражении для  $A$ , но по сложившейся традиции обменным интегралом называют всю приведенную выше сумму (62в).

При значительных межъядерных расстояниях  $R$  величина  $A$  становится малой и обменной энергией можно пренебречь. Напротив, при  $R$ , близких к равновесному, величина  $A$  становится большой и отрицательной, обуславливая около 90% энергии химической

связи в синглетном (основном) состоянии молекулы водорода. Для триплетного же состояния при всех  $R$  наблюдается отталкивание атомов, так как  $A$  входит в (61) с обратным знаком.

Естественно, что эти обстоятельства на заре квантовой химии послужили причиной истолкования природы химической связи как проявления некоего особого неклассического «обменного взаимодействия». При этом термин «обмен» понимали двояко:

— с одной стороны, как отражение того, что при образовании молекулы водорода из двух атомов имеется конечная вероятность обнаружения около ядра атома  $H_a$  электрона, принадлежавшего первоначально (при  $R \rightarrow \infty$ ) атому  $H_b$ , и наоборот,

— с другой стороны, под обменом зачастую подразумевали некий реальный, периодический процесс, происходящий с некоторой частотой  $\nu = (E_+ - E_-)/h$ .

Иными словами, считалось возможным дать квантовомеханической теории химической связи псевдоклассическую интерпретацию с помощью представления о синхронном перескоке электронов от атома к атому.

Такая трактовка обменного интеграла в первые годы развития квантовой химии получила широкое распространение, однако она противоречит как принципу неразличимости электронов, так и самой постановке задачи, — ведь с самого начала речь шла о стационарных состояниях молекулы водорода.

В действительности, понятие обмена отражает перераспределение электронной плотности, получаемое в нулевом приближении теории возмущений по межэлектронному взаимодействию вследствие учета перестановочной симметрии волновой функции молекулы.

Говоря об обменном интеграле и связанных с ним эффектах, следует отметить ту существенную роль, которую в них играет перекрывание орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ , т. е. интеграл  $S$ . Действительно, при нулевом значении этого интеграла (ортогональные орбитали) обменный интеграл сводится к двухэлектронному

$$\int \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(1)\varphi_a(2)\varphi_b(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \equiv \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle$$

который является положительным.

Но тогда оказывается, что энергетический уровень триплетного состояния  $E_-$  лежит ниже синглетного

$$E_- = 2E_H + Q - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle < E_+ = \\ = 2E_H + Q + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle$$

что противоречит эксперименту.

Лишь существенное перекрывание атомных орбиталей обеспечивает большое и отрицательное значение обменного интеграла и связывающий характер основного (синглетного) состояния молекулы  $H_2$  в методе Гайтлера — Лондона.

Первый интеграл в выражении для  $A$  имеет большое по абсолютной величине (бóльшее  $\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle$ ) и отрицательное значение и описывает энергию электростатического притяжения между атомными ядрами и зарядом перекрывания в области химической связи.

Суммарное электронное облако при сближении атомов усиливается в пространстве между ядрами благодаря «наложению» орбиталей, что оказывает стягивающее действие на ядра атомов и тем самым «цементирует» молекулу. Такова картина в синглетном состоянии.

В «триплете» же перекрываются орбитали с различными знаками, что ослабляет плотность электронного облака между ядрами и приводит к отталкиванию атомов.

В 1933 г. Джеймс и Кулидж провели расчет молекулы водорода, не выражая двухэлектронную функцию  $\Psi$  через атомные орбитали  $\phi_a$  и  $\phi_b$ , а непосредственно включив в нее величину  $r_{12}$  и используя сферические координаты. При этом получились очень хорошие результаты. Разумеется, в их расчетах не фигурировали ни кулоновский, ни обменный интегралы. Это показывает, что одна и та же функция, описывающая состояние многоэлектронной системы, может быть представлена различным образом, соответственно чему существует и неоднозначность в разложении энергии на составные части и неоднозначность выбора понятий, в терминах которых описывают многоэлек-

тронную систему. Но из факта, что понятие обмена связано с определенными приближениями (и в ряде методов, например в методе Джеймса — Кулиджа, не используется), не следует делать вывод, будто оно не отражает никакой физической или химической реальности. Всякое конкретное понятие ограничено определенной моделью и преходяще, как и последняя. Но в области своей применимости, оно по-своему отражает те или иные грани объективной реальности. Так, понятие обмена выражает тот факт, что при образовании молекулы электроны, принадлежавшие ранее одним атомам, могут находиться в околоядерном пространстве других; указывает на важную роль заряда перекрывания для образования химической связи и учитывает перестановочную симметрию системы тождественных микрочастиц (электронов).

Иными словами, понятие обмена отражает такие важные для понимания природы химической связи явления, как *коллективизация (обобществление) электронов* и *перестройку электронных оболочек взаимодействующих атомов*.

Заметим, что для объяснения природы химической связи не пришлось вводить никаких новых типов динамических взаимодействий. Между образующими молекулу частицами действуют только известные из классической физики электростатические (кулоновские) силы притяжения и отталкивания. Новизна, привнесенная квантовой механикой, состоит в ином, по сравнению с классикой, способе описания движения частиц (о чем мы уже писали выше) и в учете особого вида «несиловых» (по выражению В. А. Фока) взаимодействий, выражаемых принципом Паули.

### **Ненастной ночью в Цюрихе...**

Оставим на минуту математические формулы и физические рассуждения и обратимся к интересным воспоминаниям В. Гайтлера, посвященным истории создания его, совместной с Ф. Лондоном, работы.

В начале 1960-х годов историки науки решили собрать воспоминания тех физиков, которые принимали участие в создании квантовой теории. Каждое интервью длилось по многу часов и вся процедура растягивалась на несколько дней. В результате удалось

получить бесценный историко-научный материал, сохранить для потомков детальную картину переворота в науке.

В числе интервьюируемых был и Гайтлер (Ф. Лондон к тому времени уже умер). Приведем небольшой фрагмент из его интервью (1963 г.).

«...Я опишу историю этой работы так, как я это помню. Ни одна другая оригинальная идея, ни моя, ни Лондона, не была такой амбициозной, как эта. Поначалу мы помышляли о малом, — требовалось рассмотреть вопрос о силах Ван-дер-Ваальса. Мы полагали, что ответ можно получить, если рассчитать взаимодействие зарядов двух атомов водорода и их зарядовых плотностей, вовсе не думая об обменном взаимодействии... В результате мы пришли к тому, что впоследствии было названо «кулоновским интегралом», значение которого было, однако, слишком велико для сил Ван-дер-Ваальса, хотя и отвечало значительному межатомному притяжению. Некоторое время мы действительно испытывали затруднения, которые были связаны с тем, что неясным оставался смысл полученного результата. Мы не знали, что с ним делать. Вскоре появилась статья Гейзенберга об обмене, но почему-то обмен в ней смешивался с резонансом, — с резонансом двух электронов одного и того же атома, когда один из них возбужден, а другой находится в основном состоянии, — хотя сам Гейзенберг представлял дело так, будто оба понятия (обмена и резонанса — *И. Д.*) следует различать, и мы поначалу не предполагали, что обмен вообще играет какую-либо роль. Но вместе с тем, мы не могли двигаться дальше, и в течение нескольких недель создававшаяся ситуация была главным предметом наших раздумий и частых дискуссий.

Помню как-то в Цюрихе выдался ненастный день. Вы знаете, что такое фён? \* Это крайне неприятная погода... Люди переносят его по-разному — одни очень подавлены, других клонит в сон. Я отношусь к последней категории. Я тогда проспал до позднего утра, а когда встал был не в состоянии чем-либо заниматься. После обеда снова отправился спать и проспал до ве-

---

\* Фён (нем. Föhn) — сухой и теплый, иногда горячий западный ветер, дующий с гор — *И. Д.*

вчера. Когда же проснулся, передо мной отчетливо предстала следующая картина: волновые функции двух атомов молекулы водорода связаны друг с другом плюсом и минусом так, что между ними происходит обмен (см. формулы (59 а и б) — *И. Д.*). Я помню это так, как если бы это было вчера. Я был очень возбужден, и тут же все продумал и довел до конца. Вскоре мне стало ясно, что именно обмен играет в этой проблеме решающую роль. Я позвонил Лондону, он тут же пришел ко мне. Тем временем у меня уже начало выстраиваться подобие теории возмущений. \* Мы просидели вместе до поздней ночи. К утру большая часть содержания статьи была ясна, т. е. мы знали, что и как надо писать. ... Не позднее следующего дня появилась полная уверенность, что волновые функции молекулы водорода в наших руках и что наряду с притяжением существует также второй способ взаимодействия атомов, приводящий к их отталкиванию.

Остальное можно было сделать легко и быстро, кроме, разумеется, того, что мы бились с грубой формулировкой принципа Паули (который в то время еще не был известен в своей общей форме — *И. Д.*) и не была ясна до конца связь этого принципа со спином. Кроме того, некоторые затруднения встретились при расчете одного интеграла (обменного — *И. Д.*). Признаюсь, что мы были не очень хорошими математиками... Но все это было не очень серьезно и по существу статья была закончена за один вечер или в течение небольшого времени после него.

Вы спрашиваете, интерпретировали ли мы  $\Psi$ -функцию как зарядовую плотность? Да, сначала мы интерпретировали ее именно так (т. е. без обращения к вероятностной трактовке, которую М. Борн предложил в 1928 г. — *И. Д.*), но, если мне не изменяет память, мы не думали принимать эту интерпретацию буквально.

... Вы также спрашиваете, как была принята статья на собрании Немецкого физического общества во Фрейбурге? Насколько я помню, ее встретили весьма

---

\* Теория Гайтлера — Лондона развивалась поначалу, как теория возмущений по межэлектронному взаимодействию. — *И. Д.*

благосклонно. Но я не думаю, что многие действительно поняли значение нашей работы.»

К этому следует добавить несколько слов об авторах знаменитой статьи, положившей начало современной квантовой химии, точнее, о тех путях, которые привели их к решению одной из кардинальных проблем теоретической химии.

Вальтер Гайтлер родился в 1904 г. в Карлсруэ, учился в университетах Карлсруэ, Берлина и Мюнхена. В Мюнхене он получает степень доктора философии (1926 г.) за работу по теории растворов, выполненную под руководством К. Ф. Герцфельда и А. Зоммерфельда. Непосредственным научным руководителем был Герцфельд — эрудированный и разносторонний исследователь, в творчестве которого физико-химическая проблематика занимала ведущее место. В 1920-х гг. в центре внимания Герцфельда были вопросы химической термодинамики, кинетической теории газов, спектроскопии, молекулярной рефракции и коллоидной химии.

В сотрудничестве с Герцфельдом Гайтлер выполнил теоретическую работу, посвященную изучению давления паров и теплот смешения в бинарных жидких системах по методу Ван-дер-Ваальса. Его диссертация была посвящена теории концентрированных растворов. В ней он предложил рассматривать жидкие бинарные системы неэлектролит — растворитель как пространственную решетку кубической симметрии. На основе своей модели Гайтлер рассчитал методами статистической физики наиболее вероятное расположение молекул растворителя около молекулы растворенного вещества. Допуская, что теплота смешения не зависит от температуры и что все парциальные молярные теплоты примерно одинаковы, он получил уравнение состояния системы, по которому можно было определить некоторые ее свойства. Сопоставление с экспериментом показало, что теория дает вполне удовлетворительные результаты. По-видимому, исследование растворов неэлектролитов методами статистической термодинамики привело Гайтлера (не без влияния Герцфельда) к вопросу о природе химических взаимодействий в них.

Кроме того, Гайтлер был хорошо знаком с теорией атома Бора и Зоммерфельда, которая, судя по неко-

торым его работам 1925—1926 гг., очень интересовала молодого ученого. И тем не менее, в Копенгаген (тогда — столицу квантовой физики) он приехал в 1926 г. не к Бору, как большинство молодых физиков, а к Н. Бьерруму.

«Я приехал в Копенгаген, — вспоминал в 1963 г. Гайтлер. — Зоммерфельд устроил так, что я попал к Бьерруму, который занимался проблемой, до некоторой степени сходной с темой моей диссертации, и я должен был работать вместе с ним. Но, разумеется, я заходил в Институт Бора».

Сотрудником Института Гайтлеру статья не довелось, но общение с Бором, Гейзенбергом и в особенности с О. Клейном, не прошло бесследно — вопросы квантовой теории все более интересовали его. «Там (в Копенгагене — *И. Д.*) я начал одну статью, в дополнение к своим работам по физической химии, которая называлась «Свободный пробег молекул и квантование молекулярных движений». Это исследование было посвящено изучению движения частиц с помощью уравнения Шредингера.

Между тем, работа у Бьеррума (изучение ионных растворов) все меньше привлекала Гайтлера. После нескольких месяцев пребывания в Копенгагене он переезжает в Цюрих, к Шредингеру. «Здесь, в Цюрихе произошла моя встреча с Ф. Лондоном, которая оказалась поворотной точкой в моей карьере».

Теперь несколько слов о Ф. Лондоне. Фриц Лондон родился в 1900 г. в Бреслау (ныне г. Вроцлав, ПНР), в семье математика. Учился в университетах Бонна, Франкфурта-на-Майне и Мюнхена. Свою научную деятельность он начал как философ, точнее, как логик. В 1921 г. в Мюнхенском университете он получил докторскую степень за диссертацию «Об определении возможностей дедуктивных теорий».

Склонность к логико-методологическим исследованиям характерна для всего творческого пути немецкого физика. Основная задача, которую он поставил в своей диссертации, заключалась в выявлении с помощью математической логики принципов функционирования дедуктивных теорий, «проблема возможности отражения в терминах конечных теорий бесконечного многообразия действительности». Согласно Лондону, окружающий мир можно моделировать как бесконеч-

ное множество различных явлений и объектов, в котором выделяются определенные совокупности (подмножества) последних с определенными специфическими свойствами. «Каждый шаг в теоретическом познании является обратимым процессом, — писал Лондон, — который, не будучи тривиальной заменой одной сущности на другую, ей идентичную, полностью дедуцирует содержание посылок в следствиях. Мы подошли к глубокому представлению о структуре связей между истинами в теоретическом многообразии. Эта структура, по существу, представляет собой не субординационное, а координационное отношение истин».

Основное внимание Лондона сосредоточено на вопросах математики и математической логики. Относительно химии он ограничивается двумя замечаниями: 1) «химические истины» занимают промежуточное положение между истинами физико-математических наук и описательного естествознания (биология, геология и т. д.) и 2) большинство первичных химических понятий, в том числе и понятие химической связи, не есть содержательные понятия, а скорее являются символами для обозначения неизвестных сущностей.

Впоследствии в своих работах по квантовой химии Лондон, пожалуй, первым отметил методологическое значение создания теории химической связи. Он указал, в частности, что задача квантовой химии состоит не только в том, чтобы определить, «достаточно ли полны наши знания, чтобы разгадать смысл правил, найденных химиками полуэмпирическим путем, подвести под эти правила более глубокое теоретическое основание, установить их пределы и по возможности построить также количественную теорию», но и в том, чтобы выяснить, «достаточно ли вообще те принципы описания природы, которые применялись до сих пор при исследованиях атомов, не проявляются ли в химических действиях совершенно новые силы, которые никакими математическими ухищрениями не удастся вывести из известных допущений».

Первая работа по теоретической физике была опубликована Лондоном совместно с Х. Хёнлем в 1925 г., когда он работал в Мюнхене у Зоммерфельда, и была посвящена изучению интенсивностей полосатых спектров. Затем Лондон занимался исследова-

тельской деятельностью в Штуттгарте у П. Эвальда, а впоследствии в Цюрихе и Берлине у Э. Шредингера.

Таким образом, мы видим, что создатели квантовой химии к проблеме химической связи шли различными путями. Именно сочетание физических, химических и философских интересов плюс глубокая физико-математическая подготовка исследователей создали благоприятные и, можно сказать, уникальные субъективные предпосылки для решения молекулярных проблем методами квантовой механики.

Завершая разговор о работе Гайтлера и Лондона, следует остановиться на одном недоразумении, связанном с обсуждаемым здесь кругом вопросов.

### Память о спине

Оно состоит в переоценке роли спаривания спинов электронов, которое рассматривается как наиболее глубокая и важная причина образования химической связи. Между тем, непосредственного участия в образовании молекулы спины электронов не принимают и взаимодействия, благодаря которым атомы объединяются в молекулы, имеют чисто электростатическую природу.

Вопрос о роли спина в теории многоэлектронных систем не нов, он возник уже в конце 1920-х гг. Суть проблемы состояла в том, что гамильтониан такой системы (например, молекулы) в нерелятивистском приближении не зависит от ее полного спина ( $S$ ) и, казалось бы, его собственные значения (т. е. значения энергии) также не должны зависеть от  $S$ . Между тем, как мы уже видели на примере молекулы водорода, наблюдаемые в действительности значения энергии существенно зависят от того, в каком спиновом состоянии находится многоэлектронная система. Это противоречие было формально разрешено в принципе антисимметрии, согласно которому, напомним,  $N$ -электронная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки переменных любой пары электронов. При этом в число переменных, наряду с тремя пространственными, скажем, декартовыми, координатами, обязательно должны входить спиновые переменные ( $\sigma$ ) электронов.

Таким образом, из множества собственных функций бесспинового гамильтониана принцип антисиммет-

рии (принцип Паули) отбирает лишь некоторые, удовлетворяющие указанному выше условию. Все прочие решения отбрасываются как не имеющие физического смысла.

Наличие переменных  $\sigma$  обеспечивает наиболее простую формулировку принципа Паули. Однако она не является единственно возможной. Более того, введение спиновых переменных в волновую функцию кажется несколько искусственным, что наводит на мысль о возможности иной формулировки принципа, в которой спиновые переменные отдельных электронов не фигурировали бы явно. Впервые в общем виде правильные условия симметрии для координатных волновых функций были получены в 1940 г. В. А. Фоком. В 1960—70-х гг. в работах И. Г. Каплана, Ф. Матсена и других авторов была разработана так называемая «бесспиновая» схема квантовой химии, физически эквивалентная обычной, но в которой свойства симметрии волновой функции выражаются с помощью групп перестановок. Уровни энергии многоэлектронной системы при этом характеризуются перестановочной симметрией соответствующих им координатных волновых функций, вид которых несет в себе как бы «память о спине».

Спаривание спинов, таким образом, оказывается лишь своего рода «мнемоническим правилом» или, по выражению Ван Флека, «индикатором» образования химической связи в рамках модели Гайтлера — Лондона, но не объяснением природы этого явления.

После объяснения на основе квантовой механики природы химической связи в молекуле водорода были предприняты многочисленные попытки, с одной стороны, улучшить метод Гайтлера — Лондона, а с другой, — распространить его на другие, более сложные молекулы, что привело в итоге к созданию *метода валентных связей (ВС)*.

## МЕТОД ВС

### Алгебра химических связей

Основная идея этого метода заключается в предположении, что атомы в молекуле сохраняют в известной мере свою индивидуальность. А если выражать

ся более точным языком, то индивидуальность в значительной степени сохраняют атомные орбитали, набор которых математически представляет данный атом.

Таким образом, многоэлектронная волновая функция метода ВС строится из орбиталей отдельных атомов.

Казалось бы, все просто и ясно. Но на деле такое построение оказывается чрезвычайно громоздким. Поэтому мы начнем с иллюстрирующего примера, в качестве которого выберем молекулу гидрида бериллия  $\text{BeH}_2$ , а уже потом обратимся к рассмотрению общей процедуры метода.

Основному состоянию атома Be отвечает электронная конфигурация  $1s^2 2s^2$ . В химических соединениях бериллий двухвалентен, поэтому его валентному состоянию обычно сопоставляют конфигурацию  $1s^2 2s^1 2p^1$  (о понятии валентного состояния см. далее). Тогда в образовании химических связей в молекуле  $\text{BeH}_2$  будут участвовать четыре валентных АО:  $\varphi_1 \equiv 2s$  и  $\varphi_2 \equiv 2p_x$  АО атома бериллия и  $\varphi_3 \equiv 1s_a$  и  $\varphi_4 \equiv 1s_b$  АО атомов водорода.\*

Совокупность всех орбиталей  $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4\}$  называется *конфигурацией*, а каждый из поднаборов  $\Gamma_{\text{Be}} = \{\varphi_1, \varphi_2\}$ ,  $\Gamma_{\text{H}_a} = \{\varphi_3\}$  и  $\Gamma_{\text{H}_b} = \{\varphi_4\}$  — *валентной конфигурацией* соответствующих атомов.

Полная волновая функция молекулы должна включать координатную и спиновую части. В простейшем случае (т. е. без учета принципа неразличимости электронов) координатную волновую функцию молекулы можно записать в виде произведения АО:

$$\Phi(1, 2, 3, 4) = \underbrace{\varphi_1(1) \varphi_2(2)}_{\Gamma_{\text{Be}}} \underbrace{\varphi_3(3)}_{\Gamma_{\text{H}_a}} \underbrace{\varphi_4(4)}_{\Gamma_{\text{H}_b}}$$

Затем  $\Phi(1, 2, 3, 4)$  следует домножить на спиновую функцию молекулы  $\Theta(1, 2, 3, 4)$ , построенную из одноэлектронных спиновых функций  $\alpha$  и  $\beta$ . Вот тут-то и начинаются сложности. Точнее, не сложность, — ибо с чисто математической точки зрения, мы имеем дело

\* Здесь следовало бы взять в качестве  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ -гибридные АО бериллия, но для целей настоящего раздела это необязательно, поскольку мы здесь не претендуем на точное описание геометрии молекулы.

с обычной алгеброй, — но усложненность, «тяжеловесность» алгебраических конструкций.

Чтобы построить  $\Theta(1, 2, 3, 4)$ , надо сначала из каждой пары функций  $\alpha(i)$  и  $\beta(j)$  составить  $N/2$  двух-электронных функций  $\gamma(i, j) = [\alpha(i)\beta(j) - \alpha(j)\beta(i)]/\sqrt{2}$  описывающих спаривание одноэлектронных спиновых моментов  $i$ -го и  $j$ -го электронов. Но разбиение молекулярных электронов на пары  $(ij)$  можно осуществить множеством способов. В нашем случае вариантов разбиения три:

$$\begin{array}{l}
 \text{I} \begin{cases} \gamma(1, 3) = [\alpha(1)\beta(3) - \alpha(3)\beta(1)]/\sqrt{2} \\ \gamma(2, 4) = [\alpha(2)\beta(4) - \alpha(4)\beta(2)]/\sqrt{2} \end{cases} \quad \begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 4 \quad 3 \end{array} \\
 \\
 \text{II} \begin{cases} \gamma(1, 4) = [\alpha(1)\beta(4) - \alpha(4)\beta(1)]/\sqrt{2} \\ \gamma(2, 3) = [\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)]/\sqrt{2} \end{cases} \quad \begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ | \quad | \\ 4 \quad 3 \end{array} \\
 \\
 \text{III} \begin{cases} \gamma(1, 2) = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2} \\ \gamma(3, 4) = [\alpha(3)\beta(4) - \alpha(4)\beta(3)]/\sqrt{2} \end{cases} \quad \begin{array}{c} 1 \text{ --- } 2 \\ 4 \text{ --- } 3 \end{array}
 \end{array}$$

Справа приведена графическая иллюстрация парного разбиения четырех электронов. Каждому варианту разбиения сопоставляют функцию-произведение:

$$\Theta_I = \gamma(1, 3)\gamma(2, 4); \quad \Theta_{II} = \gamma(1, 4)\gamma(2, 3); \quad \Theta_{III} = \gamma(1, 2)\gamma(3, 4)$$

называемую *структурой* ВС.

Непосредственным вычислением нетрудно убедиться, что

$$\Theta_{III} = \Theta_I - \Theta_{II}$$

т. е. из трех структур только две будут *линейно-независимыми*. Какие же из них выбрать в качестве базисных? С математической точки зрения, это безразлично, а вот с химической — предпочтение следует отдать структурам  $\Theta_I$  и  $\Theta_{II}$ , так как только в них атомы бериллия и водорода оказываются связанными.

\*  $N$  — число принятых в рассмотрение электронов. В нашем случае  $N = 4$ . Учет полного числа электронов, ничего не изменив принципиально, неоправданно усложнил бы выкладки.

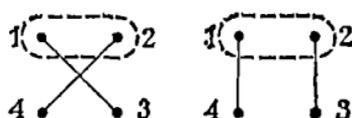
Тогда полная волновая функция молекулы  $\text{BeH}_2$  примет вид

$$\Psi_0 = \Phi(1, 2, 3, 4) (C_I \Theta_I + C_{II} \Theta_{II}) \quad (63)$$

где коэффициенты  $C_I$  и  $C_{II}$  определяются минимизацией полной энергии молекулы.

Особо следует отметить, что в выражении (63) для каждого слагаемого  $C_I \Phi \Theta_I$  и  $C_{II} \Phi \Theta_{II}$  между парой атомных орбиталей  $\{\varphi_i, \varphi_j\}$  и функцией  $\gamma(i, j)$  имеется определенное соответствие, поэтому АО  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  называют спаренными в данной структуре ВС.

Спаривание орбиталей можно представить графически. Для выбранных нами базисных структур гидрида бериллия соответствующие диаграммы примут вид:



Здесь штриховой линией обведены точки, изображающие орбитали  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  атома Be. Стягивая эти точки в одну, мы переходим от диаграмм, выражающих спаривание орбиталей, к диаграммам, отображающим связи атомов. В данном случае структуры I и II приводят к одной и той же диаграмме атомных связей, которая идентична классической структурной формуле молекулы  $\text{BeH}_2$ :



Однако такое случается не всегда. Наиболее известным примером невозможности передать электронное строение соединения одной схемой связей атомов (т. е. одной классической структурной формулой) является молекула бензола.

### А как же антисимметрия!

Предвижу напоминание читателя: «Все это хорошо, но  $\Psi_0$  не удовлетворяет принципу антисимметрии!» Да, это так и потому ее надо антисимметризовать,

т. е. подействовать на нее оператором антисимметризации  $\hat{A}$ :

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = \hat{A} \left\{ \Phi(1, 2, 3, 4) \sum_{\kappa=I, II} C_{\kappa} \Theta_{\kappa}(1, 2, 3, 4) \right\} \quad (64)$$

Заметим, что процедура антисимметризации сохраняет указанное выше соответствие  $\{\Phi_i, \Phi_j\} \propto \gamma(i, j)$ , т. е. и при учете принципа Паули понятие спаривания электронов (а точнее, атомных орбиталей) сохраняется. Выше орбитальное спаривание было показано наглядно в виде диаграмм, которые называют диаграммами Румера. Здесь, правда, надо сделать оговорку...

### Схемы Румера и таблицы Юнга

Как было показано Гайтлером и Румером, число линейно-независимых многоэлектронных спиновых функций  $\Theta_{\kappa}$ , полученных методом спиновых спариваний  $n$  валентных орбиталей, составляет:

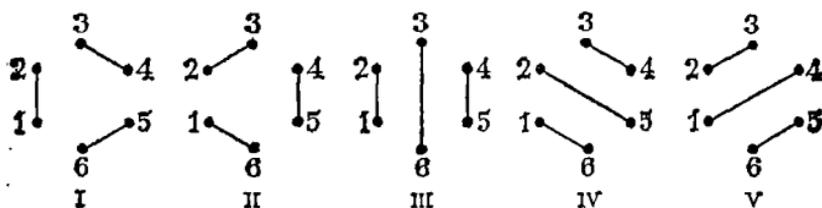
$$n! / [(n/2)!(n/2 + 1)!]$$

В нашем случае  $n = 4$ , и число линейно-независимых структур равно двум ( $4! / (2!3!) = 2$ ).

Ю. Б. Румером был предложен также графический метод построения линейно-независимых наборов  $\Theta_{\kappa}$ , согласно которому каждой одноэлектронной функции сопоставляется точка окружности или иной выпуклой кривой на плоскости и затем эти точки попарно соединяются отрезками прямых линий; каждый отрезок изображает двухэлектронную спиновую функцию  $\gamma(i, j)$ . Многоэлектронные спиновые функции, отвечающие диаграммам Румера с непересекающимися штрихами, образуют линейно-независимый базис для разложения (64), а остальные будут тогда их линейными комбинациями.

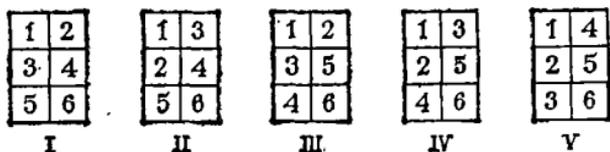
Т. е., по Румеру, нам бы следовало выбрать для молекулы  $BeH_2$  структуры  $\Theta_{II}$  и  $\Theta_{III}$ . Выходит — мы ошиблись?! Нет, просто Румер предложил хороший и — для небольших  $n$  — удобный способ выбора независимых структур. Но способ этот — не единственно возможный.

Обычно правило Румера иллюстрируется диаграммами для  $\pi$ -электронной системы бензола

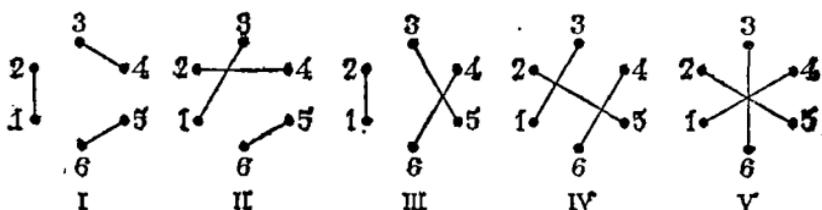


которым отвечает пять линейно-независимых структур  $\Theta_x$  ( $x = I, II, \dots, V$ ).

Но есть и другой способ построения структур ВС с помощью так называемых *стандартных таблиц Юнга*. Каждая такая таблица содержит два столбца номеров АО в возрастающем сверху вниз и слева направо порядке и отвечает определенной диаграмме Румера (возможно, с пересекающимися отрезками прямых) и определенной структуре  $\Theta_x$ . Так, для  $\pi$ -электронной системы бензола стандартные таблицы Юнга имеют вид:

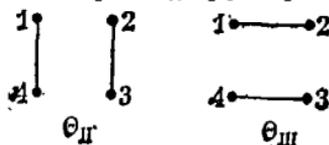


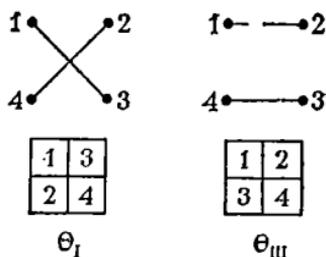
Им соответствуют обобщенные диаграммы Румера



а этим диаграммам — пять спиновых функций  $\Theta_x$ , образующих линейно-независимый набор, отличный от полученного по правилу Румера. Такие наборы мы будем называть *юнговскими*.

Для молекулы  $\text{BeH}_2$  мы также можем написать два независимых набора  $\Theta_x$ : румеровский





Мы видим, таким образом, что выбор базисных структур в методе ВС неоднозначен. Кроме того, заранее не ясно, какой из методов получения таких структур приводит к разумным с химической точки зрения результатам. Для молекулы бензола химически предпочтителен румеровский базис, состоящий из двух структур Кекуле и трех структур Дьюара.

Сложной и до сих пор окончательно не решенной проблемой является определение веса каждой структуры, который зависит как от коэффициентов  $C_{\kappa}$ , так и от перекрывания соответствующих многоэлектронных функций.

### Прост ли метод ВС!

Все сказанное говорит против широко распространенного мнения о простоте и наглядности метода ВС. Чтобы еще усилить это сомнение, обратимся к вопросу об определении кратности химической связи в рассматриваемом методе. Для примера возьмем молекулу бензола, ограничившись только структурами Кекуле:



Кратность связи в таких случаях может быть представлена следующей формулой:

$$K_{AB} = \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} k_{ab}^{(\kappa)} \quad (65)$$

где  $k_{ab}^{(\kappa)} = \begin{cases} 1 & \text{— если орбитали } \varphi_a \text{ и } \varphi_b \text{ спарены в структуре } \kappa \\ 0 & \text{— в противном случае} \end{cases}$   
 $\omega_{\kappa}$  — вес структуры  $\kappa$ .

Веса двух изображенных выше структур молекулы бензола равны, так как  $\Theta_I$  и  $\Theta_{II}$  эквивалентны по симметрии, т. е.  $\omega_x = \frac{1}{2}$  ( $x = I, II$ ). Тогда, с учетом  $\sigma$ -электронной системы, которую описывают в приближении полного спаривания единственной структурой, кратность связи двух соседних атомов углерода равна:

$$K_{C_i C_{i+1}} = 0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot 1 = 1,5$$

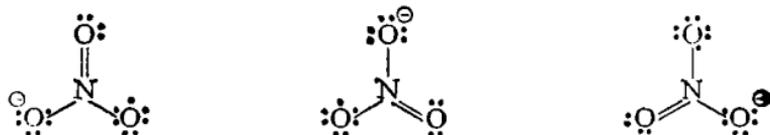
Действительно, как показывает эксперимент, все связи в бензольном кольце полностью выравнены и имеют длину 0,140 нм, промежуточную между длиной этановой (0,154 нм) и этиленовой (0,134 нм) связей.

При учете всех пяти румеровских структур кратности связей углерод-углерод несколько уменьшаются, но возникают ненулевые порядки связей противостоящих атомов углерода:  $C_1C_4$ ,  $C_3C_6$  и  $C_2C_5$ .

Если же перейти к юнговскому набору базисных структур, то связи соседних атомов  $C_2C_3$ ,  $C_4C_5$  и  $C_1C_6$  оказываются одинарными, тогда как кратности связей  $C_1C_2$ ,  $C_3C_4$  и  $C_5C_6$  больше единицы. Подобных примеров можно привести немало.

### Резонанс, структуры и диаграммы Румера

Мы видим, что в методе ВС далеко не всегда возможно с достаточной степенью точности представить электронное строение молекулы одной структурой (т. е. в приближении полного спаривания). В наибольшей степени это относится к  $\pi$ -электронным системам. Мы уже приводили в качестве примера молекулу бензола. Другим примером может служить нитрат-анион. Ему также можно сопоставить несколько способов спаривания  $\pi$ -орбиталей:



По сложившейся традиции в таких случаях говорят о резонансе или «наложении» (суперпозиции) структур.

Когда с молекулой нельзя соотнести одну схему спаривания, ее электронное строение может быть передано набором таких

схем. Реальное же распределение электронной плотности оказывается усредненным по всем линейно-независимым структурам с учетом веса каждой из них. Набор соответствующих структур называется *резонансным гибридом*, а сами структуры — *каноническими или резонансными*.

Заметим, что ни одна из резонансных структур сама по себе не отвечает реально существующему состоянию молекулы и не передает ее истинного строения. Развитая в рамках метода ВС концепция резонанса заменила классическое представление молекулы одной структурной формулой набором схем спаривания, дающим более полное и правильное представление о распределении электронной плотности.

Однако не следует всегда отождествлять приведенные выше графические изображения структур ВС с классическими структурными формулами.

В диаграммах Румера штрихи, повторяем, характеризуют связи отдельных орбиталей (причем, не обязательно атомных), тогда как химические структурные формулы отображают межатомные связи различной кратности. Далее, классические структурные формулы определяют индивидуальные химические соединения с определенными свойствами и с определенным распределением валентностей атомов по химическим связям. Вещества, отвечающие разным структурным формулам, обладают разными ядерными конфигурациями, т. е. различным расположением атомов в пространстве. Диаграммы Румера определяют базис для описания состояний электронной подсистемы молекулы при фиксированной и одинаковой для всех диаграмм ядерной конфигурации, т. е. все диаграммы соответствуют одному и тому же соединению.

### **К спорам о резонансе**

Пожалуй, ни одна квантовохимическая концепция не вызывала столь острой дискуссии, как концепция резонанса. Основной вопрос этих дискуссий состоял в следующем: можно ли отдельным резонансным структурам сопоставить реальное химическое соединение? Не происходят ли постоянные быстрые самопроизвольные переходы от одного соединения, описываемого одной резонансной структурой, к другому, отвечающему другой такой структуре? Сейчас ка-

жется невероятным, что для ответа на эти вопросы собирались конференции, печатались статьи, монографии и т. д.

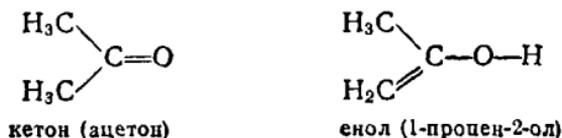
Но как бы там ни было, «проблема» была поставлена и требовала своего разрешения. Начнем с терминологии. Термин «резонансные структуры» можно применять только в отношении эквивалентных структур метода ВС. Нельзя, к примеру, называть резонансными структуры бутадиена



так как первая структура может использоваться в качестве структурной формулы соединения, а вторая — нет, поскольку вес ее пренебрежимо мал. Действительно, длина ординарной связи в такой структуре будет меньше длины двойной, что противоречит известным эмпирическим закономерностям. О резонансе и резонансных структурах имеет смысл говорить, когда соответствующие этим структурам квантовомеханические средние значения энергии равны или близки. При этом надо иметь в виду, что эти значения электронной энергии определяются при фиксированной и тождественной для всех структур конфигурации атомных ядер методами квантовой химии. Они не имеют непосредственного физического или химического смысла и не измеряются экспериментально.

Было бы грубой ошибкой связывать резонанс с какими-либо колебаниями, осцилляциями, пульсациями или флуктуациями в молекулах. Такие псевдоклассические представления, имеющие сомнительную ценность в отношении электронной системы молекулы, совершенно неправильны в отношении атомных ядер, которые на данном уровне рассмотрения (электронная задача в адиабатическом приближении) следует считать неподвижными.

Иногда резонанс путают с таутомерией. Так, структуры



разумеется, не являются резонансными. Они различаются не только распределением  $\pi$ -электронной плотности, но и положением атома водорода: в кето-форме он связан с углеродом, в енольной форме — с кислородом. Геометрические характеристики этих форм, конечно, различны. В подобном случае следует говорить не о резонансе, а о *таутомерии*. В отличие от резонансных структур, таутомеры — это реально существующие соединения, которые обычно можно отделить друг от друга. Так, кетонная и енольная формы находятся в состоянии подвижного равновесия. В приведенном выше примере в равновесной таутомерной смеси преобладает кетонная форма, поскольку она на 58,8 кДж/моль стабильнее енольной, но *обе формы являются, в отличие от резонансных структур, реальными, экспериментально наблюдаемыми соединениями.*

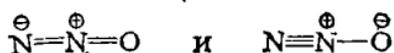
Часто с резонансом связывают понятие об «электронных изомерах». Последние определяют как соединения, характеризующиеся одной и той же ядерной конфигурацией, но различным распределением электронной плотности. Такое представление также ошибочно. Различным распределениям электронной плотности отвечают разные ядерные конфигурации и наоборот, о чем мы уже писали в предыдущей главе. Следовательно, электронным изомерам неизбежно должны соответствовать различные ядерные конфигурации, и это понятие в итоге сводится к обычному понятию изомерии.

Тогда возникает вопрос: какие же стороны объективной реальности отражает понятие резонанса?

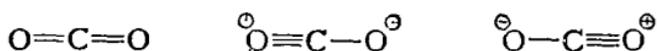
Необходимость учета нескольких резонансных структур связана прежде всего с тем, что не всегда оказывается возможным приписать химическую связь отдельным парам атомов и, следовательно, соединение нельзя охарактеризовать классической структурной формулой, которая не противоречила бы его свойствам. В этом случае химическая связь делокализована между тремя и большим числом атомов. Такой делокализации и соответствует резонанс ковалентных структур.

Кроме того, в соединениях с локализованными двухцентровыми связями последние часто оказываются поляризованными. Для отражения поляриности свя-

зи следует учитывать так называемый *ионно-ковалентный резонанс*. Например, для молекулы  $N_2O$ :



В некоторых случаях, без учета резонанса структур, в рамках метода ВС может получаться качественно неправильное описание электронной структуры молекулы. Так, для бензола ни одна из двух классических формул Кекуле не отражает реальной симметрии молекулы, а также ее физических и химических свойств. Другой пример — диоксид углерода  $CO_2$ . Длина связи углерод — кислород в нем равна 0,115 нм, тогда как длина «нормальной» двойной связи  $C=O$  (в кетонах) равна 0,122 нм, а расчетная длина тройной связи  $C\equiv O$  — 0,110 нм. Т. е. связь углерод — кислород в  $CO_2$  оказалась промежуточной между двойной и тройной, что можно объяснить в терминах концепции резонанса:



Возвращаясь к вопросу о реальности резонансных структур, укажем на такую аналогию (которая, впрочем, может рассматриваться больше, чем просто формальное сходство ситуаций). При решении физических задач часто приходится разлагать какой-то вектор, которому отвечает вполне реальная, экспериментально измеримая физическая величина, на компоненты. Сделать это можно, вообще говоря, разными способами. Обычно выбирают наиболее удобное, адекватное симметрии задачи и выбору системы координат, разложение. При этом далеко не всегда компоненты удается сопоставить с измеримыми физическими величинами, да это и не требуется. Аналогично, в методе ВС — полная волновая функция разлагается на «компоненты», каждой из которых отвечает определенная схема спаривания орбиталей. Те схемы, которые входят в разложение с наибольшим весом, обычно включают в резонансный набор структур ВС.

### **Достоинства непопулярного метода**

Исторически метод ВС был первым широко распространенным методом квантовой химии в 30-х гг.

Затем, в послевоенные годы его начал вытеснять *метод молекулярных орбиталей (МО)*, о котором речь пойдет ниже. После периода абсолютного господства в квантовой химии теории МО, у исследователей, примерно с 1960 г., наблюдается все более возрастающий интерес к методу ВС. По словам Р. Мак-Вини, сказанным им в 1969 г., «Метод ВС как метод построения достаточно хороших молекулярных электронных волновых функций сильно дискредитировали за последние 20 лет, и теперь его обычно рассматривают просто как полуэмпирическую схему... Вместе с тем, следует подчеркнуть, что на его основе можно развить математически совершенно строгую теорию, которая с успехом может использоваться для проведения неэмпирических расчетов. Метод валентных связей заслуживает большего внимания, чем обычно ему уделяют».

Усиление интереса к указанному методу в настоящее время в значительной степени объясняется прогрессом ЭВМ. Последнее обстоятельство позволяет производить количественные *ab initio* расчеты многоатомных молекул, хоть и более сложным в вычислительном отношении, но зато и более точно описывающим энергетику и механизм химических процессов, методом ВС. При этом в наши дни не только проводится его последовательная численная реализация в расчетах конкретных, постепенно усложняющихся молекулярных систем, но также ведется дальнейшее совершенствование формализма. В частности У. Годдардом был разработан обобщенный метод ВС, который был с успехом применен как для расчета и качественного рассмотрения отдельных соединений, так и для анализа механизмов химических реакций.

Завершая рассказ о методе ВС, остановимся на понятиях валентности и валентного состояния атома в рамках этого метода.

### **Что такое валентность в методе ВС!**

В соответствии с принятыми химическими представлениями валентность атома А можно определить как сумму кратностей связей, образуемых этим атомом. Тогда, используя формулу (65), можно записать

такое определение в математическом виде:

$$V_A = \sum_{B (\neq A)} K_{AB} = \sum_{B (\neq A)} \sum_{\kappa} \omega_{\kappa} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} k_{ab}^{(\kappa)} = \sum_{\kappa} \sum_{a \in A} \omega_{\kappa} V_a^{(\kappa)}$$

где величина  $V_a^{(\kappa)} = \sum_{B (\neq A)} \sum_{b \in B} k_{ab}^{(\kappa)} = 0$  или 1 и представляет собой вклад атомной орбитали  $a \in A$  в валентность атома А.

Проиллюстрируем это определение на примере молекулы бензола. В качестве базисных структур ограничимся двумя структурами Кекуле. Тогда:

$$V_{C_1} = [\omega_I (k_{12}^I(\pi) + k_{12}^I(\sigma)) + \omega_{II} (k_{12}^{II}(\pi) + k_{12}^{II}(\sigma))] + \\ + [\omega_I (k_{16}^I(\pi) + k_{16}^I(\sigma)) + \omega_{II} (k_{16}^{II}(\pi) + k_{16}^{II}(\sigma))]$$

Значки  $\pi$  и  $\sigma$  соответствуют спариванию  $\pi$ - или  $\sigma$ -АО бензола. Так как  $\omega_I = \omega_{II} = 0,5$ , то (без учета связи СН):

$$V_{C_1} = 0,5(1 + 1) + 0,5(0 + 1) + 0,5(0 + 1) + 0,5(1 + 1) = 3$$

Учитывая, что кратность связи СН равна 1

$$K_{C_1 H_1} = 0,5 \cdot 1 + 0,5 \cdot 1 = 1$$

получаем полную валентность атома углерода в бензоле

$$V_{C_1}^{\text{полн}} = 4$$

что соответствует классическому значению.

Можно показать, что величина  $V_a^{(\kappa)}$  не зависит от  $\kappa$  для синглетных состояний, если каждому атому сопоставлять единственную валентную конфигурацию, так что верхний индекс в приведенном обозначении можно убрать. Кроме того, сумма  $\sum_{\kappa} \omega_{\kappa}$  равна единице. Тогда

$$V_A = \sum_{a \in A} V_a$$

т. е. валентность атома А равна числу неспаренных орбиталей в его валентной конфигурации  $\Gamma_A$ , т. е.

спин-валентности А, и не зависит ни от выбора базисных структур, ни от веса каждой из них. В этом смысле валентность является инвариантом атома в молекуле.

Для того, чтобы этот вывод привести в соответствие с эмпирическими правилами валентности атомов, было введено...

### ...понятие валентного состояния

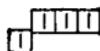
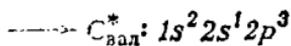
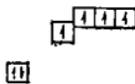
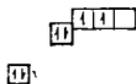
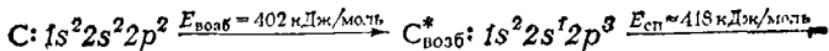
Рассмотрим содержание этого понятия на примере соединений углерода, в подавляющем большинстве которых атом С образует четыре ковалентные связи, хотя в валентной конфигурации основного состояния он имеет только две неспаренные орбитали (два неспаренных электрона, как чаще говорят).

Если, однако, затратив некоторую энергию, возбудить углеродный атом так, чтобы один из электронов  $2s$ -АО перешел бы на свободную  $2p$ -орбиталь, то число неспаренных электронов станет равным 4.

Но перевод атома в валентное состояние не сводится только к его возбуждению (промотированию). Следует учесть также неопределенность в ориентации спинов неспаренных электронов, участвующих в образовании химических связей. А если говорить точнее, то необходимо принять во внимание, что волновая функция валентного состояния атома не является собственной функцией операторов квадрата полного спина атома ( $\hat{S}^2$ ) и его проекции на ось квантования  $z$  ( $\hat{S}_z$ ) — равно как она не является и собственной функцией операторов квадрата полного орбитального момента количества движения ( $\hat{L}^2$ ) и его проекции ( $\hat{L}_z$ ).

Таким образом, валентное состояние атома не есть какое-либо его стационарное состояние (основное или возбужденное), и потому оно не будет спектроскопически наблюдаемым.

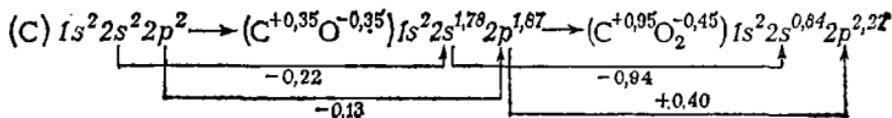
В итоге, переход атома углерода в валентное состояние можно условно представить следующей схемой, учитывающей как энергию возбуждения атома ( $E_{\text{возб}}$ ), так и энергию, связанную с переориентацией спинов ( $E_{\text{сп}}$ ):



Отсутствие стрелок у символов электронов в правой части схемы указывает на неопределенность в ориентации их спинов.

Как видим, вклад  $E_{\text{сп}}$  в суммарную затрату энергии на переход атома в валентное состояние весьма заметен и соизмерим с  $E_{\text{возб}}$ . Кроме того, орбитали атома в молекуле могут быть так или иначе гибридованы, чему также соответствует определенная энергия  $E_{\text{гнбр}}$ . Однако ее вклад как правило не превышает 20—60 кДж/моль, и им часто пренебрегают.

Результаты расчетов рядов  $C \rightarrow CO \rightarrow CO_2$  и т. п. показывают, что возбуждение  $2s \rightarrow 2p$  претерпевает заметная часть электронной плотности



так что в первом приближении можно пользоваться моделью, принимающей перенос одного электрона с  $2s$ - на  $2p$ -АО.

Энергетические затраты на перевод атома в валентное состояние ( $E_{\text{вал}}$ ) компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Разумеется, если  $E_{\text{вал}}$  очень велика, то она не может окупиться образованием дополнительных связей. Так, у атомов  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$   $E_{\text{вал}}$ , отвечающая переходу  $(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^1np^1$ , довольно значительна и максимальна у серебра. Возможно, с этим обстоятельством связан тот факт, что для  $Ag$  наиболее характерно одновалентное состояние, тогда как для  $Cu$  и  $Au$  — двух- и трехвалентные.

## После драки...

В заключение разговора о понятии валентного состояния атома небольшое отступление полемиического характера. Как-то автору этих строк случилось написать для журнала «Химия в школе» статью о химической связи, где среди прочих вопросов рассматривалось и понятие валентного состояния. В редакционном ответе от имени рецензента было сказано: «Утверждение о хаотическом распределении ориентации спинов не имеет смысла: валентное состояние атома — это не какое-то реальное состояние, а лишь тот нуль отсчета, от которого можно по тем или иным соображениям двигаться при построении качественной теории. Большого смысла в этом представлении нет. К тому же в значительной степени оно устарело».

Мы привели здесь это курьезное замечание потому, что подобное мнение среди химиков стало почему-то распространенным. Валентное состояние атома — не просто некий «нуль отсчета». Оно было введено в теорию ВС с целью распространить ее на случай, когда число неспаренных электронов в основном состоянии атома меньше числа образуемых им двухэлектронных двухцентровых связей. Вместе с тем, это понятие используется и в методе молекулярных орбиталей, в рамках которого оно обычно понимается как эффективная электронная конфигурация с дробными заселенностями АО и эффективными зарядами, что позволяет учесть как промотирование электронов с одних АО на другие, так и их перенос от атома к атому при образовании химических связей (см. приведенный выше пример для ряда  $C-CO-CO_2$ ). И используется это понятие в обоих методах не только для построения качественной теории, но и при квантовомеханических расчетах\*.

Теперь о «нереальности» валентного состояния. Оно нереально лишь в том смысле, что не является, как уже отмечалось, спектроскопически наблюдаемым. Но оно отражает вполне реальное физическое явление — перераспределение электронной плотности при переходе от изолированных атомов к «атомам в молекуле», сопровождаемое расширением валентных возможностей атомов.

Не каждое используемое в теории понятие имеет своего, как говорят методологи, «референта» («представителя») в объективной реальности. Примерами таких понятий в квантовой химии могут служить резонансные структуры, обменное взаимодействие, переходное состояние в химической кинетике, которое, кстати, тоже спектроскопически ненаблюдаемо, и т. д. Но отсюда не следует, что такие понятия «не имеют большого смысла» и должны быть изгнаны из теории.

### О гибридизации — позже!

На этом мы закончим основной разговор о методе ВС. Обычно в литературе при изложении этого ме-

---

\* Детально этот вопрос изложен в главах 3 и 4 книги: О. П. Чаркин. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. Из этой книги, между прочим, ясно видно, что понятие валентного состояния отнюдь не устарело,

тогда рассматривают еще понятие о гибридизации АО, которое исторически действительно возникло и сформировалось в рамках теории валентных связей. Однако гибридизационные представления столь же широко используются и в теории МО. Учитывая, что в рамках именно этой последней теории недавно были получены нетривиальные результаты, касающиеся гибридизации АО, мы обсудим эту концепцию после рассказа о методе МО. Итак...

## МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В первой главе мы уже рассмотрели понятие о молекулярных орбиталях и спин-орбиталях в связи с обсуждением одноэлектронного приближения и метода ССП (метода Хартри — Фока). Здесь мы остановимся на теории МО более детально. Начнем с вопроса о способе представления молекулярных орбиталей.

### Как найти МО?

Задача нахождения МО многоатомной системы в общем виде довольно сложна и потому для ее практического решения необходимо ввести дополнительные упрощения. Чаще всего (хотя и не всегда) используют так называемое *приближение МОЛКАО*, в рамках которого каждую МО представляют в виде ограниченного разложения по атомным орбиталям всех атомов молекулы, т. е. в виде линейной комбинации АО:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (66)$$

где  $\chi_{\mu}$  — атомные орбитали входящих в молекулу атомов,  $c_{\mu i}$  — коэффициенты разложения (вообще говоря, комплексные), определяющие вид МО.

Набор используемых АО называют *базисным набором* или просто *базисом*. Базисные функции предполагаются нормированными, но не обязательно ортогональными (если две АО центрированы на соседних атомах, то они могут быть и неортогональны).

Аппроксимация МО в форме ЛКАО, по существу, представляет собой математическое выражение в рамках метода МО и на языке этого метода физической

идеи о молекуле как системе взаимодействующих атомов (идея, восходящей к началу XIX в., к работам Дальтона, Берцелиуса и других ученых-атомистов). Действительно, на электрон, находящийся вблизи какого-либо атома, действует поле, обусловленное главным образом именно этим атомом. Следовательно, волновая функция в данной, околоатомной, области должна быть близка соответствующей АО. Если МО известны, то с их помощью можно определить физико-химические свойства системы. Разумеется, на деле все не так просто, как в общем изложении.

### Уравнения Рутана

Итак, при заданном атомно-орбитальном базисе надо найти МО. Для этого нужно знать коэффициенты  $c_{\mu i}$ . В 1951 г. К. Рутан получил систему нелинейных уравнений для определения этих коэффициентов и молекулярно-орбитальных энергий, носящую ныне его имя. Не останавливаясь на выводе этих уравнений, приведем только их вид для случая молекулярных систем с замкнутыми оболочками, когда каждая МО занята двумя электронами с противоположными спиновыми моментами и полный спин такой системы равен нулю.

В дальнейшем, подчеркнем, мы будем иметь в виду именно этот случай.

Запишем гамильтониан молекулы в виде:

$$\hat{H}_{\text{мол}} = \sum_k h_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \frac{1}{r_{kl}}$$

где  $h_k = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ak}}$  — одноэлектронный гамильтониан

$k$ -го электрона, движущегося в поле ядерного остова и потому называемый *оператором остова*.

Второе слагаемое характеризует межэлектронное взаимодействие. В одноэлектронном приближении, где предполагается, что электрон движется в поле ядер и эффективном поле остальных электронов, член, содержащий оператор  $1/r_{kl}$  заменяется эффективным потенциалом, зависящим только от координат рассматриваемого электрона.

Теперь можно записать уравнения Рутана для молекулярной системы с замкнутой оболочкой, содержащей  $N$  электронов, попарно занимающих  $N/2$  молекулярных орбиталей:

$$\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu} - e_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M; i = 1, 2, \dots, N/2) \quad (67)$$

где

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dV \equiv \langle \mu | \nu \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^M \sum_{\sigma=1}^M c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} [2 \langle \mu\lambda | g | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | g | \sigma\nu \rangle]$$

$$\langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle \equiv \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{h} \chi_{\nu}(1) dV_1$$

это матричный элемент оператора остова;

$$\langle \mu\lambda | g | \nu\sigma \rangle \equiv \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2$$

и

$$\langle \mu\lambda | g | \sigma\nu \rangle \equiv \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}(1) \chi_{\nu}(2) dV_1 dV_2$$

это матричные элементы межэлектронного кулоновского взаимодействия;  $\mu, \lambda, \sigma$  и  $\nu$  — индексы АО;  $i$  — нумерует МО и их энергии  $\epsilon_i$ .

Запишем эти уравнения в более компактной матричной форме:

$$FC = SC\epsilon \quad (68)$$

где  $F$  — матрица с элементами  $F_{\mu\nu}$ , называемая *матрицей Фока*, а элементами матриц  $C$  и  $S$  будут, соответственно, коэффициенты разложения (66) и интегралы перекрывания базисных АО;  $\epsilon$  — имеет диагональную форму:

$$\epsilon = \begin{vmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & 0 & & \\ & & \epsilon_2 \dots \epsilon_{N/2} & \\ & 0 & & \end{vmatrix}$$

Часто уравнения Рутана записывают в несколько ином по сравнению с (67) виде, вводя следующие

обозначения

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

где

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^M \sum_{\sigma=1}^M P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\lambda | g | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | g | \sigma\gamma \rangle]$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{l=1}^{N/2} c_{\lambda l}^* c_{\sigma l}$$

или, в матричной форме:

$$F = h + G$$

$h$  — матрица остова,  $G$  — матрица электронного взаимодействия.

Совокупность величин  $P_{\lambda\sigma}$  образует так называемую *матрицу порядков связей*.

Важным дополнительным условием служит условие орто-нормированности МО:

$$\int \varphi_j^* \varphi_l dV = \sum_{\lambda=1}^M \sum_{\sigma=1}^M c_{\lambda j}^* S_{\lambda\sigma} c_{\sigma l} = \delta_{jl} \quad (69)$$

Система уравнений Рутана имеет нетривиальные решения, если ее детерминант равен нулю, т. е.:

$$\det | F - \epsilon S | = \det \begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon & F_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & F_{1M} - \epsilon S_{1M} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon & \dots & F_{2M} - \epsilon S_{2M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{M1} - \epsilon S_{M1} & F_{M2} - \epsilon S_{M2} & \dots & F_{MM} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (70)$$

Полная энергия молекулы, описываемой гамильтонианом  $\hat{H}_{\text{мол}}$ , составленным из одно- и двухэлектронных операторов, может быть выражена через матрицы плотности первого и второго порядков следующим образом:

$$E = \langle \hat{H}_{\text{мол}} \rangle = -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \rho_1(x_1 | x_1') dx_1 + \int U(1) \rho_1(x_1) dx_1 + \\ + \frac{1}{2} \int g(1, 2) \rho_2(x_1 | x_2) dx_1 dx_2$$

где  $g(1, 2) = 1/r_{12}$  и  $U(1) = - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}}$ .

Математическое пояснение. Знаки суммирования по  $k$  и  $l$ , имеющиеся в  $H_{\text{мол}}$ , в формуле для  $E$  отсутствуют, поскольку каждое слагаемое дает один и тот же вклад в каждый из написанных интегралов. Поэтому достаточно вычислить лишь вклад от первого слагаемого, например:

$$\begin{aligned} \langle \sum_k h_k \rangle &= \int \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \left[ \sum_k h_k \right] \Psi(x_1, \dots, x_N) \times \\ &\times dx_1 \dots dx_N = N \int_{x'_1=x_1} h_1 \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1 | x_2, \dots, x_N) \times \\ &\times dx_1 dx_2 \dots dx_N = -\frac{1}{2} N \int_{x'_1=x_1} \nabla_1^2 \Psi(x_1, \dots, x_N) \times \\ &\times \Psi^*(x'_1 | x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N + N \int U(1) \times \\ &\times \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N = \\ &= -\frac{1}{2} \int_{x'_1=x_1} \nabla_1^2 \rho_1(x_1 | x'_1) dx_1 + \int U(1) \rho_1(x_1) dx_1 \end{aligned}$$

Или, переходя к бесспиновым матрицам плотности:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}'_1=\vec{r}_1} \nabla_1^2 \rho_1(\vec{r}_1 | \vec{r}'_1) d\vec{r}_1 + \int U(1) \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \int g(1, 2) \rho_2(\vec{r}_1, | \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Первое слагаемое (первый интеграл) в приведенном выражении представляет собой среднюю кинетическую энергию электронов, второе — потенциальную энергию «электронного облака», «распределенного» в пространстве с плотностью  $\rho_1(\vec{r})$  в поле атомных ядер, и третье слагаемое — это потенциальная энергия межэлектронного отталкивания. Как видим, использование формализма матрицы плотности дает возможность выразить свойства молекулы, в данном случае

ее энергию, через имеющуюся информацию о распределении в ней электронной плотности.

### Трудности решения

Строго говоря, получение точных решений уравнений (68) предполагает бесконечный базис функций, т. е. требует решения бесконечной системы уравнений. Но, как показал Рутан и как подтверждает обширная расчетная практика, удовлетворительного приближения можно достичь и при конечном базисе АО. При этом многое зависит от выбора базиса — его размеров и качества. Расширяя базисный набор путем добавления новых линейно-независимых функций, можно достичь такой ситуации, когда вычисляемые характеристики системы (орбитальные энергии, наборы коэффициентов  $c_{\lambda j}$  и т. д.) окажутся «нечувствительными» к дальнейшему расширению базиса. В этом случае говорят о достижении *хартри-фоковского предела*. Предельный базисный набор АО дает очень точные результаты, почти такие же, как при численном интегрировании уравнений Хартри — Фока\*. Однако увеличение числа АО в базисе сопровождается существенным возрастанием вычислительных трудностей. Поэтому в реальных расчетах, особенно сложных многоатомных систем, используют базисы укороченные по сравнению с предельными.

Характерной особенностью уравнений (68) является их нелинейность относительно искоемых коэффициентов  $c_{\lambda j}$ , так как от этих коэффициентов зависят элементы матрицы Фока. Поэтому для решения системы Рутана используют метод последовательных приближений. Начинают с того, что предварительно в заданном базисе вычисляют матрицы  $S$ ,  $h$  и интегралы, входящие в  $G$ . Особые трудности при этом связаны с вычислением так называемых многоцентровых интегралов типа:

$$\langle \mu\lambda | g | \nu\sigma \rangle = \iint \frac{\chi_{\mu}^*(1) \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

\* Предельный хартри-фоковский базисный набор даже для атомов элементов II периода включает все АО вплоть до вакантных в основном состоянии этих атомов  $3d$ - и  $4f$ -орбиталей.

где входящие в подынтегральное выражение АО могут быть центрированы на двух, трех и четырех атомах. Чтобы избежать трудоемких вычислений трех- и четырехцентровых интегралов часто используют различные дополнительные приближения, на которых мы здесь не будем останавливаться. После расчета интегралов можно приступить к итерационной процедуре.

Допустим, исходя из физических условий задачи, удалось выбрать некоторые разумные значения коэффициентов  $c_{\lambda_j}^{(0)}$  для всех МО. Подставляя их в выражение для  $F_{\mu\nu}$ , вычисляют элементы исходной матрицы Фока  $F_{\mu\nu}^{(0)}$ . Теперь систему (68) можно решать как линейную относительно коэффициентов, если предварительно из секулярного уравнения (70) найти орбитальные энергии  $\epsilon_i^{(0)}$ . В результате получают новый набор коэффициентов  $c_{\lambda_j}^{(1)}$ , с помощью которого составляют новую матрицу Фока с элементами  $F_{\mu\nu}^{(1)}$ . Затем из секулярного уравнения находят орбитальные энергии  $\epsilon_i^{(1)}$  и далее, используя величины  $F_{\mu\nu}^{(1)}$  и  $\epsilon_i^{(1)}$  снова решают систему Рутана, что дает набор коэффициентов  $c_{\lambda_j}^{(2)}$ , и т. д. до согласования, т. е. до тех пор, пока вновь вычисленные значения не совпадут с требуемой точностью со значениями, полученными в предыдущей итерации.

### Замечательное свойство уравнений Рутана

Уравнения Рутана обладают одним замечательным свойством — они инвариантны относительно унитарных преобразований базиса АО. Вот что это означает. Запишем формулу (66) в матричном виде:

$$\Phi = \chi C$$

где  $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{N/2})$  и  $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M)$ .

Исходный базисный набор выразим теперь через АО другого, штрихованного, базиса с помощью унитарной матрицы

$$\chi = \chi' U \quad (71)$$

Математическое пояснение. Напомним, что матрица  $U$  называется унитарной, если выполняется соотношение  $U+U = UU^+ = I$ , в котором  $U^+$  — эрмитово сопряженная мат-

рица, т. е.  $U^+ = \tilde{U}^*$ , где тильдой обозначено транспонирование, а звездочкой — комплексное сопряжение. Если элементы матрицы  $U$  вещественные, то  $CU = UC = I$ , т. е. в этом случае матрица  $U$  — ортогональна ( $I$  — везде единичная матрица).

Можно показать, что вид уравнений Рутана, а также величины полной ( $E_{\text{полн}}$ ) и орбитальных ( $\epsilon_i$ ) энергий при унитарном преобразовании базиса не изменяются.

Преобразование (71) может сводиться к следующему:

— замене АО одного и того же атома с одинаковыми  $n$  и  $l$  их линейной комбинацией (примером может служить смешение  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -АО при вращении локальной системы координат, связанной с данным атомом);

— смешению различных АО рассматриваемого атома (преобразование гибридизации);

— смешению АО разных атомов, что приводит к получению неатомных базисов, как, скажем, в случае трансформации АО в групповые орбитали, преобразующиеся по неприводимым представлениям (НП) точечной группы симметрии молекулы.

При переходе к симметризованному базису матрица ( $F - S\epsilon$ ) разбивается на блоки, каждый из которых отвечает определенному неприводимому представлению:

$$\begin{pmatrix} \boxed{F^{(1)} - S^{(1)} \epsilon^{(1)}} & & & \\ & \boxed{F^{(2)} - S^{(2)} \epsilon^{(2)}} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \boxed{F^{(k)} - S^{(k)} \epsilon^{(k)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^{(1)} \\ c^{(2)} \\ \vdots \\ c^{(k)} \end{pmatrix} = 0$$

где верхние индексы в скобках нумеруют НП.

Блочнo-диагональный вид принимает и матрица порядков связей  $P$ .

### В поисках базиса

Теперь несколько замечаний о выборе базиса. В принципе МО можно представить в виде разложения по различным наборам функций. Но это — в принципе! Практически же необходимо, чтобы базис был

оптимальный, т. е. чтобы при сравнительно небольшом числе входящих в него функций, он позволял бы получать достаточно точные результаты. В итоге, идея приближения МОЛКАО оказалась одной из наилучших. Но здесь следует иметь в виду одно важное обстоятельство: те АО, которые используются в молекулярных расчетах, — это не орбитали, полученные при численном интегрировании уравнений Хартри—Фока для атомов. Последние заданы не в аналитическом, а в табличном виде, и поэтому крайне неудобны для молекулярных расчетов. Это значит, что необходимо каким-то образом аппроксимировать АО. Последние, как правило, представляют в виде:

$$\chi_{nlm} = NR_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

где  $N$  — нормировочный множитель.

Основная задача при построении базиса сводится к аппроксимации радиальной части АО ( $R_{nl}(r)$ ), что можно сделать по-разному, например, представить ее в виде:

$$R_{nl}(r) = \sum_j A_j R(n_j \zeta_j)$$

где  $R(n_j, \zeta_j) = \left[ \frac{(2\zeta_j)^{2n_j+1}}{(2n_j)!} \right]^{1/2} \cdot r^{n_j-1} e^{-\zeta_j r}$  — слэйтеровская орбиталь;  $n_j$  — главное квантовое число;  $\zeta_j$  — орбитальная экспонента, задающая расстояние максимума электронной плотности от центра атома и характеризующая экранирующее влияние других электронов.

Другой вариант аппроксимации АО состоит в использовании так называемых *гауссовых функций*:

$$R_{nl}(r) = \sum_j C_j N_j r^{n_j} e^{-a_j r^2}$$

Элементарная функция гауссового типа (ФГТ) отличается от функции слэйтеровского типа (ФСТ) прежде всего квадратичной зависимостью от  $r$  в экспоненте. При этом, если ФСТ хорошо передают хартри-фоковские АО вблизи ядра и при  $r \rightarrow \infty$ , то ФГТ в этих областях имеют неправильную асимптотику и их надо в 2—5 раз больше для представления одной и той же  $R_{nl}(r)$ , чем в разложении по ФСТ. Но тем не менее, эти недостатки гауссового базиса окупаются быстротой вычисления соответствующих интегралов.

Не вдаваясь далее в тонкости расчетных методов, отметим только, что базисные наборы могут быть как минимальными, так и расширенными, в зависимости от того, включены в них только АО, заполненные в основных состояниях атомов, или же к ним добавлены вакантные АО с более высокими квантовыми числами. Кроме того, расширение базиса может быть связано с увеличением числа функций, аппроксимирующих данную АО.

В последнее время, в связи с усовершенствованием вычислительной техники и методики, расчеты с расширенными базисами постепенно становятся все более доступными. Но следует особо подчеркнуть необходимость сбалансированности базиса. Это значит, что базисные наборы для каждого атома должны иметь одинаковую полноту. Так, например, для молекулы  $\text{PO}$  базисы  $(spd)_\text{P} + (spd)_\text{O}$  и  $(sp)_\text{P} + (sp)_\text{O}$  будут сбалансированными (при этом первый — расширенный, а второй — минимальный), тогда как базисы  $(spd)_\text{P} + (sp)_\text{O}$  и  $(sp)_\text{P} + (spd)_\text{O}$  — несбалансированы. В последних двух случаях наблюдается искусственное перераспределение электронной плотности к атому, представленному более «полным» образом.

### Пороки метода МО

Так как метод Хартри — Фока — Рутана приближенный, то, естественно, получаемые в его рамках значения физических величин отличаются от экспериментальных. Вот некоторые примеры. Энергия диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  по методу МО в зависимости от способа расчета оказывается равной от 255,7 до 350 кДж/моль, что в любом случае заметно ниже экспериментальной величины (458,5 кДж/моль). Для молекулы кислорода соответствующие значения равны 136 кДж/моль (теория) и 496 кДж/моль (эксп.).\* А молекулы  $\text{F}_2$  по Хартри — Фоку вообще существовать не должно. Кроме того, метод молекулярных орбиталей приводит к неправильным волновым функ-

---

\* Кстати, метод ВС дает для  $\text{H}_2$  энергию диссоциации 388 кДж/моль (расчет Вейнбаума, 1933 г.) и 495 кДж/моль для  $\text{O}_2$ .

циям системы при бесконечном разведении ядер, т. е. имеет неправильный диссоциативный предел.

Эти недостатки метода связаны с тем, что в нем не учитывается корреляция электронов.

### Электронная корреляция

Электроны, вследствие действующего между ними кулоновского отталкивания, будут «избегать» друг друга, так что вероятность одновременного нахождения двух электронов в одной точке пространства равна нулю. Это значит, что движение электронов определенным образом скоррелировано.

Иногда говорят, что каждый электрон окружен *кулоновской дыркой*, т. е. в его окрестности не должен находиться никакой другой электрон.

Кроме кулоновской (динамической) корреляции существует еще корреляция электронов с параллельными спинами, которая называется *фермиевской* (или *статической*) и которая обусловлена принципом Паули.

Метод Хартри — Фока учитывает лишь последний тип корреляции (*дырку Ферми*), движение же электронов с антипараллельными спинами в обычной теории ССП\* не скоррелировано, и такие электроны могут с заметной вероятностью одновременно находиться в одной и той же точке пространства. Действительно, вероятность  $W^\beta(\vec{r}')$  нахождения электрона со спином  $\beta$  в окрестности точки  $\vec{r}$  при условии одновременного пребывания электрона со спином  $\alpha$  в окрестности точки  $\vec{r}$  равна  $\frac{N}{N-1} W^\beta(\vec{r}')$  ( $N$  — число электронов в системе) и не зависит от положения последнего электрона (со спином  $\alpha$ ). Иными словами, движение обоих электронов в модели Хартри — Фока статистически независимо. Так, для гомонуклеарных двухатомных молекул вероятность того, что один

\* Под «обычной» теорией самосогласованного поля (ССП) мы подразумеваем так называемый *ограниченный метод Хартри—Фока* (ОХФ), в рамках которого поведение каждого из двух спаренных электронов может быть описано одной и той же пространственной орбиталью, так что соответствующие МСО имеют вид:  $\phi_i\alpha$  и  $\phi_i\beta$ . В *неограниченном методе Хартри — Фока* (НЛФ) это ограничение снято и используются различные орбитали для разных спинов.

электрон находится около одного ядра, а другой — около другого, равна вероятности одновременной локализации электронов около одного из ядер. В итоге, это приводит к неверному поведению  $N$ -электронной волновой функции молекулы  $\Psi_{\text{ОХФ}}$  при увеличении межъядерного расстояния  $R$  и к диссоциации молекулы при  $R \rightarrow \infty$  на атомы не в основных, а в возбужденных или ионизированных состояниях. Поэтому при рассмотрении энергий диссоциации, активационных барьеров и других величин, характеризующих реакционную способность молекул, ограниченный метод Хартри—Фока оказывается неудовлетворительным.

Таким образом, результаты расчетов, выполненных по методу ОХФ, отличаются от результатов, полученных из точного решения нерелятивистского уравнения Шредингера (разумеется, такие решения далеко не всегда известны). Эти отличия связывают с корреляционными эффектами, подразумевая под этим кулоновскую корреляцию. Так, электронная энергия, вычисленная в приближении ОХФ, отличается от истинной  $E_{\text{эл}}$  (которая может быть найдена экспериментально) на величину  $E_{\text{корр}}$ :

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{эл}} - E_{\text{ОХФ}}$$

Для систем с не очень большим числом электронов в расчетах с расширенным многоэкспоненциальным базисом АО  $E_{\text{ОХФ}}$  составляет 99—99,9%  $E_{\text{эл}}$ . Однако радоваться этому обстоятельству приходится не всегда, ибо, несмотря на большую относительную точность расчета  $E_{\text{ОХФ}}$ , энергия диссоциации молекулы ( $D_e$ ) определяется в ограниченном методе Хартри—Фока с большой абсолютной ошибкой (вплоть до 200% от истинного значения), а иногда и с неверным знаком (как, например, для молекулы  $F_2$ ). Это неудивительно, поскольку энергия диссоциации (энергия связи) — наименее удобная для квантовохимического расчета величина. Ведь она получается в виде малой разности двух больших величин — полной энергии молекулы и полной энергии исходных атомов (или фрагментов).

Кроме того, сравнивать рассчитанные величины энергий связи с экспериментом иногда крайне затруднительно и по другим причинам.

Иногда не совсем ясно, что следует принять за фрагменты соединения, — атомы, ионы, нейтральные лиганды и т. д. Например, в одном расчете энергия связи металл — лиганд для соединения  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  получилась равной 360 кДж/моль [по отношению к атому  $\text{Ni}(^1\text{S})$  и нейтральным лигандам], тогда как в другом — она составляет 604 кДж/моль [но уже по отношению к  $\text{Ni}(^3\text{F})$ ]; эксперимент же дает 587 кДж/моль (для газовой фазы).

Учет энергии корреляции можно осуществить различными методами, например, методом *конфигурационного взаимодействия* (КВ). В этом методе полная волновая функция записывается в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера, каждый из которых характеризует различные способы размещения электронов по орбиталям. Однако вычисления  $E_{\text{корр}}$  методом КВ достаточно сложны: для учета 40—60% этой энергии приходится рассматривать до тысячи возбужденных конфигураций.

### Теорема Купмэнса

Для практических приложений метода МО, особенно в молекулярной спектроскопии, важно сопоставление рассчитанных энергий возбуждения и потенциалов ионизации молекул с опытными значениями. Обе указанные величины, строго говоря, должны определяться как разность полных энергий возбужденной молекулы или ее положительно заряженного иона и ее основного состояния. Если в основном состоянии молекула обладает заполненной оболочкой ( $S = 0$ ), то при возбуждении или ионизации ее оболочка становится открытой ( $S \neq 0$ ), а для таких систем уравнения ССП МОЛКАО значительно усложняются\*.

Указанные трудности обусловили появление приближенных методов оценки энергий электронных переходов и потенциалов ионизации молекул. Чаще всего используется упрощающее предположение, согласно которому в процессах возбуждения и ионизации

---

\* Расчеты ССП возбужденных и ионизированных состояний сложных соединений были выполнены только в последние 5 лет и то, как правило, без учета КВ, хотя оно для этих состояний особенно важно.

все молекулярные орбитали, как заполненные, так и вакантные (*виртуальные*), найденные из расчета основного состояния, не успевают реорганизоваться, т. е. остаются как бы «замороженными». Тогда возбуждение молекулы можно рассматривать как одноэлектронный переход с заполненной МО  $\varphi_i$  на виртуальную  $\varphi_j$ . Энергия перехода имеет вид:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \varepsilon_j - \varepsilon_i - J_{ij} + \begin{cases} 2K_{ij} & \text{— для синглетного} \\ & \text{возбужденного состояния} \\ 0 & \text{— для триплета} \end{cases} \quad (72)$$

где  $\varepsilon_j$  и  $\varepsilon_i$  — орбитальные энергии соответствующих МО, а  $J_{ij}$  и  $K_{ij}$  — двухэлектронные интегралы между МО  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ , описывающие попарное взаимодействие электронов:

$$J_{ij} = \iint \frac{\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \varphi_i(1) \varphi_j(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (\text{кулоновский})$$

$$K_{ij} = \iint \frac{\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \varphi_j(1)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (\text{обменный})$$

Формулу (72) можно распространить на процесс ионизации молекулы, рассматривая его как переход с МО  $\varphi_i$  в несвязанное состояние  $\varphi_\infty$  с энергией  $\varepsilon_\infty = 0$ , учитывая, что при этом  $J_{i\infty} = K_{i\infty} = 0$ :

$$I_i = \Delta E_{i \rightarrow \infty} = -\varepsilon_i \quad (73)$$

Таким образом, орбитальный потенциал ионизации молекулы с замкнутыми оболочками равен (в приближении замороженных МО) взятой с обратным знаком одноэлектронной энергии соответствующей МО.

Это утверждение известно под названием *теоремы Купмэнса* (1933 г.).

Следует иметь в виду, что под действием электронного удара или кванта света электрон может уйти в принципе с любого уровня  $\varepsilon_i$  молекулы, так что получается набор различных потенциалов ионизации.

В приближении «замороженных» МО орбитальные энергии имеют определенный физический смысл, и соотношение (73) позволяет сопоставлять найденные из опыта потенциалы ионизации или их последовательность с расчетными. Иногда согласованность имеет место если не в численных значениях, то по крайней мере в их относительном порядке. Но чаще всего этого нет: во многих соединениях перестройка (или, как еще говорят, *релаксация*) МО происходит и при ионизации, и при электронных возбуждениях.

После изложения основных идей и уравнений метода МО обратимся к конкретным примерам его использования при исследовании электронного строения молекул. Начнем с молекулы водорода в основном состоянии.

### Молекула $H_2$ по методу МО

Воспользуемся минимальным базисом АО, т. е. будем строить МО  $\phi$  молекулы  $H_2$  из  $1s$ -орбиталей водородных атомов  $H_a$  и  $H_b$ :

$$\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

где  $\chi_a = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r_a}$  и  $\chi_b = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r_b}$ .

Система уравнений Рутана примет тогда следующий вид:

$$\begin{aligned} c_a (F_{aa} - \epsilon) + c_b (F_{ab} - \epsilon S_{ab}) &= 0 \\ c_a (F_{ba} - \epsilon S_{ba}) + c_b (F_{bb} - \epsilon) &= 0 \end{aligned} \quad (74)$$

Далее, в силу симметрии задачи, можно записать:

$$F_{ab} = F_{ba}; \quad F_{aa} = F_{bb}; \quad S_{ab} = S_{ba} \equiv S \quad (75)$$

Как уже отмечалось выше, уравнения Рутана имеют нетривиальные решения только, если детерминант системы (74) равен нулю, т. е.

$$\det \begin{vmatrix} (F_{aa} - \epsilon) & (F_{ab} - \epsilon S) \\ (F_{ab} - \epsilon S) & (F_{aa} - \epsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (76)$$

откуда

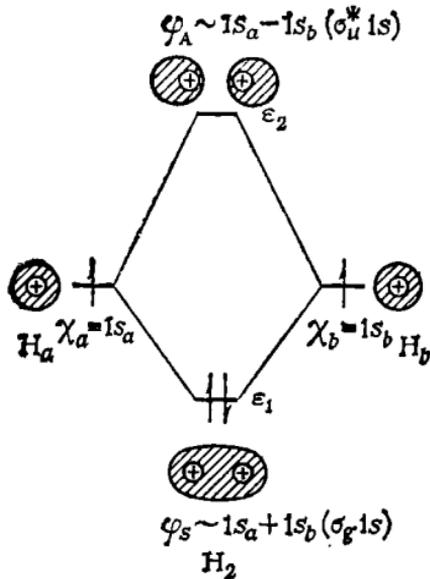
$$(F_{aa} - \epsilon)^2 = (F_{ab} - \epsilon S)^2$$

Решая это квадратное (относительно  $\epsilon$ ) секулярное уравнение, находим выражения для орбитальных энергий:

$$\epsilon_1 = \frac{F_{aa} + F_{ab}}{1 + S} = F_{aa} + \frac{F_{ab} - F_{aa}S}{1 + S} \quad (77a)$$

$$\epsilon_2 = \frac{F_{aa} - F_{ab}}{1 - S} = F_{aa} - \frac{F_{ab} - F_{aa}S}{1 - S} \quad (77b)$$

Рис. 32. Молекулярно-орбитальная диаграмма молекулы  $H_2$  (схематично показаны электронные облака).



Подставляя затем (77a) и (77б) в систему (74), получаем следующие соотношения для коэффициентов:

$$c_{a1} = c_{b1} \quad \text{для } \epsilon_1;$$

$$c_{a2} = -c_{b2} \quad \text{для } \epsilon_2$$

Впрочем, к этому результату можно было прийти также из соображений симметрии.

Отсюда, учитывая условие нормировки МО, находим их окончательный вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a + \chi_b) \equiv \varphi_S - \text{МО, симметричная относительно перестановки ядер}$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b) \equiv \varphi_A - \text{МО, антисимметричная относительно перестановки ядер}$$

Ввиду сравнительной простоты задачи, мы обошлись без итерационной процедуры, точнее, уже первая итерация ведет к согласованию.

Величина  $F_{aa}$  приблизительно равна орбитальной энергии изолированного атома водорода. Тогда, исходя из формул (77a) и (77б), можно сказать, что при образовании молекулы  $H_2$  атомные уровни энергии расщепляются на молекулярные, лежащие на энергетической шкале выше и ниже исходных атомных (рис. 32). При этом «подъем» уровня  $\epsilon_2$  больше «падения»  $\epsilon_1$ . Так как в молекуле водорода всего два электрона, то они будут в основном состоянии занимать МО, энергия которой ниже, т. е.  $\varphi_S$ . Эта орбиталь называется *связывающей*, а орбиталь  $\varphi_A$  — *антисвязывающей (разрыхляющей)*. Далее мы дадим более точные определения связывающих и антисвязывающих МО.

После нахождения величин  $S$ ,  $F_{aa}$  и  $F_{ab}$  как функций от межъядерного расстояния ( $R$ )<sup>\*</sup> можно вычислить орбитальную ( $\epsilon_1$ ) и полную энергии основного состояния молекулы водорода [ $E_{\text{полн}}^{\text{осн}}(\text{H}_2)$ ] для различных  $R$ .

Полная двухэлектронная волновая функция основного состояния молекулы  $\text{H}_2$  выражается в виде детерминанта Слэтера, построенного из МО, занятых электронами:

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1) \varphi_1(2) [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \end{aligned}$$

Выразив  $\varphi_1$  через АО, получим:

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_1 &= \frac{1}{2\sqrt{2}(1+S)} \{ \chi_a(1) \chi_a(2) [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] + \\ &+ \chi_b(1) \chi_b(2) [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] + [\chi_a(1) \chi_b(2) + \\ &+ \chi_a(2) \chi_b(1)] [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \} \end{aligned}$$

Верхний левый индекс при  $\Psi_1$  указывает спиновую мультиплетность.

Но последнее слагаемое в фигурных скобках есть не что иное, как функция Гайтлера — Лондона для основного (синглетного) состояния молекулы  $\text{H}_2$  [ср. с формулой (60)\*\*]. Первые же два слагаемых отвечают ионным структурам  $\text{H}_a^- \text{H}_b^+$  и  $\text{H}_a^+ \text{H}_b^-$ . При этом каждый ионный член входит в полную волновую функцию наравне с «ковалентным» (гайтлер-лондонским). Метод МО преувеличивает вклад ионных состояний, в силу чего энергия  $E = E(R)$  стремится при  $R \rightarrow \infty$  к более высокому значению, чем  $2E_{\text{H}}$  и диссоциативный предел получается неправильным.

\* Соответствующие формулы и графики читатель сможет найти, например, в книге: В. И. Минкич, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979, с. 114—116.

\*\* Только в методе ВС буква  $\varphi$  обозначала АО, а здесь — МО, тогда как для атомных функций введено обозначение  $\chi$ .

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ГОМОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ ИОНОВ

## Квантовые числа молекулы

Свойственная изолированным атомам сферическая симметрия при образовании между ними химических связей утрачивается. Поэтому  $N$ - и одноэлектронные состояния жесткой молекулы классифицируют с учетом симметрии ее ядерного полиэдра, которая может быть самой разнообразной.

Ниже в качестве примера мы рассмотрим молекулы, принадлежащие точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ . К их числу относятся все двухатомные гомоядерные и многоатомные гетероядерные линейные структуры с центром инверсии:  $\text{HC}\equiv\text{CN}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и т. д.

Из классической механики известно, что при движении частицы в симметричном относительно оси  $z$  поле, проекция ее момента импульса на эту ось ( $L_z$ ) сохраняется. Аналогично в квантовой механике для линейных молекулярных систем (как гомо-, так и гетероядерных), в которых поле обладает аксиальной симметрией, имеет место сохранение  $z$ -компоненты полного момента,\* что математически выражается следующим коммутационным соотношением:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

где  $\hat{L}_z$  — оператор проекции полного электронного орбитального момента импульса на ось молекулы  $z$ .

В то же время операторы  $L_x$  и  $L_y$  не коммутируют с  $H$ :  $[H, L_x] \neq 0$ ;  $[H, L_y] \neq 0$ .

Физический смысл приведенных коммутационных соотношений понять нетрудно, если вспомнить, что оператор  $L_z$  связан с поворотом вокруг оси  $z$ . В силу аксиальной симметрии линейной молекулы ее гамильтониан остается неизменным относительно такого поворота. Вместе с тем, вращение электронной оболочки\*\* вокруг осей  $x$  и  $y$  приводит к разрушению молекулы, так как электронная плотность при этом «уходит» от ядер. Так как

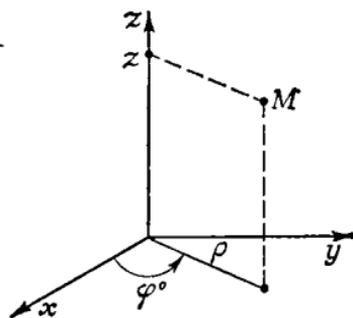
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

\* Это утверждение справедливо в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием.

\*\* Ядра в нашем рассмотрении полагаются фиксированными (адиабатическое приближение).

Рис. 33. Цилиндрическая система координат ( $\rho$ ,  $\varphi^{\circ}$ ,  $z$ ):

$$x = \rho \cos \varphi^{\circ}; \quad y = \rho \sin \varphi^{\circ}; \quad z = z.$$



то:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] \neq 0$$

Последнее означает, что мы не можем характеризовать электронную оболочку молекулы ни квантовым числом квадрата ее полного орбитального момента, ни совокупностью квантовых чисел  $l$ , характеризующих одноэлектронные орбитальные моменты.

Таким образом,  $N$ -электронная молекулярная волновая функция  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  будет собственной функцией операторов  $\hat{H}$  и  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \quad \hat{L}_z\Psi = M\Psi$$

где  $M$  — собственное значение оператора  $\hat{L}_z$ .

Кроме того, в одноэлектронном приближении  $\hat{L}_z$  можно представить в виде суммы соответствующих одноэлектронных операторов  $\hat{l}_z(i)$ :

$$\hat{L}_z(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{l}_z(i) \quad (78)$$

Учитывая аксиальную симметрию рассматриваемых здесь систем, удобно перейти к цилиндрическим координатам, т. е. задавать положение точки в пространстве переменными  $z$ ,  $\rho$  (расстоянием по нормали от оси  $z$ ) и углом поворота  $\varphi^{\circ}$  в плоскости  $xy$  вокруг оси  $z$  (рис. 33). В этой системе координат

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi^{\circ}}$$

Полную волновую функцию линейной молекулы представим, как и ранее, в виде детерминанта Слэтера, составленного из МО, являющихся собственными функциями оператора  $\hat{l}_z$  (для простоты воспользуемся однодетерминантным приближением). В цилиндрической системе координат эти МО примут вид:

$$\varphi_m = f(\rho, z) e^{im\varphi^{\circ}}$$

где  $m$  — квантовое число, определяющее величину  $z$ -компоненты одноэлектронного момента импульса:

$$\hat{l}_z\varphi_m = m\hbar\varphi_m$$

При этом  $m$  принимает целочисленные значения, которые часто обозначают буквами:

$$m = 0, \quad +1, \quad -1, \quad +2, \quad -2, \dots$$

$$\sigma \quad \pi \quad \pi' \quad \delta \quad \delta'$$

или, иным способом:

$$|m| = 0, \quad 1, \quad 2, \dots$$

$$\sigma \quad \pi \quad \delta$$

### МО и симметрия молекулы

Посмотрим теперь, как будут преобразовываться МО  $\varphi_m$  при операциях симметрии, характерных для любых линейных молекул. Начнем с операции поворота молекулы вокруг ее оси  $z$  на произвольный угол  $\varphi_0^{\circ} (\hat{C}_{\varphi_0}^{(z)})$ :

$$\hat{C}_{\varphi_0}^{(z)} \varphi_m = \hat{C}_{\varphi_0}^{(z)} f(\rho, z) e^{im\varphi^{\circ}} = f(\rho, z) e^{im(\varphi^{\circ} + \varphi_0^{\circ})} = \varphi_m'$$

Мы видим, что квантовое число  $m$  при таком преобразовании не изменяется. Теперь рассмотрим два важных частных случая.

1) Пусть  $m = 0$  ( $\sigma$ -МО). Тогда

$$\hat{C}_{\varphi_0}^{(z)} \varphi_{m=0} = \hat{C}_{\varphi_0}^{(z)} f(\rho, z) = f(\rho, z)$$

т. е.  $\sigma$ -МО инвариантны относительно вращений вокруг оси  $z$ , что является их характерной особенностью.

2) Если  $m \neq 0$  и поворот совершается на угол  $k\pi$  ( $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), то, используя формулу Эйлера ( $e^{\pi i} = -1$ ):

$$\hat{C}_{k\pi}^{(z)} \varphi_{m \neq 0} = f(\rho, z) e^{im(\varphi^{\circ} + k\pi)} = f(\rho, z) e^{im\varphi^{\circ}} e^{imk\pi} = (-1)^{mk} \varphi_m$$

т. е. в зависимости от величины и знака  $m$  ( $m \neq 0$ ) и угла поворота (кратного  $\pi$ ) орбиталь меняет или не меняет знак.

Более детально этот вопрос читатель может разобрать самостоятельно.

### Двукратное вырождение

Группы симметрии линейных молекул включают в себя бесконечное число плоскостей  $\sigma_v$ , проходящих через ось  $z$ . Отражение в любой из этих плоскостей

преобразует МО следующим образом:

$$\hat{\sigma}_v \varphi_m = \hat{\sigma}_v f(\rho, z) e^{im\varphi^\circ} = f(\rho, z) e^{-im\varphi^\circ} = \varphi_{-m} \quad (79a)$$

так как при данной операции симметрии происходит замена переменной  $\varphi^\circ: \varphi^\circ \rightarrow -\varphi^\circ$ .

Если  $m = 0$ , нетрудно убедиться, что

$$\hat{\sigma}_v \varphi_{m=0} = \varphi_{m=0} \quad (79b)$$

Таким образом,  $\sigma$ -МО не изменяются и при отражениях в плоскостях  $\hat{\sigma}_v$ . Если же  $m \neq 0$ , то преобразования  $\hat{\sigma}_v$  смешивают МО с одинаковыми по абсолютной величине, но противоположными по знаку квантовыми числами  $m$ , что позволяет отнести функции  $\varphi_m$  и  $\varphi_{-m}$  к одному и тому же НП. Иными словами, все орбитали линейной молекулы, кроме орбиталей  $\sigma$ -типа, двукратно вырождены.

### Симметрия термов

До сих пор мы рассматривали симметрию одноэлектронных состояний. Теперь коснемся симметрии электронных термов. Можно доказать (мы здесь этого делать не будем), что детерминант Слэтера, построенный из орбиталей  $\varphi_m$  (которые, напомним, являются собственными функциями оператора  $I_z$ ) будет собственной функцией оператора  $L_z$ . Естественно, при этом возникает следующий вопрос: как связаны собственные значения  $L_z$  (мы обозначили их выше буквой  $M$ ) с собственными значениями  $I_z$ ? Иными словами, как связаны числа  $M$  и  $m_k$ ?

Прежде чем написать нужную формулу, заметим, что каждая МО  $\varphi_m$  может входить в каждый столбец детерминанта Слэтера либо один раз, например, в случае конфигурации:

$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ \varphi_1 & \varphi_{-1} \\ (\pi\text{-МО}) & (\pi'\text{-МО}) \end{array} \quad \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_{-1}(1) \alpha(1) & \varphi_{-1}(2) \alpha(2) \end{vmatrix} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_{-1}(2) - \varphi_1(2) \varphi_{-1}(1)] \sigma(1) \alpha(2) \quad (80)$$

либо два раза (с противоположными спиновыми множителями), скажем, при конфигурации

$$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \varphi_1 \\ (\pi\text{-МО}) \end{array} \quad \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \varphi_1(1) \varphi_2(2)$$

Поэтому в общем случае можно записать:

$$M = \sum_{k'} m_{k'} + 2 \sum_{k''} m_{k''} \quad (81)$$

где  $m_k$  — квантовые числа данного набора МО; индекс  $k'$  нумерует орбитали, встречающиеся в слэтеровском детерминанте один раз, а  $k''$  — орбитали, входящие в него дважды.

Отсюда нетрудно видеть, что для первого из указанных выше случаев  $M = 1 + (-1) = 0$ , а для второго  $M = 2 \times 1 = 2$ .

### Обозначения

В дальнейшем, однако, мы будем использовать для характеристики электронных термов не само число  $M$ , а его абсолютное значение  $\Lambda = |M|$ . Это связано со следующим обстоятельством. Если  $\Psi(1, \dots, N)$  — собственная функция оператора  $L_z$ , то и  $\hat{\sigma}_v \Psi$  также будет его собственной функцией, но с противоположным по знаку собственным значением\*:

$$\hat{L}_z (\hat{\sigma}_v \Psi_M) = -M (\hat{\sigma}_v \Psi_M) = M \Psi_{-M}$$

Следовательно, функции  $\Psi_M$  и  $\Psi_{-M}$  отвечают одному и тому же энергетическому терму  $E_\Lambda$ , т. е. (при  $\Lambda \neq 0$ ) соответствующие состояния, отличающиеся направлением проекции орбитального момента на ось молекулы, дважды вырождены.

Термы с различными значениями  $\Lambda$  обозначаются заглавными греческими буквами:

$$\Lambda = 0, \quad 1, \quad 2, \quad \dots$$

$\Sigma \quad \Pi \quad \Delta$

### Особенность $\Sigma$ -термов

$\Sigma$ -термы, как следует из сказанного, невырождены. Но у них есть другая особенность, связанная не с изменением знака  $M$  (ибо в этом случае  $M = 0$ ), а с изменением (или с неизменностью) знака самой волновой функцией  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ . Рассмотрим два примера.

\* Это равенство вытекает из формул (78), (79а), (81) и из соотношения  $\sigma_v(1, 2, \dots, N) = \hat{\sigma}_v(1) \times \dots \times \hat{\sigma}_v(N)$ , показывающего, что операция отражения координат всех электронов в плоскости, проходящей через ось молекулы, тождественна произведению таких операций отражения для каждого из них.

**Пример 1.** Допустим, что детерминант Слэтера составлен только из  $\sigma$ -МО, которые, повторяем, не меняются при операциях  $\hat{\sigma}_\sigma$  [см. (79)]. Тогда и сам детерминант (т.е. волновая функция  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ ) не изменится при действии оператора  $\hat{\sigma}_\sigma(1, 2, \dots, N)$ .

**Пример 2.** Если же в слэтеровский детерминант входят, скажем, функции  $\varphi_{+1}$  и  $\varphi_{-1}$  [см. (80)], то тогда преобразование  $\hat{\sigma}_\sigma$  изменит знак волновой функции  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_\sigma(1, 2) \Psi(1, 2) &= \hat{\sigma}_\sigma(1) \hat{\sigma}_\sigma(2) \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \det \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_{-1}(1) \alpha(1) & \varphi_{-1}(2) \alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\sigma}_\sigma(1) \hat{\sigma}_\sigma(2) [\varphi_1(1) \varphi_{-1}(2) - \varphi_1(2) \varphi_{-1}(1)] \times \\ &\quad \times \alpha(1) \alpha(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{-1}(1) \varphi_1(2) - \\ &\quad - \varphi_{-1}(2) \varphi_1(1)] \alpha(1) \alpha(2) = -\Psi(1, 2) \end{aligned}$$

Отсюда вывод: необходимо различать  $\Sigma$ -термы, волновая функция которых не меняется вовсе при отражении в плоскости  $\sigma_\sigma$ , и  $\Sigma$ -термы, волновая функция которых при этой операции симметрии меняет знак. Первые обозначают символом  $\Sigma^+$ , а вторые —  $\Sigma^-$ .

### Четность МО

Все, что говорилось до сих пор, справедливо для любых линейных молекул. Если же система имеет симметрию  $D_{\infty h}$ , то появляются дополнительные особенности. Они связаны с наличием в таких молекулах центра инверсии и плоскости симметрии  $\sigma_h$ . Посмотрим, как будут преобразовываться МО  $\varphi_m$  при отвечающих этим элементам симметрии операциях  $\hat{I}$  и  $\hat{\sigma}_h$ :

$$\begin{aligned} \hat{I} \varphi_m &= \hat{I} f(\rho, z) e^{im\varphi^0} = f(\rho, -z) e^{im(\varphi^0 + \pi)} = \\ &= (-1)^m f(\rho, -z) e^{im\varphi^0} \\ \hat{\sigma}_h \varphi_m &= \hat{\sigma}_h f(\rho, z) e^{im\varphi^0} = f(\rho, -z) e^{im\varphi^0} \end{aligned}$$

Как видим, обе операции значения квантового числа  $m$  не изменяют. Сама же МО может менять или не менять знак в зависимости от вида сомножителя  $f(\rho, z)$  и четности  $m$ . Принято различать МО четные ( $g$ ) и нечетные ( $u$ ) относительно операции инверсии  $\hat{I}$ . При этом свойство четности МО однозначно определяет и их симметрию относительно операции  $\hat{\sigma}_h$ , так как

$$\hat{I} \varphi_m = (-1)^m f(\rho, -z) e^{im\varphi^0} = (-1)^m \hat{\sigma}_h \varphi_m$$

## Четность многоэлектронных состояний

Построенный из орбиталей  $\varphi_{m,g}$  и  $\varphi_{m,u}$  детерминант Слэтера также будет обладать определенной четностью, которая зависит только от числа МО  $\varphi_{m,u}$  в нем. Если таких МО четное число в детерминанте, то и сам он будет обладать признаком четности ( $\Psi_g$ ); если число функций  $\varphi_{m,u}$  нечетно, то  $N$ -электронное состояние молекулы будет нечетным ( $\Psi_u$ ).

### $\Lambda$ -Удвоение

Волновая функция  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  и соответствующий ей электронный терм линейной молекулы характеризуются значением квантового числа  $\Lambda$   $z$ -компоненты полного орбитального момента импульса. Если в такой молекуле есть еще центр инверсии (группа симметрии  $D_{\infty h}$ ), то функция  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  и электронный терм характеризуются также определенной четностью. При  $\Lambda \neq 0$  терм двукратно вырожден, однако это вырождение приближенное и связано с учетом влияния вращения молекулы на ее электронные состояния. Как только это влияние учитывается, термы с  $\Lambda \neq 0$  расщепляются на два близких уровня. Это явление называют  $\Lambda$ -удвоением.\*

### Полный спин молекулы

Кроме названных характеристик каждому терму (и каждому состоянию  $\Psi$ ) отвечает полный спин  $S$  всех электронов молекулы. Если  $S \neq 0$ , то имеет место вырождение кратности  $(2S + 1)$  по направлениям полного спина. Число  $(2S + 1)$  называется *мультиплетностью* (или *спиновой мультиплетностью*) терма и пишется в виде верхнего левого индекса у буквенного символа терма, например:  ${}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^1\Pi$ .

В подавляющем большинстве случаев основной терм двухатомной молекулы — это  ${}^1\Sigma^+$ , а для гомоядерных молекул  ${}^1\Sigma_g^+$ . Есть и исключения, например  ${}^3\Sigma_g^-$  для  $O_2$ ,  ${}^2\Pi$  для  $NO$ .

\* Эффект  $\Lambda$ -удвоения существенен только для  $\Pi$ -термов. Заметим также, что симметрия линейных молекул по отношению к плоскости  $\sigma_v$  приводит к различиям между термами  $\Sigma^+$  и  $\Sigma^-$ .

## Четверка простейших и...

Теперь, ознакомившись с основными характеристиками электронной структуры двухатомных молекул, мы можем перейти к качественному рассмотрению их МО. Начнем с простейших гомоядерных систем:  $H^{2+}$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  и  $He_2$ .

Характеристика молекулы	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$(He_2)$
Молекулярно-орбитальная конфигурация	$(\sigma_g 1s)^1$	$(\sigma_g 1s)^2$	$(\sigma_g 1s)^2$ $(\sigma_u^* 1s)^1$	$(\sigma_g 1s)^2$ $(\sigma_u^* 1s)^2$
Основной терм	$2\Sigma_g^+$	$1\Sigma_g^+$	$2\Sigma_u^+$	—
$D_e$ , кДж/моль	273	458,5	231	—
$R_e$ , нм	0,106	0,074	0,108	—
$K$	1/2	1	1/2	0

Как видно из таблицы, их молекулярные орбитали образованы только  $1s$ -атомными орбиталями. Заселение этих МО электронами происходит в порядке возрастания орбитальных энергий (хотя, вообще говоря, это не обязательно, ибо как и в случае атомных систем, электронная конфигурация определяется минимумом полной энергии системы, которая не равна сумме орбитальных энергий).

В 1928 г. Г. Герцбергом было предложено молекулярно-орбитальное определение понятия кратности химической связи для двухатомных гомоядерных молекул:

$$K = \frac{n^{св} - n^{антисв}}{2}$$

где  $n^{св}$  и  $n^{антисв}$  — заселенности связывающих и антисвязывающих МО.

Впоследствии это определение было распространено на более сложные системы. \*\*

\* В обозначении МО будем указывать ее тип ( $\sigma$ ,  $\pi$ , ...), четность ( $g$  или  $u$ ) и АО, из которых она построена. Звездочка у символа МО означает, что последняя имеет антисвязывающий характер (см., например, рис. 35).

\*\* См. Дмитриев И. С. и Семенов С. Г. Квантовая химия, ее прошлое и настоящее. М.: Атомиздат, 1980, с. 143—147.

Особого внимания заслуживает молекула  $\text{Li}_2$  и ион  $\text{Li}_2^+$ . Конфигурация  $\text{Li}_2$ :  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$  и кратность  $K = \frac{4-2}{2} = 1$ . Казалось бы, эта молекула по своей электронной структуре подобна молекуле водорода. Но почему же тогда так резко отличаются величины  $D_e$  и  $R_e$  для  $\text{Li}_2$  и  $\text{H}_2$ :

$$D_e(\text{H}_2) = 458,5 \text{ кДж/моль} \quad D_e(\text{Li}_2) = 109,2 \text{ кДж/моль}$$

$$R_e(\text{H}_2) = 0,074 \text{ нм} \quad R_e(\text{Li}_2) = 0,267 \text{ нм}$$

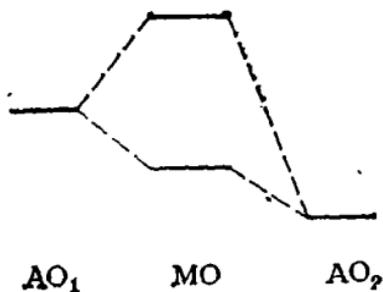
Но главное — из качественной схемы МО не ясно, почему при переходе от  $\text{Li}_2$  к  $\text{Li}_2^+$ , т. е. при удалении электрона со связывающей МО  $\sigma_g 2s$ , система стабилизируется —  $D_e(\text{Li}_2^+) \approx 150 \text{ кДж/моль}$ . \*

Следует заметить, что в межъядерной области молекулы  $\text{H}_2$  разностная электронная плотность  $\Delta\rho$  (определяемая как разность электронных плотностей молекулы и составляющих ее свободных атомов) всюду положительна, тогда как в молекуле  $\text{Li}_2$   $\Delta\rho$  отрицательна у ядер и достигает положительного максимума в центре связи. Таким образом, электронный заряд молекулы  $\text{H}_2$  сильно «сжат» между ядрами; а у  $\text{Li}_2$ , хотя и есть перекрывание  $2s$ -АО, подобное сжатие заряда отсутствует в силу наличия атомных  $1s^2$ -оболочек и в межъядерной области появляются узловые плоскости.

### Замечание о характере МО

Приведенное выше определение связывающей и антисвязывающей МО следует уточнить. Эта характеристика молекулярной орбитали не имеет прямого отношения к величинам орбитальных энергий. Широко распространенное на страницах химических учебников представление, будто энергии связывающих МО непременно должны быть ниже энергий соответствующих АО, глубоко ошибочно. Возможно (и часто реализуется) такое относительное расположение орбиталей:

\* Кстати, и для остальных молекул  $X_2$  (где  $X$  — атом щелочного металла) переход  $X_2 \rightarrow X_2^+$  сопровождается увеличением  $D_e$  на 20—30 кДж/моль.



Учитывая это обстоятельство, а также тот факт, что орбитальные энергии остовных АО при «вхождении» атома в молекулу понижаются, некоторые авторы делают неправильный вывод, будто никаких связывающих МО в молекуле нет вообще, а экзoeffект образования химической связи обусловлен понижением энергий орбиталей атомных остовов. Однако при этом забывают, что полная энергия многоэлектронной системы \*  $E_{\text{tot}}$  не равна сумме орбитальных энергий (см. последний раздел главы I) и по одному лишь изменению величин  $\epsilon_i$  судить о том, как изменится полная энергия системы нельзя (ср. с рассмотренной в главе II ситуацией, относящейся к теоретической интерпретации Периодической системы атомов). Только в простейшем варианте метода МО — методе Хюккеля —  $E_{\text{tot}} = \sum_i' g_i \epsilon_i$ , где  $g_i$  — заселенность  $i$ -й МО.

Когда в квантовохимических работах речь идет о связывающем характере той или иной МО, то при этом имеется ввиду не только и не столько относительное расположение этой МО и составляющих ее АО на шкале орбитальных энергий, сколько отвечающее данной МО распределение электронной плотности и изменение энергии химической связи при заселении этой МО электронами или при их удалении с нее. Поэтому лучше было бы считать МО связывающей, если удаление находящегося на ней электрона приводит к уменьшению энергии связи, а добавление — к ее увеличению (для антисвязывающих МО —

\* Напоминаем, что энергия химической связи представляет собой малую разность двух больших величин — полной энергии молекулы и суммы полных энергий входящих в нее изолированных атомов:  $E_{\text{х. св}} = E_{\text{tot}}^{\text{мол}} - \sum_i^K E_{\text{tot}}^{\text{ат}}(i)$ .

наоборот). Но и это определение не совсем удачно, так как в рассмотренном выше случае молекулы  $\text{Li}_2$  удаление одного электрона с верхнего дважды занятого уровня приводит к упрочнению химической связи и потому  $\sigma 2s$ -МО должна, в соответствии со сказанным выше, рассматриваться как антисвязывающая. Но тогда становится непонятным сам факт существования молекулы  $\text{Li}_2$  (и иона  $\text{Li}_2^+$ ), ибо оказывается, что в нем  $n^{\text{св}} < n^{\text{антисв}}$  ( $K < 0$ ).

Поэтому более строго можно сказать так: связывающая — это МО, удаление с которой всех электронов приводит к ослаблению (и даже исчезновению) химической связи.

Разумеется, и эта дефиниция не универсальна, так как она ограничена только случаем двухатомных молекул.

Заметим, что удаление любого электрона из атома или молекулы требует затраты энергии и всегда увеличивает полную (отрицательную) энергию системы. Энергия же химической связи может изменяться при этом различным образом. Кроме того, в случае многоатомных молекул уже нельзя говорить о связывающих и антисвязывающих МО вообще, но лишь о связывающем и разрыхляющем характере данной МО в области той или иной связи.

Завершая наш рассказ о МО двухатомных молекул, мы советуем читателю внимательно изучить таблицу, в которой даны их основные характеристики. Особое внимание обратите на следующие обстоятельства:

а) инверсию  $\sigma_g 2p_z$  ( $z$  — ось молекулы) и двух вырожденных  $\pi_u 2p$ -МО при переходе от  $\text{N}_2$  к  $\text{O}_2$ , которую обычно связывают с различием орбитальных энергий  $2s$ - и  $2p$ -АО атомов N и O (для N  $\Delta e = e_{2s} - e_{2p} \approx \approx 579$  кДж/моль, тогда как для O  $\Delta e \approx \approx 1447,5$  кДж/моль);

б) наличие двух неспаренных электронов в молекулах  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$ , что обуславливает их парамагнетизм;

в) особую прочность молекулы  $\text{N}_2$ ;

г) взаимосвязь в изменении величин  $K$ ,  $D_e$  и  $R_e$  \*.

---

\* Подробное обсуждение этих вопросов читатель сможет найти почти в любой книге по теории строения молекул, см., например: С. Фудзинага, Метод молекулярных орбиталей/Пер. с яп. под ред. Л. А. Шелепина. М.: Мир, 1983, с. 226—287.

Заметим, что во всех приведенных в таблице молекулах МО типа  $\pi_u$  являются сильносвязывающими, а уровни типа  $\pi_g$  — сильноантисвязывающими. Характер же  $\sigma_g 2p_z$ -МО несколько изменяется: в  $N_2$  этот уровень оказывается почти не связывающим, тогда как в  $O_2$  и  $F_2$  он имеет связывающий характер. Уровень  $\sigma_u 2s$  в  $N_2$  — слабоантисвязывающий, в  $O_2$  — несвязывающий. Упрочение уровня  $\sigma$ -связи ( $\sigma_g 2p_z$ ) свидетельствует о постепенной потере 2s-АО валентного характера в атомах элементов конца II периода и об увеличении роли 2p-АО в образовании химических связей.

Характеристика молекулы	$Li_2$	$(Be_2)$	$B_2$	$C_2$	$N_2$	$O_2$	$F_2$
Схема валентных МО	$\sigma_g^* 2p_z$						
	$\pi_g^* 2p_x, \pi_g^* 2p_y$						
	$\sigma_g 2p_z$						
	$\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$						
	$\sigma_u^* 2s$						
	$\sigma_g 2s$						
$K$	1	0	1	2	3	2	1
Основной терм	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Sigma_g^+$
$D_e, \text{кДж/моль}$	109,2	—	277,2	604,8	957,6	495,6	155,4
$R_e, \text{нм}$	0,287	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142

Вообще следует заметить, что приведенными в таблице молекулярно-орбитальными диаграммами следует пользоваться осторожно, так как многие выводы, сделанные без учета конкретных величин орбитальных энергий, карт распределения электронной плотности и других количественных характеристик молекул, могут быть ошибочными.

### Если атомы разные...

Изложенный выше качественный подход можно распространить и на гетероядерные молекулы. При этом необходимо иметь в виду, что молекулярные орбитали будут составлены из АО различных атомов и вклад этих АО будет, вообще говоря, различен. В результате МО оказываются поляризованными, а соот-

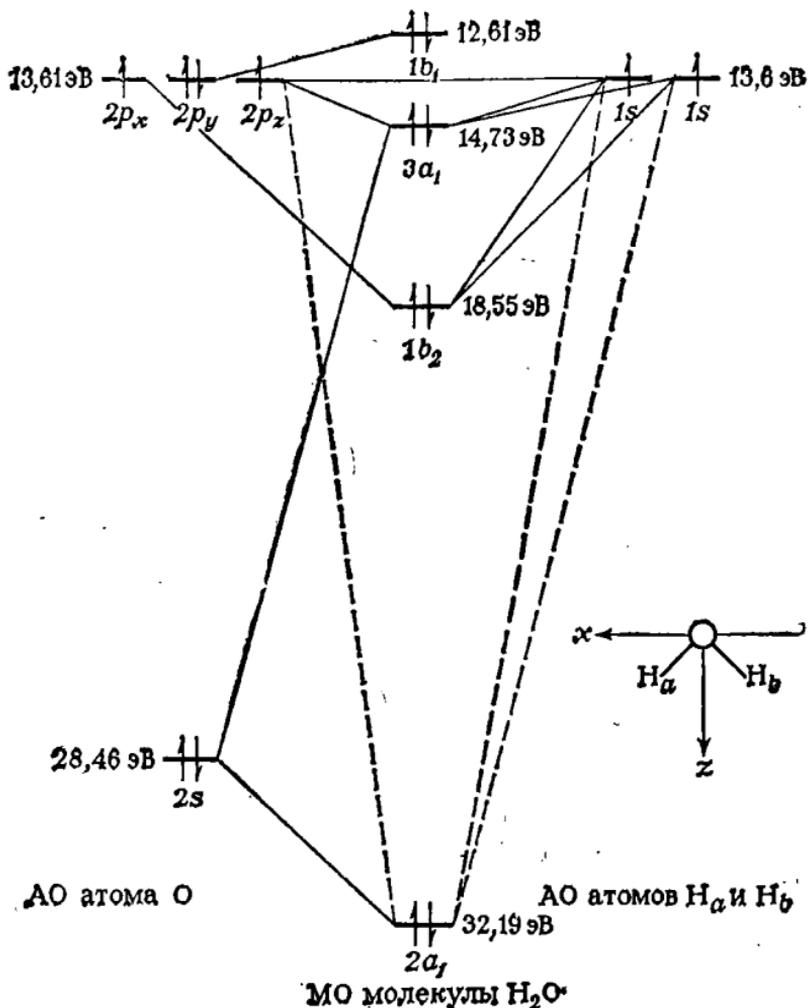


Рис. 34. Молекулярно-орбитальная диаграмма молекулы воды. На графике справа показано направление координатных осей.

ветствующие молекулярно-орбитальные диаграммы уже не будут иметь того симметричного вида, который имел место для гомоядерных систем. В качестве примера на рис. 34 приведена такая диаграмма для молекулы воды (указаны только занятые в основном состоянии валентные МО).

Молекула  $H_2O$  относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , которая имеет четыре неприводимых представления (НП):  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Ниже дана классификация валентных АО атомов кислорода и водорода по этим НП (направление координатных осей

указано на рис. 34):

НП группы $C_{2v}$	АО, преобразующиеся по данному НП
$A_1$	$1sO, 2sO, 2p_zO; 1sH_a + 1sH_b$
$A_2$	—
$B_1$	$2p_yO$
$B_2$	$2p_xO; 1sH_a - 1sH_b$

Согласно данным квантовохимического расчета, МО молекулы  $H_2O$  имеют вид\*:

$$\varphi_{2a_1} = -0,029(1sO) + 0,845(2sO) + 0,133(2p_zO) + 0,178(1sH_a + 1sH_b)$$

$$\varphi_{1b_2} = 0,543(2p_xO) + 0,776(1sH_a - 1sH_b)$$

$$\varphi_{3a_1} = -0,026(1sO) - 0,460(2sO) + 0,828(2p_zO) + 0,334(1sH_a + 1sH_b)$$

$$\varphi_{1b_1} = 2p_yO$$

Таким образом, орбиталь  $\varphi_{1b_2}$  имеет связывающий характер для O—H- и антисвязывающий для H—H-взаимодействий, в отличие от  $\varphi_{3a_1}$ , которая является связывающей для взаимодействий обоих типов. Обе МО ( $\varphi_{3a_1}$  и  $\varphi_{1b_2}$ ) отвечают  $\sigma$ -связи O—H. Уровень  $1b_1$  соответствует неподделенной паре  $2p_{\pi}$ -электронов атома кислорода, его можно рассматривать как слабо-связывающий. Орбиталь  $\varphi_{2a_1}$  существенного участия в химической связи не принимает, она образована в основном 2s-АО кислорода.

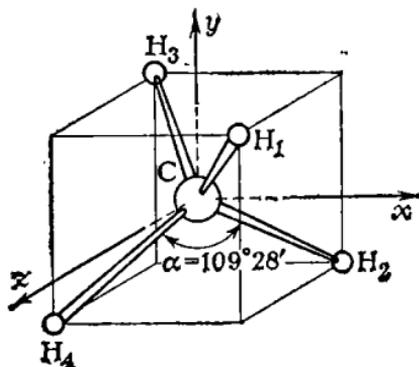
## КОНЦЕПЦИЯ ГИБРИДИЗАЦИИ

### Канонические и локализованные МО

Молекулярная орбиталь  $\varphi_i$  определяется обычно как собственная функция некоторого одноэлектронного гамильтониана, в качестве которого в принципе должен использоваться оператор Хартри — Фока (фокиан), так как именно он оптимальным образом учитывает согласованное взаимодействие электронов в молекуле. Практически же этот оператор часто

\* Мы использовали данные неэмпирического расчета Шала и Эллисона (1955 г.). Орбиталь  $\varphi_{1a_1}$  представляет собой почти чистую 1s-АО кислорода.

Рис. 35. Направление химических связей в молекуле метана.



аппроксимируется полуэмпирическим модельным одноэлектронным оператором.

Но каким бы оператором ни пользовались при расчете молекулярных систем, всегда предполагается, что симметрия гамильтониана отвечает симметрии молекулы, а его собственные функции преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы. Такие МО называются *каноническими*.

Рассмотрим в качестве примера канонические МО молекулы метана  $\text{CH}_4$  (симметрия  $T_d$ ) в приближении МО ЛКАО (рис. 35):

Рассмотрим в качестве примера канонические МО молекулы метана  $\text{CH}_4$  (симметрия  $T_d$ ) в приближении МО ЛКАО (рис. 35):

НП группы $T_d$	$e$	Канонические МО метана
$A_1$	$e_{a_1}$	$\varphi_0 = a2sC + \frac{1}{2} b (1sH_1 + 1sH_2 + 1sH_3 + 1sH_4)$
$T_2$	$e_{t_2}$	$\varphi_1 = c2p_xC + \frac{1}{2} d (1sH_1 + 1sH_2 - 1sH_3 - 1sH_4)$
		$\varphi_2 = c2p_yC + \frac{1}{2} d (1sH_1 - 1sH_2 + 1sH_3 - 1sH_4)$
		$\varphi_3 = c2p_zC + \frac{1}{2} d (1sH_1 - 1sH_2 - 1sH_3 + 1sH_4)$

Одним из наиболее характерных свойств канонических МО является их существенно делокализованный характер. Так, приведенные выше МО  $\varphi_0 - \varphi_3$  метана охватывают все пять ядер этой молекулы.

Поэтому канонические МО не отражают экспериментально наблюдаемые аддитивность и трансферабельность.\*

\* Трансферабельность — переносимость из одной молекулы в другую, структурно родственную, ряда молекулярных свойств. К примеру, длины связей С—С и С—Н во всех насыщенных углеводородах с точностью до 0,5 % постоянны, а энергии атомизации алканов с точностью до 2 % равны сумме средних энергий разрыва всех связей С—С и С—Н.

Описание структуры молекул (особенно насыщенных) в терминах канонических МО не отвечает представлениям классической структурной химии. Однако канонические МО можно преобразовать так, чтобы получить новые МО, локализованные на отдельных атомах и связях. Для молекулы метана локализованные МО (ЛМО) — обозначены черточкой — будут иметь вид:

$$\bar{\varphi}_1 = \frac{1}{2} c (2sC + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC) + d1sH_1 + \\ + (a - c) 2sC + \frac{1}{2} (b - d) \sigma (H)$$

$$\bar{\varphi}_2 = \frac{1}{2} c (2sC + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC) + d1sH_2 + \\ + (a - c) 2sC + \frac{1}{2} (b - d) \sigma (H)$$

$$\bar{\varphi}_3 = \frac{1}{2} c (2sC - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC) + d1sH_3 + \\ + (a - c) 2sC + \frac{1}{2} (b - d) \sigma (H)$$

$$\bar{\varphi}_4 = \frac{1}{2} c (2sC - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC) + d1sH_4 + \\ + (a - c) 2sC + \frac{1}{2} (b - d) \sigma (H)$$

где  $\sigma (H) \equiv 1sH_1 + 1sH_2 + 1sH_3 + 1sH_4$

Если положить  $a = c$  и  $b = d$ , что эквивалентно допущению абсолютной локализации МО на связях C—H<sub>i</sub>, то вид ЛМО упрощается:

$$\bar{\varphi}_1 = \frac{a}{2} (2sC + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC) + b1sH_1$$

$$\bar{\varphi}_2 = \frac{a}{2} (2sC + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC) + b1sH_2$$

$$\bar{\varphi}_3 = \frac{a}{2} (2sC - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC) + b1sH_3$$

$$\bar{\varphi}_4 = \frac{a}{2} (2sC - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC) + b1sH_4$$

Линейные комбинации валентных 2s- и 2p-АО атома углерода с коэффициентом  $\left(\frac{1}{2}\right)$  представ-

ляют собой гибридные АО  $h_iC$ :

$$h_1C = \frac{1}{2} (2sC + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC)$$

$$h_2C = \frac{1}{2} (2sC + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC)$$

$$h_3C = \frac{1}{2} (2sC - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC)$$

$$h_4C = \frac{1}{2} (2sC - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC)$$

В дальнейшем для краткости мы будем обозначать гибридные орбитали символом  $h_i$ , а чистые АО —  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ .

Эти гибридные АО, как и ЛМО  $\bar{\phi}_{1-4}$ , эквивалентны, т. е. при операциях группы симметрии  $T_d$  либо не изменяются, либо переходят друг в друга. Кроме того, если каждой канонической МО возможно сопоставить некую орбитальную энергию  $\epsilon_i$ , то всем эквивалентным ЛМО отвечает одно общее значение  $\epsilon$  одноэлектронной энергии, в данном случае:

$$\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = (\epsilon_{a_1} + 3\epsilon_{t_2})/4$$

Концепция гибридизации получила широкое распространение главным образом при обсуждении стереохимических проблем. Однако не следует думать, что именно характер гибридизации электронных облаков определяет геометрию молекулы. В действительности дело обстоит как раз наоборот — *исходным моментом при определении типа гибридизации является известная пространственная симметрия молекулы*. Когда же от данной молекулы (например,  $CH_4$ ) переходят к другим, гомологичным соединениям (скажем, насыщенным углеводородам) и утверждают, что вследствие  $sp^3$ -гибридизации электронных облаков атомов углерода его соседи должны находиться в тетраэдрических или близких к ним углах, то создается иллюзия, будто причиной такой геометрической структуры углеводородов является  $sp^3$ -гибридизация. На самом же деле в основе подобных рассуждений лежит предположение (очень часто оправдывающееся экспериментально) о сходстве геометрической структуры рассматриваемых молекул.

Более того, квантовомеханические расчеты электронной структуры молекулы метана показали, что тетраэдрическая конфигурация этой молекулы отвечает наибольшей, по сравнению со всеми другими возможными для нее конфигурациями, электронной энергии. И только благодаря тому, что этой конфигурации соответствует минимум энергии отталкивания ядер, в результате чего полная энергия молекулы (равная сумме ее электронной и ядерной энергий) оказывается все же минимальной, связи С—Н в метане направлены в углы тетраэдра. Таким образом, геометрия молекулы не обусловлена данным типом гибридизации. Последняя лишь устанавливает соответствие между взаимным расположением ядер и пространственным распределением электронной плотности. Но это не единственная, и даже не главная в современной теории строения молекул, функция концепции гибридизации.

Дело в том, что свойства молекулярных систем можно разбить на два класса: одноэлектронные и коллективные. *Одноэлектронными* называют те свойства, которые в первом приближении связаны с поведением отдельных электронов (например, потенциалы ионизации, электронные спектры). *Коллективные* же свойства уже в первом приближении связаны с поведением всех электронов молекулы. Примерами коллективных свойств могут служить полная энергия молекулы, суммарная энергия ее связей, дипольный момент, равновесные межъядерные расстояния.

Иными словами, коллективные свойства (а как раз с ними чаще всего имеют дело химики-экспериментаторы) определяются суммарным, общим распределением электронной плотности, а не одним каким-либо электронным облаком (орбиталью) или группой облаков. В этом случае не столь существенно, какую форму будут иметь эти отдельные электронные облака, главное — правильно определить распределение суммарной электронной плотности в пространстве молекулы. «Разложить» же эту суммарную плотность по атомам и связям можно очень многими способами, подобно тому как при решении физических задач можно многими способами разложить какой-либо вектор на компоненты.

Конечно, тут открывается большой простор для фантазии теоретика (деформируй отдельные электронные облака атомов молекулы так, или почти так, как хочешь, благо математика это позволяет!). Можно сосредоточить (локализовать) электронную плотность частично на атомах (в виде электронных пар внутренних оболочек атомов или неподделенных электронных пар валентной оболочки), а частично на химических связях (локализация электронов в поле двух ядер отвечает двухцентровому взаимодействию атом — атом, которое описывается классической символикой валентного штриха), а можно пользоваться и делокализованными орбиталями, охватывающими в принципе все атомные ядра молекулы. Разумный теоретик стремится воспользоваться этой свободой для того, чтобы построить модель, приемлемую для химика и пригодную для описания данного класса свойств.

Как показывает квантовомеханический анализ, локализованные на определенных связях и определенным образом направленные в пространстве гибридные орбитали оказываются оптимальными для рассмотрения коллективных свойств молекулы. Кроме того, в терминах локализованных гибридных орбиталей могут быть наилучшим образом объяснены такие особенности молекулярных систем, как трансферабельность и аддитивность ряда свойств связей.

Но как только переходят к описанию одноэлектронных свойств молекул, требуется введение более общих и физически более адекватных представлений о делокализации электронов, т. е. учета того обстоятельства, что в действительности движение электрона не ограничивается областью двух отдельных ядер многоатомной молекулы.

### Как построить гибридную АО!

В ряде случаев гибридные атомные орбитали (ГАО) могут быть определены из соображений симметрии и дополнительных условий, например условия их орто-нормированности

$$\int h_i h_j dV = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \quad (83)$$

и предположения, согласно которому каждая ГАО ориентирована по определенной химической связи или, как еще говорят, по линии связи атомов, т. е. по линии, проходящей через атомные ядра.

В качестве примера обратимся к случаю гибридных АО, построенных из четырех орбиталей: одной  $2s$  и трех  $2p$ . Эти ГАО реализуют четыре  $\sigma$ -связи центрального атома А с четырьмя, вообще говоря, различными лигандами:  $L_1, L_2, L_3$  и  $L_4$ , так что связи  $A-L_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) могут быть неэквивалентными. Тогда  $i$ -ю ГАО можно представить в виде

$$h_i = N(a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z) \quad (84)$$

причем вклады образующих ее  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей определяются следующими выражениями:

$$s\text{-вклад: } \frac{a_i^2}{a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2} \quad (85a)$$

$$p\text{-вклад: } \frac{b_i^2 + c_i^2 + d_i^2}{a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2} \quad (85b)$$

Обозначая отношение  $p$ -вклада к  $s$  вкладу через  $\lambda_i^2$ ,

$$\lambda_i^2 = \frac{b_i^2}{a_i^2} + \frac{c_i^2}{a_i^2} + \frac{d_i^2}{a_i^2} \quad (86)$$

можно записать формулы (85a) и (85b) иначе:

$$s\text{-вклад в ГАО } h_i: \frac{1}{1 + \lambda_i^2}$$

$$p\text{-вклад в ГАО } h_i: \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2}$$

Кроме того, суммы  $s$ - и  $p$ -вкладов по всем четырем ГАО равны, соответственно, 1 и 3:

$$\sum_{i=1}^4 \frac{1}{1 + \lambda_i^2} = 1 \quad (87a)$$

$$\sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} = 3 \quad (87b)$$

В состав гибридных орбиталей могут входить не все три  $2p$ -АО, а только две или одна из них, тогда как остальные остаются чистыми (негибридизованными)  $p$ -орбиталями и могут принимать участие в образовании  $\pi$ -связей. При этом из  $k$  исходных АО об-

разуются  $k$  орто-нормированных гибридных АО. Разумеется, если в гибридизации участвуют не три, а, скажем, две  $p$ -АО (что приводит к образованию трех ГАО), то условие (87б) надо записать так:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} = 2$$

На параметр гибридизации  $\lambda_i$  накладывается условие:  $\lambda_i \geq 0$ . Значению  $\lambda_i = 0$  отвечает случай  $h_i \equiv s$ , а  $\lambda_i = \infty$ ,  $-h_i \equiv p$ .

Соотношение (86) позволяет формально рассматривать величину  $\lambda_i$  как вектор с компонентами  $b_i/a_i$ ,  $c_i/a_i$  и  $d_i/a_i$ .

Нормировочный коэффициент в формуле (84) нетрудно найти из условия орто-нормированности ГАО и образующих их АО:

$$N = \frac{1}{a_i \sqrt{1 + \lambda_i^2}}$$

Можно показать, что  $\int p_i p_j dV = \cos \alpha_{ij}$ , где  $\alpha_{ij}$  — угол между направлениями  $i$ -й и  $j$ -й ГАО. Тогда условие ортогональности гибридных орбиталей приобретает простой вид

$$1 + \lambda_i \lambda_j \cos \alpha_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

откуда

$$\cos \alpha_{ij} = -1/\lambda_i \lambda_j \quad (88)$$

Из формулы (88) следует, что, во-первых,  $\lambda_i \lambda_j \geq 1$ , а во-вторых, ( $\lambda_i \geq 0$  при любом  $i$ ),  $\cos \alpha_{ij} \leq 0$  и  $\alpha_{ij} \geq 90^\circ$ . Последнее означает, что угол между двумя  $sp^k$ -ГАО не может быть меньше  $90^\circ$ .

Косинусы углов  $\alpha_{ij}$  и параметры гибридизации связаны так называемой формулой Ван-Флека (1933 г.)

$$\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{34} = \cos \alpha_{13} \cos \alpha_{24} = \cos \alpha_{14} \cos \alpha_{23} = (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4)^{-1}$$

откуда

$$h_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}} \left( s + \frac{b_i}{a_i} p_x + \frac{c_i}{a_i} p_y + \frac{d_i}{a_i} p_z \right)$$

Последние три слагаемые можно записать как скалярное произведение векторов  $\bar{\lambda}_i$  и  $\bar{p} = (p_x, p_y, p_z)$ ,

тогда:

$$h_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}} (s + \bar{\lambda}_i \bar{p}) \quad (89)$$

Если теперь повернуть систему координат так, чтобы ось  $z$  совпала с направлением вектора  $\bar{\lambda}_i$ , которое можно задать единичным вектором  $\bar{n}_i$ , то формула (89) примет вид:

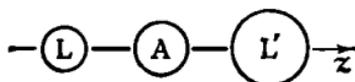
$$h_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}} (s + \lambda_i \bar{p} \bar{n}_i) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_i^2}} (s + \lambda_i p_i)$$

Условие ортогональности ГАО (83) тогда следует записать так:

$$1 + \lambda_i \lambda_j \int p_i p_j dV = 0$$

### Диагональные гибриды

Посмотрим теперь, как изложенная теория «работает» в конкретных случаях, например при описании линейных молекул или линейных фрагментов симметрии  $C_{\infty v}$ :



где А — центральный атом, образующий две неэквивалентные  $\sigma$ -связи с двумя различными лигандами L и L'.

В этом случае можно записать следующие выражения для орбиталей атома А:

$$\begin{aligned}
 h_1 &= (s + \lambda_1 p_1) / \sqrt{1 + \lambda_1^2}, & \text{где } p_1 &= p_z \\
 h_2 &= (s + \lambda_2 p_2) / \sqrt{1 + \lambda_2^2}, & \text{где } p_2 &= -p_1 = -p_z \\
 h_3 &\equiv p_x \quad (\lambda_3 = \infty) & & \text{не участвуют в образовании } \sigma\text{-связей} \\
 h_4 &\equiv p_y \quad (\lambda_4 = \infty) & & 
 \end{aligned}$$

Из условия (88) получаем

$$\cos \alpha_{12} = \cos 180^\circ = -1 = -1/\lambda_1 \lambda_2$$

откуда:

$$\lambda_2 = 1/\lambda_1 \quad (90)$$

Тогда:

$$h_1 = (s + \lambda_1 p_z) / \sqrt{1 + \lambda_1^2}$$

$$h_2 = \left(s + \frac{1}{\lambda_1} p_z\right) / \sqrt{1 + 1/\lambda_1^2} = (\lambda_1 s - p_z) / \sqrt{1 + \lambda_1^2}$$

В случае эквивалентных  $\sigma$ -связей реализуемых ГАО  $h_1$  и  $h_2$  атома А во фрагменте L—A—L симметрии  $D_{\infty h}$  имеет место равенство  $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$ , так что  $\lambda = 1$  — см. (90). Получающиеся две  $sp$ -ГАО, называемые *диагональными*, имеют вид

$$h_1 \equiv di_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_z)$$

$$h_2 \equiv di_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_z)$$

### Тригональные ГАО

В тех плоских молекулах и молекулярных фрагментах, где центральный атом образует три эквивалентные  $\sigma$ -связи, углы между которыми равны  $120^\circ$  ( $AL_3$ , симметрия  $D_{3h}$ ), ГАО могут быть представлены так:

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= (s + \lambda p_1) / \sqrt{1 + \lambda^2} \\ h_2 &= (s + \lambda p_2) / \sqrt{1 + \lambda^2} \\ h_3 &= (s + \lambda p_3) / \sqrt{1 + \lambda^2} \\ h_4 &= p_z (\lambda_4 = \infty) \end{aligned} \right\}$$

Здесь учтено, что в силу эквивалентности связей  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$

— ось  $z$  перпендикулярна плоскости молекулы

Для определения значения  $\lambda$  можно воспользоваться либо условием (88), либо (87а или б). Во всех случаях получаем  $\lambda = \sqrt{2}$ , например:

$$\cos 120^\circ = -1/2 = -1/\lambda^2$$

$$\lambda = \sqrt{2}$$

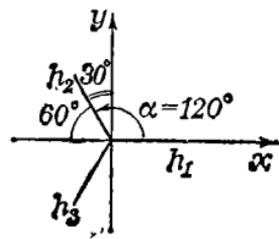
Тогда:

$$h_i = tri_i = (s + \sqrt{2} p_i) / \sqrt{3} \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$h_4 \equiv p_z$$

Эти ГАО нетрудно выразить непосредственно через  $p_x$ - и  $p_y$ -АО, надо только помнить, что  $p$ -функций

преобразуются как векторы:



$$\begin{aligned}
 p_1 &= p_x \\
 p_2 &= -p_x \cos 60^\circ + p_y \cos 30^\circ = -\frac{1}{2} p_x + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \\
 p_3 &= -p_x \cos 60^\circ - p_y \cos 30^\circ = -\frac{1}{2} p_x - \\
 &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y
 \end{aligned}$$

Таким образом, учитывая приведенные выше формулы, окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
 tri_1 &= (s + \sqrt{2} p_1)/\sqrt{3} = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x \\
 tri_2 &= (s + \sqrt{2} p_2)/\sqrt{3} = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \\
 tri_3 &= (s + \sqrt{2} p_3)/\sqrt{3} = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y
 \end{aligned}$$

### И снова СН4I

И, наконец, для четырех эквивалентных тетраэдрических ГАО, рассуждая аналогичным образом, получаем

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda \\
 \cos \alpha &= \cos 109^\circ 28' = -1/3 = -1/\lambda^2
 \end{aligned}$$

откуда

$$\lambda = \sqrt{3}; \quad h_l = \frac{1}{2} (s + \sqrt{3} p_l) \quad (l = 1, 2, 3, 4)$$

или, в соответствии с рис. 35:

$$\begin{aligned}
 p_1 &= p_x \cos \frac{\alpha}{2} + p_y \cos \frac{\alpha}{2} + p_z \cos \frac{\alpha}{2} = (p_x + p_y + p_z)/\sqrt{3} \\
 p_2 &= (p_x - p_y - p_z)/\sqrt{3} \\
 p_3 &= (-p_x + p_y - p_z)/\sqrt{3} \\
 p_4 &= (-p_x - p_y + p_z)/\sqrt{3}
 \end{aligned}$$

то  $sp^3$ -гибридные орбитали можно записать в уже знакомом нам виде: \*

$$h_1 \equiv tr_1 = (s + p_x + p_y + p_z)/2$$

$$h_2 \equiv tr_2 = (s + p_x - p_y - p_z)/2$$

$$h_3 \equiv tr_3 = (s - p_x + p_y - p_z)/2$$

$$h_4 \equiv tr_4 = (s - p_x - p_y + p_z)/2$$

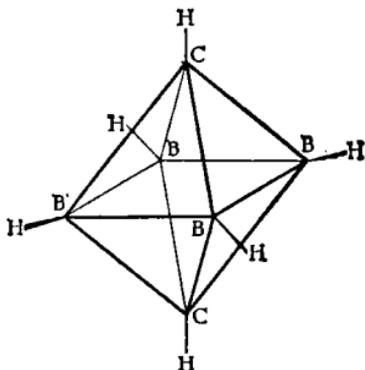
### Пять ГАО углерода!

Выше мы изложили традиционные квантовохимические представления о гибридизации атомных орбиталей на традиционных примерах ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BF}_3$  и т. д.). Однако эти представления, которые по праву можно назвать классическими, в ряде случаев оказываются неприменимыми. Одним из таких случаев является молекула 1,6-дикарба-клозо-гексаборана (рис. 36), где четырех валентных АО углерода недостаточно для построения пяти ортогональных ГАО. Однако при отказе от требования ортогональности, как было показано С. Г. Семеновым, \*\* удастся построить линейно-зависимый набор неортогональных ЛМО, преобразующихся друг в друга при операциях симметрии  $D_{4h}$ . Эти 15 ЛМО (6 двухцентровых, локализованных на связях СН и ВН; 8 трехцентровых, локализованных на связях  $\text{CB}_2$  и одна четырехцентровая, тождественная канонической  $1b_{2g}$ -МО, «охватывающей» атомы бора) с электронными заселенностями  $\approx 2$ , не могут быть переведены унитарным преобразованием в исходные 13 канонических МО (сравни с рассмотренным выше случаем молекулы метана).

Из пяти ГАО углерода одна ориентирована к соседнему атому водорода, а четыре других, эквивалентных ГАО, — в направлении пары соседних атомов бора.

\* Детально вопрос об  $sp^4$ -ГАО рассмотрен в статье: *Bingel W. A., Lüttke W. Hybrid Orbitals and their Applications in Structural Chemistry.* — *Angew. Chem. Intern. Edition in English*, 1981, vol. 20, № 11, p. 899—990.

\*\* Семенов С. Г. Квантовохимическое исследование электронной структуры 1,6-дикарба-клозо-гексаборана в приближении ППДП. — *Журнал структурной химии*, 1981, т. 22, № 5, с. 164—166.



Вообще следует отметить, что в последние 10—15 лет первоначальная концепция гибридизации заметно видоизменилась,\* однако неизменными остались ее взаимосвязь с локализацией молекулярных орбиталей, а тем самым и ее статус теории, связывающей классические и квантовохимические структурные представления.

### АТОМ В МОЛЕКУЛЕ

#### Как сделать матрицу плотности настоящей матрицей?

Одной из важных проблем квантовой теории молекул является проблема математического описания состояния химически связанных атомов. Для ее решения весьма эффективным оказывается применение формализма матрицы плотности, и если молекула рассматривается в рамках метода МО, то приведенные в главе I выражения для матриц плотности необходимо переписать в иной форме, отвечающей идеологии и математическому аппарату этого метода.

Чтобы не отягощать читателя громоздкими математическими формулами, обратимся к сравнительно простому случаю  $N$ -электронной молекулярной системы с замкнутыми оболочками, которую будем рассматривать в однодетерминантном варианте метода МО ЛКАО. Тогда координатная матрица плотности первого порядка (а другие нам в этом разделе не понадобятся) с учетом формул (49), (50) и (69) примет вид:

$$\rho_1(\vec{r}) = N \int \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N) \times \\ \times d\sigma_1 dx_2 \dots dx_N = 2 \sum_{l=1}^{k=N/2} \varphi_l^*(\vec{r}) \varphi_l(\vec{r}) \quad (91)$$

и

$$\int \rho_1(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (92)$$

\* Подробнее см.: Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. М.: Атомиздат, 1980. 160 с.

Множитель «2» в выражении (91) появляется вследствие того, что в нашем случае каждая МО  $\varphi_i(\vec{r})$  заселена двумя электронами. Формула (92) представляет собой условие нормировки матрицы плотности на число электронов в молекуле.

Подставляя (66) в (91), получим:

$$\rho_1(\vec{r}) = 2 \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r})$$

Условие (92) примет тогда следующий вид:

$$\begin{aligned} N &= 2 \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left( 2 \sum_i c_{\nu i} c_{i\mu}^+ \right) S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \text{Sp}(PS) \end{aligned} \quad (93)$$

где  $P_{\nu\mu} = 2 \sum_i c_{\nu i} c_{i\mu}^+$  — матричные элементы квадратной эрмитовой матрицы  $P = 2CC^+ = 2C+C$ .

Математическое пояснение. При выводе формулы (93) необходимо учесть:

1. Определение матрицы  $C^+$  эрмитово сопряженной  $C$ , согласно которому элементы матриц  $C^+$  и  $C$  связаны соотношением:

$$c_{i\mu}^+ = c_{\mu i}^*$$

2. Правило умножения матриц («строка на столбец»): если  $C = AB$ , то

$$C_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$$

3. Следом матрицы  $A$  называют сумму ее диагональных матричных элементов:  $\text{Sp} A = \sum_i A_{ii}$  (обозначение  $\text{Sp}$  происходит от нем.  $\text{Spur}$  — след). Отсюда:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \sum_{\nu} \left( \sum_{\mu} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} \right) = \sum_{\nu} (PS)_{\nu\nu} = \text{Sp}(PS)$$

Что же представляет собой матрица  $P$ ? Нетрудно догадаться, что это бесспиновая матрица плотности первого порядка, но только представленная в неортонормальном (если, конечно,  $S \neq I$ ) базисе атомных орбиталей. Если известны АО, составляющие этот базис, то вся информация о функции  $\rho(\vec{r}|\vec{r}')$  содержится в

матрице  $P$ , определяемой матричными элементами  $P_{\nu\mu}$ :

$$\rho(\vec{r} \parallel \vec{r}') = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}^*(\vec{r}') \quad (94)$$

В таком представлении матрица плотности становится истинной матрицей.

Введем далее так называемую матрицу заселенностей  $R = CC^+$ , связанную с  $P$  простым соотношением:

$$P = 2R \quad (95)$$

Для  $R$  имеет место следующее равенство

$$RSR = R \quad (96)$$

доказать которое мы предлагаем читателю в виде безвредного упражнения. Если атомный базис ортогонален ( $S = I$ ), то:

$$R^2 = R \quad (97)$$

Матрицы, удовлетворяющие такому условию, называются *идемпотентными*.

### Как поделить электронное облако

Для характеристики валентного состояния атома и исследования «анатомии» химической связи нужно научиться распределять электронную плотность молекулы по образующим ее атомам (если уж мы допускаем, что атом хотя бы отчасти сохраняет в молекуле свою индивидуальность). Задача эта, вообще говоря, не простая — она осложняется наличием перекрывания АО в молекуле и только в ортогональном атомном базисе имеет однозначное решение. В этом случае условие (93) принимает вид:

$$\text{Sp } P = N \quad (98)$$

Диагональные элементы матрицы плотности  $P$  ( $P_{\mu\mu}$ ) интерпретируются тогда, как эффективное число электронов, заселяющих  $\mu$ -ую АО или, другими словами, имеют смысл вероятности нахождения электрона в состоянии, заданном атомной орбиталью  $\chi_{\mu}$ .

Выберем теперь из множества элементов  $P_{\mu\mu}$  только те, которые относятся к АО, центрированным на атоме  $A$ . Сумма этих элементов даст величину,

именуемую чистой или нетто-заселенностью атома  $A$  ( $n_A$ )

$$n_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$$

причем, согласно (98):

$$\sum_A n_A = N$$

В случае неортогонального базиса атомную заселенность определяют исходя из условия (93):

$$\begin{aligned} n_A &= \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} R_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \\ &= 2 \sum_{i=1}^{k=N/2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} c_{\nu i} c_{i\mu}^+ S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Кроме того, вводят также понятие о заселенности перекрывания ( $n_{AB}$ ), служащей мерой прочности связи между атомами  $A$  и  $B$ :

$$n_{AB} = n_{BA} = 4 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} R_{\nu\mu} S_{\mu\nu}$$

Таким образом, фактически разбивают число электронов в молекуле на атомные и связевые вклады:

$$\sum_A n_A + \sum_{A \neq B} n_{AB} = N$$

Для нахождения полной (валовой) атомной заселенности ( $N_A$ ) Р. С. Малликен предложил в 1955 г. разбивать заселенность перекрывания поровну между атомами  $A$  и  $B$ :

$$N_A = n_A + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} n_{AB} \quad \left( \sum_A N_A = N \right)$$

Это представляется оправданным только в случае двухатомных гомонуклеарных молекул или фрагментов. Кроме того, анализ заселенностей по Малликену обладает и другими недостатками: орбитальные заселенности могут быть больше 2, величина  $n_{AB}$  может принимать отрицательные значения, интерпрети-

ровать которые, мягко говоря, затруднительно и т. д. Однако несмотря на эти недостатки, маллиkenовский анализ заселенностей очень хорошо прижился в современной квантовой химии.\*

Наряду с атомной заселенностью важной характеристикой атома в молекуле является его заряд или, как еще говорят, формальный заряд  $q_A$ , этот заряд определяется разностью между числом электронов в изолированном нейтральном атоме  $A(n_A^0)$  и его заселенностью в молекуле.

$$q_A = n_A^0 - n_A$$

или, в случае неортогонального базиса:

$$q_A = n_A^0 - N_A$$

### Валентность в методе МО

В последние полтора десятилетия вопрос о молекулярно-орбитальной интерпретации понятия валентности, а также кратности химической связи обсуждался не раз. Были предложены различные определения этих величин, причем все исследователи исходили из математического представления атома  $A$  некоторым набором АО или АСО. Как было отмечено С. Г. Семеновым, «под набором спин-орбиталей, представляющим атом  $A$  в составе молекулы, нецелесообразно понимать спин-орбитали изолированного атома, так как эти спин-орбитали при сближении атомных ядер оказываются, в общем случае, неортогональными и в этом смысле «частично включают друг друга». ...Для математического моделирования химически связанного атома целесообразно использовать... функции ортонормированного базиса».

Ниже мы расскажем об одном из вариантов квантовохимической интерпретации понятия валентности в рамках метода МО ЛКАО. С целью упрощения математического формализма мы, как и ранее, ограничимся молекулярными системами с замкнутыми электронными оболочками ( $N$  электронов на  $N/2$  МО),

---

\* С альтернативными процедурами читатель сможет познакомиться в книге: И. С. Дмитриев, С. Г. Семенов. Квантовая химия, ее прошлое и настоящее. М.: Атомиздат, 1980, с. 131—140.

которые будут рассматриваться в однодетерминантном приближении. Тогда, согласно определению (93), можно записать:

$$P_{\nu\mu} = 2 \sum_I c_{\nu I} c_{I\mu}^\dagger = 2 \sum_I c_{\nu I} c_{\mu I}^*$$

В частности, для диагональных матричных элементов получаем:

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_I c_{\mu I} c_{I\mu}^\dagger = 2 \sum_I c_{\mu I} c_{\mu I}^* = 2 \sum_I |c_{\mu I}|^2 \equiv n_\mu$$

где  $n_\mu$  — заселенность  $\mu$ -й АО.

Если АО и коэффициенты при них в (66) вещественны, что мы и будем предполагать в дальнейшем, то:

$$P_{\nu\mu} = 2 \sum_I c_{\nu I} c_{\mu I} \quad (99a)$$

и

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_I c_{\mu I}^2 = n_\mu \quad (99b)$$

Валентность атома можно тогда определить так:

$$V_A = \sum_{B \neq A} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 = \sum_{B \neq A} \left( \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 \right) = \sum_{B \neq A} K_{AB} \quad (100a)$$

где  $K_{AB}$  — кратность связи между атомами  $A$  и  $B$ .

Изменяя порядок суммирования в формуле (100a), получим:

$$V_A = \sum_{\mu \in A} \left( \sum_{B \neq A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 \right) = \sum_{\mu \in A} v_\mu^A \quad (100b)$$

где  $v_\mu^A$  — величина, которую можно назвать валентностью  $\mu$ -й АО атома  $A$ .

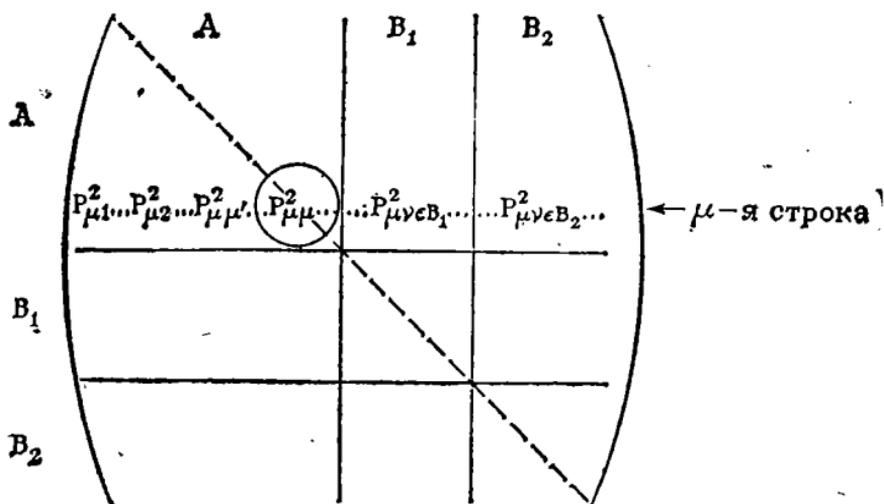
Кроме того, имеют место два тождества:

$$\sum_{B \neq A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 = \sum_{\nu \neq \mu \neq \mu'} P_{\mu\nu}^2 \quad (101)$$

и

$$\sum_{\nu \neq \mu' \neq \mu} P_{\mu\nu}^2 + \sum_{\mu \neq \mu'} P_{\mu\mu'} = \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu}^2 \quad (102)$$

В справедливости этих тождеств легко убедиться, если рассмотреть структуру матрицы  $P^2$ :



Первое тождество — это две записи одной и той же величины: суммы недиагональных матричных элементов  $\mu$ -й строки, относящихся к блокам всех атомов, за исключением блока атома  $A$ . Второе тождество представляет собой сумму недиагональных элементов  $\mu$ -й строки  $\left(\sum_{\nu \neq \mu} P^2_{\mu\nu}\right)$ , которую можно получить, просуммировав сначала недиагональные элементы блока атома  $A$   $\left(\sum_{\mu' \neq \mu} P^2_{\mu\mu'}\right)$ , а затем — элементы остальных блоков  $\left(\sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\mu' \neq \mu'} P^2_{\mu\nu}\right)$ . Тогда, используя формулы (100б), (101) и (102), приходим к следующему выражению для валентности атома  $A$ :

$$V_A = \sum_{\mu \in A} \left( \sum_{\nu \neq \mu} P^2_{\mu\nu} - \sum_{\mu' \neq \mu} P^2_{\mu\mu'} \right) \quad (103)$$

Принимая во внимание определение (99а), преобразуем первое слагаемое из уравнения (103):

$$\begin{aligned} \sum_{\nu \neq \mu} P^2_{\mu\nu} &= \sum_{\nu} P^2_{\mu\nu} - P^2_{\mu\mu} = \sum_{\nu} P^2_{\mu\nu} - n_{\mu}^2 = \\ &= 4 \sum_{\nu} \sum_t \sum_l c_{\mu t} c_{\nu t} c_{\mu l} c_{\nu l} - n_{\mu}^2 = 4 \sum_t \sum_l c_{\mu t} c_{\mu l} \times \\ &\times \left( \sum_{\nu} c_{\nu t} c_{\nu l} \right) - n_{\mu}^2 = 4 \sum_t \sum_l c_{\mu t} c_{\mu l} \delta_{tl} - n_{\mu}^2 = \\ &= 4 \sum_t c_{\mu t}^2 - n_{\mu}^2 = 2 \left( 2 \sum_t c_{\mu t}^2 \right) - n_{\mu}^2 = 2n_{\mu} - n_{\mu}^2 \quad (104) \end{aligned}$$

Пояснение. При выводе формулы (104) мы воспользовались ортонормированностью МО и АО:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i \varphi_j dV &= \int \left( \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \right) \left( \sum_{\nu} c_{\nu j} \chi_{\nu} \right) dV = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dV = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} \delta_{\mu\nu} = \\ &= \sum_{\nu} c_{\nu i} c_{\nu j} = \delta_{ij} \end{aligned}$$

Далее, посредством ортогонального преобразования (гибридизации) можно перейти к новому базису, в котором недиагональные элементы матрицы плотности, включающие различные орбитали атома  $A$ , обратятся в нуль (такой базис называют иногда базисом натуральных гибридных орбиталей Мак-Вини). Тогда вторая сумма в формуле (103) обратится в нуль и формула упростится:

$$V_A = \sum_{\mu \in A} (2n_{\mu'} - n_{\mu'}^2)$$

(штрих указывает на изменение базиса).

В общем случае валентность атома выражается более сложной формулой, которую, однако, мы здесь приводить не будем.\*

\* \* \*

Наш рассказ подошел к концу. Разумеется, в него не вошло многое из того, что составляет предмет размышлений и поисков современного химика, специализирующегося в интересной и трудной области теории строения молекул. Тем, кого увлекло знакомство с основами квантовой химии, мы рекомендуем книги Р. Мак-Вини и Б. Сатклифа (Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972, 380 с.) и Л. Цюликке (Квантовая химия. Основы и общие методы. М.: Мир, 1976, 512 с.).

\* Молекулярно-орбитальная концепция валентности детально и в наиболее полном виде рассмотрена в цитированной выше книге И. С. Дмитриева и С. Г. Семенова.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## 1. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Скорость света в вакууме	$c = 2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Заряд электрона	$e = -4,80298 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ = $= -1,60210 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	$m_e = 9,10908 \cdot 10^{-28}$ г
Постоянная Планка	$h = 6,62559 \cdot 10^{-27}$ эрг·с $\hbar = 1,054494 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>

## 2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ЭНЕРГИИ

Единицы	Дж	эрг	ат. ед. (Хартри)	эВ*	ккал/моль
Дж	1	$10^7$	$2,29388 \cdot 10^{17}$	$6,24181 \cdot 10^{18}$	$1,43942 \cdot 10^{20}$
эрг	$10^{-7}$	1	$2,29388 \cdot 10^{10}$	$6,24181 \cdot 10^{11}$	$1,43942 \cdot 10^{11}$
ат. ед. (Хартри)	$4,35942 \cdot 10^{-18}$	$4,35942 \cdot 10^{-11}$	1	27,2107	$6,27506 \cdot 10^2$
эВ	$1,60210 \cdot 10^{-19}$	$1,60210 \cdot 10^{-12}$	$3,67502 \cdot 10^{-2}$	1	23,061
ккал/моль	$6,94724 \cdot 10^{-21}$	$6,94724 \cdot 10^{-14}$	$1,59161 \cdot 10^{-3}$	$4,33633 \cdot 10^{-2}$	1

\* Для практических расчетов могут быть полезны также следующие соотношения: 1 ат. ед. = 2625,47 кДж/моль и 1 эВ = 96,4868 кДж/моль.

## 3. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ АТОМА ВОДОРОДА ДЛЯ $n=1,2$

$\Psi_{nl}(r, \theta, \varphi)$	$R_{nl}(r)$	$\Theta_{lm}(\theta)$	$\Phi_m(\varphi)$
1s	$2e^{-r}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2\pi}$
2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1-r/2)e^{-r/2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2\pi}$
2p <sub>0</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{3/2} \cdot \cos \theta$	$1/\sqrt{2\pi}$
2p <sub>±1</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\pm \sqrt{3/4} \cdot \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm i\varphi}$